

- [7] A. M. LYON & W. BERGMANN, *J. org. Chemistry* 7, 428 (1942); W. BERGMANN & E. M. LOW, *ibid.* 12, 67 (1947).
- [8] M. J. THOMPSON, W. E. ROBBINS & G. L. BAKER, *Steroids* 2, 505 (1963); I. NISHIOKA, N. IKEKAWA, A. YAGI, T. KAWASAKI & T. TSUKAMOTO, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* 13, 379 (1965).
- [9] R. HÜTTEL & H. BEHRINGER, *Z. physiol. Chem.* 245, 175 (1937); vgl. auch S. OHNO & T. OHMOTO, *Yakugaku Zasshi* 81, 1341 (1961); *Chem. Abstr.* 56, 7391i (1962).
- [10] K. MEYER, *Pharmaceut. Acta Helv.* 24, 222 (1949).
- [11] K. SAKURAI, E. YOSHII & K. KUBO, *Yakugaku Zasshi* 84, 1166 (1964); *Chem. Abstr.* 62, 10293 (1965).
- [12] S. K. PAVANARAM, P. HOFER, H. LINDE & K. MEYER, *Helv.* 46, 1377 (1963).
- [13] K. WERNER, *Wissensch. Z. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Mathem.-Naturw. Reihe* 13, 453 (1964).
- [14] K. TSUDA, S. AKAGI & Y. KISHIDA, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* 6, 101 (1958).
- [15] D. F. JOHNSON, R. D. BENNET & E. HEFTMANN, *Science* 140, 198 (1963).
- [16] M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER, R. TÜMLER & K. SCHREIBER, *Experientia* 19, 178 (1963).
- [17] M. J. THOMPSON, W. E. ROBBINS & G. L. BAKER, *Steroids* 2, 505 (1963).
- [18] J. W. ROWE, *Phytochemistry* 4, 1 (1965).
- [19] B. A. KNIGHTS, *Phytochemistry* 4, 857 (1965).
- [20] M. D. SIPERSTEIN, A. W. MURRAY & E. TITUS, *Arch. Biochemistry Biophysics* 67, 154 (1957).
- [21] J. VON EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* 47, 711 (1964), daselbst frühere Lit.; E. LEETE *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3475, 3479 (1965).
- [22] J. H. RICHARDS & J. B. HENDRICKSON, «The Biosynthesis of Steroids, Terpenes, and Acetogenins», S. 9ff., 341 ff., W. J. Benjamin, Inc., New York und Amsterdam 1964.

141. Organische Phosphorverbindungen XXV

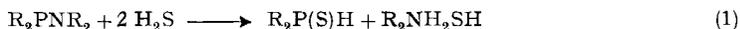
Darstellung und Eigenschaften von sekundären und tertiären Phosphinsulfiden [1]

von Ludwig Maier

(10. III. 66)

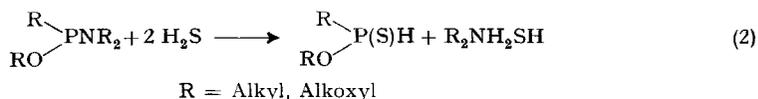
Sekundäre Phosphinsulfide sind zum ersten Mal von PETERS [2] durch Anlagerung von Schwefel an sekundäre Phosphine dargestellt worden. Inzwischen sind noch einige weitere Methoden bekannt geworden, über die wir kürzlich zusammenfassend referierten [3]. Im folgenden wird nun über zwei neue Methoden zur Darstellung von sek. Phosphinsulfiden berichtet; ausserdem wird auch deren Anlagerung an aktivierte und nicht aktivierte Olefine sowie deren Kondensation mit N-Hydroxymethyldialkylaminen beschrieben. Beide Methoden eignen sich vorzüglich zur Darstellung von unsymmetrischen tert. Phosphinsulfiden.

A. *Darstellung von sek. Phosphinsulfiden aus Aminophosphinen und Schwefelwasserstoff.* Dialkylamino-dialkyl- und -diarylphosphine, die heute sehr leicht zugänglich sind ([4] und darin ref. Lit.) reagieren in siedender benzolischer Lösung schnell und fast quantitativ mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von sek. Phosphinsulfiden (Gl. 1).

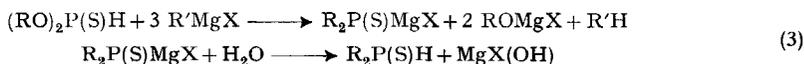


Bei Vorliegen von Dimethyl- und Diäthylaminogruppen sublimiert das Dialkylammoniumhydrogensulfid in den Kühler, so dass die sek. Phosphinsulfide nach Ab-

dampfen des Benzols direkt rein und in hoher Ausbeute erhalten werden. Bei Verwendung von höher siedenden Dialkylaminen kann das Hydrogensulfid aus der benzolischen Lösung mit Wasser herausgewaschen werden. Der Ersatz einer Aminogruppe durch eine HS-Gruppe in 3wertigen Phosphorverbindungen durch Reaktion mit H_2S wurde zum ersten Mal von PETROV und Mitarb. [5] zur Darstellung von Thiophosphiten und Thiophosphoniten (Gl. 2) benützt:



B. Darstellung von sek. Phosphinsulfiden aus Thiophosphiten und metallorganischen Verbindungen. Obwohl zur Darstellung von sek. Phosphinoxiden die Umsetzung von Phosphiten mit metallorganischen Verbindungen die bei weitem gebräuchlichste Methode ist [6], ist die analoge Reaktion von Thiophosphiten bisher noch nicht zur Darstellung von sek. Phosphinsulfiden benützt worden. Zwar beschrieben KABACHNIK und Mitarb. [7] die Umsetzung von Thiophosphiten mit GRIGNARD-Verbindungen, sie setzten jedoch dem Reaktionsgemisch vor der Hydrolyse Schwefel zu, da sie auf diese Weise Dialkyldithiophosphinsäuren darstellen wollten. Erstaunlicherweise erhielten sie neben $R_2P(S)SH$ auch Tetraalkylbiphosphindisulfide. Der Bildungsmechanismus letzterer Produkte ist nicht bekannt. Wir fanden, dass man bei der Umsetzung von Thiophosphiten mit GRIGNARD-Verbindungen in ätherischer Lösung sek. Phosphinsulfide nach Gl. 3 erhält. Die Ausbeute an sek. Phosphinsulfiden ist allerdings wesent-



lich höher, wenn man statt der GRIGNARD-Verbindung lithiumorganische Verbindungen verwendet; es wurde so Diphenylphosphinsulfid in 92-proz. Ausbeute erhalten. Die physikalischen Daten der dargestellten sek. Phosphinsulfide sind in Tabelle 1 angegeben.

Wie bereits mitgeteilt [2, 3], besitzen die sek. Phosphinsulfide die Thiono- ($R_2P(S)H$) und nicht die Thiolstruktur (R_2PSH). So geben sie im IR.-Spektrum eine charakteristische P-H-Absorption bei $2330 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Im ^{31}P -NMR.-Spektrum zeigen sie ein Dublett mit gleicher Intensität und einer Koppl.-Konst. von $J_{\text{P-H}} = 427$ bis 456 cps . Im Gegensatz zu einer früheren Mitteilung [2] fanden wir jedoch, dass das Zentrum des Dubletts stark von den Substituenten am Phosphor abhängt und nicht immer bei -22 ppm auftritt. Bei den von uns vermessenen Spektren variiert das Zentrum des Dubletts von $-5,0$ bis $-31,0 \text{ ppm}$ (s. Tab. 1).

C. Addition von sek. Phosphinsulfiden an Olefine. In der Abhandlung über die Chemie der sek. Phosphinsulfide von PETERS [2] wird neben anderen Reaktionen auch die basenkatalysierte nucleophile Addition von sek. Phosphinsulfiden an Carbonylverbindungen beschrieben. Versuche, sek. Phosphinsulfide unter basischen Bedingungen an Isocyanate und aktivierte Olefine anzulagern – eine Reaktion, die mit sek. Phosphinoxiden ohne weiteres möglich ist [6, 8] – schlugen dagegen fehl. Die Pro-

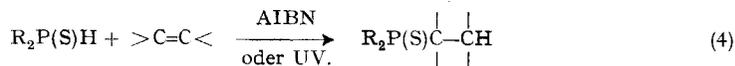


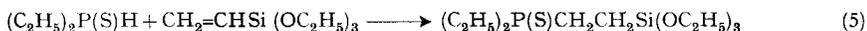
Tabelle 1. *Physikalische Eigenschaften der dargestellten sek. und tert. Phosphinsulfide und -oxide*

Type	R	R'	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	n_D^{20}	Ausbeute %	³¹ P-chem. Versch. in ppm (85-proz. H ₃ PO ₄ als Ref.)	Koppl.-Konst. in cps	
RRP(S)H	CH ₃	CH ₃	48-50/0,4		1,5570	93,6	- 14,4 und + 4,4	J _{P-H} 456	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅						J _{P-CH} 14,4	
	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	51-55/0,3	62,5-63,5	1,5350	91,4	- 40 und - 22	J _{P-H} 437	
	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	125-140/1,5			80	- 22,2 und - 4,6 (Benzol)	J _{P-H} 427	
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		98-99,5		24,4			
	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ O	120-127/0,2		1,5732	53,8	- 28,7 und - 10,4 (Benzol)	J _{P-H} 444	
R ₂ R'PS	CH ₃	<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	186-190/0,2	55-56		100	- 34,1 (Benzol)		
	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	155-160/0,2		1,4971	95,2	- 51,6 (Subst.)		
	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	126-130/0,2		1,5028	83,2	- 52,6 (Subst.)		
	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	150-160/0,2		1,4882	88,6	- 44,2 (Subst.)		
	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CN		119-124		100	- 34,7 (Aceton)		
	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH		105-107		87,3	- 42,4 (Aceton)		
	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃		53-54		60	- 41,5 (Benzol)		
	C ₆ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁		180-185		77,2	- 48,6 (Benzol)		
	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	218-220/0,2	42-43		83	- 41,5 (Benzol)		
	R ₂ R'PO	CH ₃	<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉		84-86		100	- 37,2 (Benzol)	
		C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	170-172/0,2	47-49		86,3	- 56,1 (CH ₃ OH)	

Tabelle 2. Absorptionsbanden der dargestellten *tert.* Phosphinsulfide im Infrarot-Spektrum [in cm^{-1}].

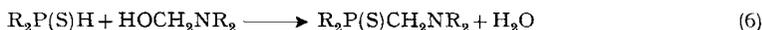
VII (Subst.)	VIII (Subst.)	IX (Subst.)	X (Subst.)	XI (KBr)	XII (Subst.)	XIII (KBr)	XIV (KBr)	XV (Subst.)	XVI (KBr)
2940 <i>ssf</i> (breit)	2940 <i>ssf</i>	2970 <i>st</i>	2960 <i>st</i>	3060 <i>m</i>	3400 <i>st</i> (breit OH)	3045 <i>m</i>	3045 <i>m</i>	3055 <i>m</i>	3040 <i>s</i>
2858 <i>ssf</i>	2858 <i>st</i>	2940 <i>ssf</i>	2920 <i>ssf</i>	2915 <i>s</i>	3065 <i>m</i>	2940 <i>st</i>	2920 <i>st</i>	2925 <i>ssf</i>	2560 <i>m</i>
1465 <i>st</i>	1465 <i>st</i>	2880 <i>st</i>	2857 <i>st</i>	2250 <i>s</i> (C \equiv N)	2940 <i>m</i>	2905 <i>st</i>	2840 <i>m</i>	2850 <i>st</i>	2920 <i>s</i>
					2880 <i>m</i>	2830 <i>m</i>	1585 <i>s</i>	1588 <i>s</i>	2820 <i>s</i>
					1590 <i>s</i>	1582 <i>s</i>	1570 <i>s</i>	1572 <i>s</i>	1480 <i>m</i>
					1485 <i>m</i>	1570 <i>s</i>	1480 <i>st</i>	1483 <i>m</i>	1440 <i>st</i>
		2320 <i>s</i> (P-H) Verunreinigung Ausgangs- material	1470 <i>st</i>	1590 <i>s</i>	1442 <i>st</i>	1480 <i>st</i>	1460 <i>m</i>	1472 <i>st</i>	1415 <i>s</i>
1413 <i>m</i>	1413 <i>m</i>	1465 <i>st</i>	1406 <i>m</i>	1441 <i>st</i>	1440 <i>m</i>	1465 <i>m</i>	1448 <i>m</i>	1460 <i>m</i>	1383 <i>m</i>
		1412 <i>m</i>		1333 <i>s</i>	1410 <i>m</i>				
1380 <i>m</i>	1380 <i>m</i>	1381 <i>m</i>	1384 <i>m</i>	1310 <i>m</i>	1335 <i>m</i>	1457 <i>m</i>	1436 <i>st</i>	1440 <i>st</i>	1375 <i>m</i>
1300 <i>s</i>		1357 <i>s</i>	1368 <i>m</i>	1215 <i>m</i>	1314 <i>m</i>	1436 <i>ssf</i>	1391 <i>s</i>	1415 <i>s</i>	1303 <i>m</i>
1265 <i>s</i>	1265 <i>s</i>	1305 <i>s</i>	1341 <i>s</i>	1185 <i>m</i>	1280 <i>s</i>	1403 <i>m</i>	1344 <i>s</i>	1390 <i>s</i>	1267 <i>s</i>
		1270 <i>s</i>	1240 <i>s</i>	1160 <i>m</i>	1260 <i>s</i>	1374 <i>m</i>	1330 <i>s</i>	1380 <i>s</i>	1235 <i>s</i>
1242 <i>s</i>	1242 <i>s</i>	1240 <i>s</i>	1215 <i>ss</i>	1134 <i>m</i>	1185 <i>m</i>	1330 <i>s</i>	1320 <i>m</i>	1345 <i>s</i>	1200 <i>s</i>
		1207 <i>m</i>	1167 <i>m</i>	1107 <i>st</i>	1160 <i>m</i>	1325 <i>s</i>	1305 <i>m</i>	1323 <i>s</i>	1180 <i>s</i>
1120 <i>s</i>	1120 <i>ss</i>	1185 <i>st</i>	1110 <i>m</i>	1071 <i>s</i>	1106 <i>st</i>	1307 <i>m</i>	1276 <i>s</i>	1310 <i>s</i>	1135 <i>s</i>
		1120 <i>m</i>	1070 <i>m</i>	1030 <i>s</i>	1065 <i>st</i> (breit)	1290 <i>s</i>	1187 <i>m</i>	1185 <i>m</i>	1100 <i>st</i>
1045 <i>st</i>	1045 <i>st</i>	1045 <i>st</i>	845 <i>m</i>	1000 <i>m</i>	1030 <i>st</i>	1262 <i>s</i>	1176 <i>m</i>	1155 <i>m</i>	1060 <i>m</i>
		950 <i>s</i>	812 <i>st</i>	935 <i>st</i> (breit)	925 <i>s</i>	1236 <i>s</i>	1155 <i>m</i>	1100 <i>ssf</i>	1000 <i>s</i>

dukte konnten nicht charakterisiert werden. Wir fanden, dass sich sek. Phosphinsulfide in Gegenwart von Radikalinitiatoren sehr leicht an Olefine anlagern und dabei in hohen Ausbeuten tertiäre Phosphinsulfide liefern (Gl. 4). Als Radikalinitiatoren verwendeten wir α,α -Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und für die aktivierten Olefine, die sich sehr leicht polymerisieren, UV.-Licht. Die Anlagerung von Diäthylphosphinsulfid an Triäthoxy-vinyl-silan in Gegenwart von Radikalinitiatoren (Gl. 5) wurde bereits beschrieben [9].



Die physikalischen Daten der von uns auf diese Weise dargestellten tertiären Phosphinsulfide sind in Tabelle 1 und die IR.-Spektren in Tabelle 2 angegeben. Einige dieser Phosphinsulfide zeigen fungizide, herbizide und insektizide Aktivität. Darüber soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

D. *Reaktion von sek. Phosphinsulfiden mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen.* Phosphine [10], Phosphite [11], Thiophosphite [5] und sekundäre Phosphinoxide [8] kondensieren sich sehr leicht mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen unter Bildung einer P-C-Bindung. In gleicher Weise reagieren auch sek. Phosphinsulfide unter Bildung tertiärer Phosphinsulfide in ausgezeichneten Ausbeuten (Gl. 6).



So gab Diphenylphosphinsulfid mit konzentrierter wässriger Diäthylaminomethanol-Lösung (aus Diäthylamin und Formalin hergestellt) Diäthylaminomethyl-diphenylphosphinsulfid in 92-proz. Ausbeute. Andere auf gleiche Weise erhaltene dialkylaminomethylsubstituierte Phosphinsulfide sind in Tabelle 3 angegeben. Die Absorptionsfrequenzen der dialkylaminosubstituierten tert. Phosphinsulfide sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3. *Physikalische Eigenschaften der dargestellten Dialkylaminomethyl-dialkylphosphinsulfide und -diarylphosphinsulfide*

S R'R''NCH ₂ PR ₂						
R	R'	R''	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	Rein- Ausbeute in %	³¹ P-chem. Versch. in ppm
<i>i</i> -C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₅ -		140/0,01			-47,4 (CHCl ₃)
C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -			97-98	90	-35,3 (CHCl ₃)
C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -			82	57	-36,1 (CHCl ₃)
C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₅ -			75-76	70	-34,6 (CHCl ₃)
C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	100-105/0,01		69	-51,4
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	150-160/0,001		65	-52,2
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		50-52	91,2	-34,4 (Benzol)

E. *Oxydation von tertiären Phosphinsulfiden zu den entsprechenden Oxiden.* Die Oxydation von tert. Phosphinsulfiden zu den entsprechenden Oxiden kann leicht mit Oxydationsmitteln wie HNO₃, Brom, KMnO₄ und SOCl₂ [3] erreicht werden. Wir

verwendeten hierfür 30-proz. H_2O_2 in acetonischer Lösung und erhielten hierbei fast quantitativ die tert. Phosphinoxide.

Ich danke den Herren DONALD J. BAUER für die ^{31}P NMR.-Daten und H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren.

Experimenteller Teil¹⁾

(mitbearbeitet von A. KREBS und A. MARXER)

A. Darstellung von sek. Phosphinsulfiden aus Aminophosphinen und H_2S . –

1. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ (I): In eine Lösung von 8,8 g (0,084 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ [4] in 50 ml Benzol leitet man während 1 Std. unter Rückflusskochen H_2S ein. Dabei scheiden sich im Kühler farblose Kristalle von Dimethylammonium-hydrogenosulfid ab. Fraktionierte Destillation der benzolischen Lösung gibt 7,3 g (93,6%) I vom Sdp. 48–50°/0,4 Torr, $n_D^{20} = 1,5570$ (Lit. [3]: Sdp. 50°/0,5 Torr). ^{31}P -chem. Versch. (in Substanz)²⁾ – 14,4 und + 4,4 ppm (Intensität 1–1, Koppl.-Konst. $J_{\text{P-H}}$ 456 cps; $J_{\text{P-C-H}}$ 14,4 ± 0,1 cps). – IR. (in Subst., 0,015 mm Dicke): Banden bei 2985 m, 2910 m, 2800 ss, 2350 st (P–H), 2155 ss, 2035 s, 1418 st (breit), 1320 m, 1290 st (1295 sh), 1230 ss, 1180 s, 1010 sst (breit), 950 st (breit), 882 m, 857 st, 830 m, 750 st, 735 sst (breit) [cm^{-1}].

$\text{C}_2\text{H}_7\text{SP}$ (94,12) Ber. C 25,52 H 7,50% Gef. C 25,61 H 7,03%

2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ (II): Aus 26,6 g (0,2 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ [4] in 100 ml Benzol und H_2S wie bei I. Fraktionierte Destillation gibt 22,3 g (91,4%) II vom Sdp. 51–55°/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,5350$ (Lit. [3]: Sdp. 69°/0,5 Torr). ^{31}P -chem. Versch. (in Substanz) – 40,0 und – 22,0 ppm (Intensität 1–1, Koppl. Konst. $J_{\text{P-H}}$ 437 cps). – IR. (in Subst., 0,015 mm Dicke): Banden bei 2980 st, 2945 st, 2905 m, 2880 m, 2320 st (P–H), 1460 st, 1410 m, 1382 m, 1244 m, 1050 sst (breit), 1010 s, 985 s, 900 sst (breit), 879 st, 765 st, 750 st, 735 sst, 717 st, 688 st [cm^{-1}].

3. $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ (III): Aus 18,9 g (0,1 Mol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ [4] in 50 ml Benzol und H_2S wie bei I. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man 17 g (95,5%) rohes III, das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40°) 14,2 g (80%) reines III vom Smp. 62,5–63,5° gibt (Lit. [2]: Smp. 61–62°). ^{31}P -chem. Versch. (im Benzol) – 22,2 und – 4,6 ppm (Intensität 1–1, Koppl. Konst. $J_{\text{P-H}}$ 427 cps). – IR. (in KBr): Banden bei 2975 sst, 2950 st, 2875 m, 2340 m (P–H), 1421 st, 1407 m, 1389 m, 1370 m, 1340 s, 1245 s, 1218 m, 1167 m, 1115 m, 1105 m, 1090 sst, 960 st, 937 sst, 925 st, 835 m, 785 sst (790 sh), 762 m, 726, 705 s, 690 s, 668 s [cm^{-1}].

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{SP}$ (178,27) Ber. C 53,90 H 10,74% Gef. C 52,61 H 10,27%

4. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ (IV): Aus 22,9 g (0,1 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ [13] in 125 ml Benzol und H_2S wie bei I. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man 21,8 g (100%) rohes IV vom Smp. 96–100°, das nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril 18,2 g (83,5%) reines IV vom Smp. 98–99,5° gibt (Lit. [2]: Smp. 95–97°). ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol) – 28,7 und – 10,4 ppm (Intensität 1–1, Koppl. Konst. $J_{\text{P-H}}$ 444 cps). – IR. (in KBr): Banden bei 3050 s, 2340 s (P–H), 1585 s, 1575 s, 1485 m, 1440 st, 1337 m, 1312 m, 1185 s, 1168 s, 1160 s, 1110 st, 1070 s, 1028 s, 1000 s, 930 st, 915 st, 903 st, 882 sst, 855 m, 751 st, 740 sst, 711 sst, 689 sst, 635 st (P=S) [cm^{-1}]. In CHCl_3 -Lösung erscheint die P–H-Bande bei 2320 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{SP}$ (218,25) Ber. C 66,03 H 5,08 S 14,69% Gef. C 66,03 H 4,82 S 14,98%

5. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{S})\text{H}$ (V): Aus 19,7 g (0,1 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{P}$ [4] in 50 ml Benzol und H_2S wie bei I. Fraktionierte Destillation gibt 10 g (53,8%) V vom Sdp. 120–127°/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5732$ und 5,4 g Rückstand. ^{31}P -chem. Versch. (in Subst.) – 76,5 und – 54,1 ppm (Intensität 1–1, Koppl. Konst. $J_{\text{P-H}}$ = 544 cps). – IR. (in Subst., 0,015 mm Dicke): Banden bei 3070 m, 3000 st, 2945 m, 2910 m, 2340 m (P–H), 1593 m, 1485 m, 1444 st, 1393 m, 1312 s, 1288 ss, 1235 m, 1180 s, 1160 m, 1118 st, 1060 s', 1035 sst, 985 sst, 790 st, 772 st, 745 sst, 721 sst, 690 sst, 645 sst.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OSP}$ (186,21) Ber. C 51,60 H 5,96 S 17,22% Gef. C 51,43 H 5,86 S 17,13%

B. Darstellung von sek. Phosphinsulfiden aus Thiophosphiten und metallorganischen Verbindungen. – 1. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ (IV): Zu 21 g (0,25 Mol) Phenyllithium in 150 ml Äther – hergestellt aus 3,5 g Lithium und 40 g Brombenzol in Äther – tropft man 12,3 g (0,08 Mol)

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, ausgeführt.

²⁾ Alle ^{31}P NMR.-Spektren wurden bei einer Frequenz von 24,288 MHz aufgenommen.

(EtO)₂P(S)H, gelöst in 20 ml Et₂O. Es setzt exotherme Reaktion ein. Nach 1/2stdg. Rückfluss wird mit 10-proz. HCl hydrolysiert, die Ätherschicht abgetrennt, der Wassereextrakt noch 2mal mit je 100 ml Benzol extrahiert und die organischen Extrakte vereinigt. Diese werden mit Na₂SO₄ getrocknet, dann werden die Lösungsmittel abdestilliert: Rückstand 16 g (92%) IV vom Smp. 95–100°; nach Umkristallisieren aus Acetonitril Smp. 96–98° (Lit. [2]: Smp. 95–97°). – Das IR-Spektrum ist identisch mit demjenigen von A IV.

C₁₂H₁₁SP (218,25) Ber. S 14,69% Gef. S 14,98, 15,02%

Verwendet man statt Phenyllithium Phenylmagnesiumbromid, so erhält man nach dem Abdampfen der Lösungsmittel ein Öl, aus dem sich erst nach einem Monat Stehen bei Zimmer-temperatur langsam Kristalle von IV abscheiden, die roh bei 93–96° schmelzen. Das IR-Spektrum ist identisch mit demjenigen von A IV. Ausbeute etwa 30%.

2. (n-C₄H₉)₂P(S)H (VI): Aus 19,2 g (0,3 Mol) Butyllithium in 50 ml Hexan und 15,4 g (0,1 Mol) (EtO)₂P(S)H wie bei B IV. Fraktionierte Destillation der organischen Phase gibt neben 4,7 g Vorlauf, Sdp. 48–70°/1,5 Torr, auch 4,2 g (24,4%) VI vom Sdp. 125–140°/1,5 Torr (Lit. [2]: Sdp. 122–125°/1,5 Torr). – IR. (in Subst., 0,015 mm Dicke): Banden bei 2970 st, 2950 sst, 2878 st, 2320 m, (P–H) 1470 st, 1410 m, 1383 m, 1342 s, 1308 s, 1280 s, 1220 m, 1167 m, 1095 m, 1075 s, 1052 s, 1005 s, 970 m, 950 m, 905 m (breit), 795 st, 735 st, 670 s.

C. Addition von sek. Phosphinsulfiden an Olefine. – 1. (CH₃)₂(n-C₁₄H₂₉)P=S (VII): Eine Mischung aus 3,3 g (0,035 Mol) I, 7,2 g (0,036 Mol) 1-Tetradecen und 0,3 g AIBN³⁾ wird auf 75° erwärmt, bis das Gemisch homogen wird. Dann wird die Temperatur 4 Std. bei 85° gehalten. Anschliessende fraktionierte Destillation gibt 10,2 g (100%) VII vom Sdp. 186–190°/0,2 Torr und Smp. 55–56°. ³¹P-chem. Versch. (in Benzol) – 34,1 ppm.

C₁₆H₃₅SP (290,48) Ber. C 66,15 H 12,15 S 11,04% Gef. C 66,45 H 11,70 S 11,64%

2. (C₆H₅)₂(n-C₁₂H₂₅)P=S (VIII): Aus 8 g (0,065 Mol) II, 11,2 g (0,066 Mol) 1-Dodecen und 0,3 g AIBN wie bei VII. Fraktionierte Destillation gibt 18,0 g (95,2%) schwach gelbliches VIII vom Sdp. 155–160°/0,2 Torr, n_D²⁰ = 1,4971. ³¹P-chem. Versch. (in Subst.) – 51,6 ppm.

C₁₆H₃₅SP (290,48) Ber. S 11,04 Gef. S 11,65%

3. (C₆H₅)₂(n-C₈H₁₇)P=S (IX): Aus 12,2 g (0,1 Mol) II, 12,2 g (0,11 Mol) 1-Octen und 0,3 g AIBN wie bei VII. Bei der fraktionierten Destillation erhält man neben 2 g Verlauf, Sdp. 56–58°/0,2 Torr auch 19,7 g (83,2%) IX vom Sdp. 126–130°/0,2 Torr, n_D²⁰ = 1,5028. ³¹P-chem. Versch. (in Subst.) – 52,6 ppm.

C₁₂H₂₇SP (234,38) Ber. S 13,68% Gef. S 14,12%

4. (i-C₄H₉)₂(n-C₁₂H₂₅)P=S (X): Aus 1,8 g (0,01 Mol) III, 1,8 g (0,01 Mol) 1-Dodecen und 0,1 g AIBN wie bei VII. Destillation gibt 3,1 g (88,6%) X vom Sdp. 150–160°/0,2 Torr, eine farblose Flüssigkeit, n_D²⁰ = 1,4882. ³¹P-chem. Versch. (in Subst.) – 44,2 ppm.

C₂₀H₄₃SP (346,6) Ber. C 69,31 H 12,51 S 9,25% Gef. C 69,74 H 11,70 S 9,71%

5. (C₆H₅)₂(NCCH₂CH₂)P=S (XI): 4 g (0,0183 Mol) IV und 1 g (0,0189 Mol) Acrylnitril werden unter Rühren 6 Std. mit UV.-Licht (QUARZLAMPEN GESELLSCHAFT MBH., Hanau, Modell S 81 – PL 327, 220 Volt, 1,4 Ampère) bestrahlt. Das Reaktionsprodukt ist fest. Dreimalige Umkristallisation aus Petroläther (Sdp. 100–120°) gibt reines XI vom Smp. 119–124°. Die Ausbeute ist quantitativ. ³¹P-chem. Versch. (in Aceton) – 34,7 ppm. XI ist gut löslich in Aceton, schlecht in Alkohol.

C₁₅H₁₄NSP Ber. C 66,40 H 5,20 N 5,16 S 11,81%
(271,31) Gef. „ 66,42 „ 5,34 „ 5,74 „ 11,22%

6. (C₆H₅)₂(HOCH₂CH₂CH₂)P=S (XII): Aus 4,36 g (0,02 Mol) IV, 1,24 g (0,021 Mol) Allylalkohol, 0,1 g AIBN und 5 ml Toluol wie bei VII. Nach dem Abdestillieren des Toluols kristallisiert der Rückstand, der aus Aceton-Hexan umkristallisiert 4,8 (87,3%) XII vom Smp. 105–107° gibt. ³¹P-chem. Versch. (in Aceton) – 42,4 ppm. XII ist gut löslich in Aceton, Äthanol, Acetonitril, Äther, Benzol, sehr schwer löslich in Hexan und Petroläther.

C₁₅H₁₇OSP (276,33) Ber. C 65,19 H 6,20% Gef. C 65,78 H 6,08%

³⁾ αα'-Azo-bis-isobutyronitril.

7. $(C_6H_5)_2(n-C_6H_{13})P=S$ (XIII): Aus 4 g (0,018 Mol) IV, 1,7 g (0,02 Mol) 1-Hexen, 0,1 g AIBN wie bei VII. Gemisch erstarrt beim Erkalten, Smp. 50–60°. Da es noch starke P–H-Absorption im IR. zeigt, wird es in 50 ml Toluol gelöst und die Lösung mit 2,1 g 1-Hexen und 0,1 g AIBN versetzt und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren erhält man 5,5 g Rückstand, Smp. 51–53°, der nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 3,3 g (60%) reines XIII vom Smp. 53–54° gibt (Lit. [3] Smp. 51–52°). ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol) – 41,5 ppm.

$C_{18}H_{23}SP$ (320,4) Ber. C 71,49 H 7,67 S 10,60% Gef. C 71,33 H 7,48 S 10,57%

8. $(C_6H_5)_2(\text{cyclo-}C_6H_{11})P=S$ (XIV): Aus 5 g (0,0231 Mol) IV, 2 g (0,025 Mol) Cyclohexen, 0,1 g AIBN und 50 ml Toluol wie bei VII. Nach dem Abdestillieren des Toluols erhält man 5,3 g (77,2%) Festkörper, der aus Acetonitril umkristallisiert XIV vom Smp. 180–185° gibt. ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol) – 48,6 ppm.

9. $(C_6H_5)_2(n-C_{12}H_{25})P=S$ (XV): Aus 3 g (0,014 Mol) IV, 2,4 g (0,014 Mol) 1-Dodecen und 0,2 g AIBN wie bei VII. Fraktionierte Destillation gibt nach einem kleinen Vorlauf 4,4 g (83%) XV vom Sdp. 218–220°/0,2 Torr, das beim Erkalten kristallisiert Smp. 42–43°. ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol) – 41,5 ppm.

$C_{24}H_{35}SP$ (386,56) Ber. C 74,57 H 9,13 S 8,29% Gef. C 75,20 H 9,42 S 9,14%

D. Reaktion von sek. Phosphinsulfiden mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen. – 1. $[(C_2H_5)_2NCH_2](C_6H_5)_2P=S$ (XVI): Eine Lösung von N-Hydroxymethyl-diäthylamin, dargestellt aus 2,2 g (0,03 Mol) Et_2NH und 2,7 ml 40-proz. CH_2O , tropft man zu 6,6 g (0,03 Mol) IV. Dann setzt man 50 ml H_2O zu und extrahiert 3mal mit je 50 ml C_6H_6 . Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleiben 8,3 g (91,2%) XVI vom Smp. 50–52°. ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol) – 34,4 ppm.

$C_{17}H_{22}NSP$ (303,35) Ber. C 67,29 H 7,31% Gef. C 67,22 H 7,24%

In gleicher Weise wurden die in Tabelle 3 angegebenen dialkylaminomethylsubstituierten Phosphinsulfide erhalten.

E. Oxydation von tert. Phosphinsulfiden zu den entsprechenden Oxiden. – 1. $(CH_3)_2(n-C_{14}H_{29})P=O$ (XVII): Eine Lösung von 5 g (0,017 Mol) VII in 30 ml Aceton wird mit etwas Überschuss 30-proz. H_2O_2 versetzt und 2 Std. zum Rückfluss erwärmt. Es scheidet sich Schwefel ab. Dieser wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit 5 ml 20-proz. KOH versetzt und 3mal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Nach Abdampfen des Benzols erhält man 4,7 g (100%) XVII vom Smp. 84–86° (Lit. [12] Smp. 89–90°). ^{31}P -chem. Versch. (in Benzol) – 37,2 ppm. Im IR.-Spektrum (KBr) erscheint die charakteristische P=O-Bande bei 1160 cm^{-1} .

$C_{16}H_{35}OP$ (274,42) Ber. C 70,02 H 12,86% Gef. C 69,62 H 12,03%

2. $(C_2H_5)_2(n-C_{12}H_{25})P=O$ (XVIII): Aus 10 g (0,034 Mol) VIII, 50 ml Aceton und 5 ml 30-proz. H_2O_2 wie bei XVII. Destillation gibt 8,2 g (86,3%) XVIII vom Sdp. 170–172°/0,2 Torr und Smp. 47–49° (Lit. [4] Smp. 47–48°). ^{31}P -chem. Versch. (in CH_3OH): – 56,1 ppm (Lit. [4] – 56,1 ppm). – Im IR.-Spektrum (KBr) erscheint die P=O-Bande bei 1158 cm^{-1} .

SUMMARY

Two new processes for the preparation of sec. phosphine sulfides which involve reaction of dialkylamino-dialkyl or diaryl phosphines with hydrogen sulfide, and of dialkylthionophosphonates, $(RO)_2P(S)H$, with GRIGNARD or organolithium reagents, respectively, are described. The addition of sec. phosphine sulfides to olefins and the condensation of sec. phosphine sulfides with N-hydroxymethyldialkylamines are reported. The conversion of tert. phosphine sulfides to the corresponding tert. phosphine oxides is readily achieved with hydrogen peroxyde. The physical properties of several new unsymmetrical tert. phosphine sulfides and oxides are listed.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXIV. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* 49, 1119 (1966).
- [2] G. PETERS, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4751 (1960); *J. org. Chemistry* 27, 2198 (1962).
- [3] L. MAIER, «Preparation and Properties of Primary and Secondary Phosphine Sulfides, their Thioacids and Thioanhydrides, and Tertiary Phosphine Sulfides», in «Topics in Phosphorus Chemistry», M. GRAYSON & E. J. GRIFFITH ed., Interscience Publ. Inc., New York 1965, Vol. 2, S. 43.
- [4] L. MAIER, *Helv.* 47, 2129 (1964).
- [5] K. A. PETROV, V. P. EVDAKOV, L. I. MIZRAKH & V. P. ROMODIN, *Ž. obšč. Chim.* 32, 3062 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 11395 (1963).
- [6] K. D. BERLIN & G. B. BUTLER, *Chem. Rev.* 60, 243 (1960).
- [7] T. A. MASTRYUKOVA, A. E. SHIPOV & M. I. KABACHNIK, *Ž. obšč. Chim.* 37, 507 (1961); *Chem. Abstr.* 55, 22101f (1961).
- [8] M. M. RAUHUT & H. A. CURRIER, *J. org. Chemistry* 26, 4628 (1961).
- [9] H. NIEBERGALL, *Makromolekulare Chem.* 52, 218 (1962).
- [10] L. MAIER, «Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines in Progress in Inorganic Chemistry», F. A. COTTON ed., Interscience Publ. Inc., New York 1963, Vol. 5, Seite 185.
- [11] E. K. FIELDS, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 1528 (1952).
- [12] R. G. LAUGHLIN, *J. org. Chemistry* 30, 1322 (1965).

142. Fluoreszierende Stoffe aus Roten Waldameisen der Gattung *Formica* (*Ins. Hym.*)

4. Mitteilung [1]

Isolierung von Isoalloxazin-Derivaten aus Ameisenmännchen

von M. Viscontini¹⁾ und G. H. Schmidt²⁾

(17. III. 66)

Im Rahmen der Untersuchungen über fluoreszierende Stoffe aus Ameisenmännchen haben wir in der 3. Mitteilung [1] die Isolierung und Konstitutionsaufklärung von Pterinen dieser Insektenarten beschrieben. In der vorliegenden 4. Mitteilung berichten wir über Flavinsubstanzen, die die Ameisenpterine stets begleiten. Bei roten Waldameisen (Arbeiterinnen) ist Riboflavin (I) sicher die am stärksten vertretene fluoreszierende Substanz [2]. Es liegt nicht nur frei, sondern auch gebunden vor, ohne dass wir bis jetzt genauere Angaben über die Art der Bindung Riboflavin-Substrat und über das Substrat selbst machen können. Es ist uns nur die Isolierung einer einzigen solchen Riboflavin-*Formica*-Verbindung gelungen [3].

Auch die hier untersuchten Geschlechtstiere sind reich an freiem und an gebundenem Riboflavin. Flavin-mononucleotid (FMN) und Flavinadenin-dinucleotid (FAD) konnten wir nicht finden. Dagegen konnten eine Riboflavinverbindung (Produkt B 11312) trotz ihrer beschränkten Haltbarkeit papierchromatographisch und elektro-phoretisch rein sowie ein sich leicht zersetzender Riboflavinkomplex (Produkt B 116) isoliert werden.

¹⁾ Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

²⁾ Institut für Angewandte Zoologie der Universität Würzburg.