

Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 63. Mitt.¹; Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf cyclische Ketone, 7. Mitt.²)

Von

F. Asinger, A. Saus und E. Michel³

Aus dem Institut für Technische Chemie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 21. Februar 1968)

1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on (**1**) reagiert mit Schwefel bzw. Sauerstoff zum entsprechenden P-Sulfid bzw. bisher unbekannten P-Oxid. Obwohl beide Verbindungen Ketoncharakter aufweisen, reagieren sie mit Schwefel und NH_3 nicht zu Δ^3 -Thiazolinen. Die Δ^3 -Thiazolin-Synthese gelingt aber durch Umsetzung des Bis-(1-phenyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxo-phosphorinan-4-on-3-yl)-disulfids mit einer Oxokomponente, H_2S und NH_3 . Es wird eine verbesserte Methode zur Darstellung von **1** angegeben. Neue Derivate von **1** sowie des P-Sulfids bzw. P-Oxids von **1** werden beschrieben.

1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-one (**1**) reacts with sulfur and oxygen to the corresponding P-sulfide and until now unknown P-oxide respectively. Although both the compounds react as a ketone, the simultaneous reaction with sulfur and ammonia will not give the corresponding Δ^3 -thiazolines. Δ^3 -thiazolines are formed on treating the bis-[1-phenyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxo-phosphorinan-4-one-3-yl]-disulfide with H_2S , NH_3 and an oxo compound. An improved method for the synthesis of **1**, new derivatives of **1**, the P-sulfide and of the P-oxygen compound are described.

¹ 62. Mitt.: F. Asinger, A. Saus und E. Michel, Mh. Chem. **99**, 1436 (1968).

² 6. Mitt. dieser Reihe s. ¹.

³ Teil der Dissertation von E. Michel, Techn. Hochschule Aachen, 1968.

Die bisher von uns untersuchten heterocyclischen Ketone reagieren in Gegenwart von Schwefel und Ammoniak glatt zu Δ^3 -Thiazolinen (vgl. ¹, dort weitere Lit.-Hinweise). Im Folgenden berichten wir über Ergebnisse, die wir im Zusammenhang mit Versuchen erhielten, die Δ^3 -Thiazolin-Synthese auch auf P-heterocyclische Ketone auszudehnen. Als Beispiel hierfür wählten wir das 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethyl-phosphorinan-4-on (**1**).

1 wurde bereits von *Welcher* und *Day*^{4, 5} durch Cycloaddition von Phenylphosphin an 2,6-Dimethyl-2,5-heptadien-4-on (Phoron), also völlig analog der von *Guareschi*⁶ aufgefundenen Addition von Ammoniak oder prim. Aminen an Phoron zu 4-Piperidonen, dargestellt (vgl.¹). Nach diesem Verfahren verläuft die Addition von Phenylphosphin an Phoron zu **1** durch bloßes Erhitzen äquimolarer Mengen der Ausgangsverbindungen auf 130°^{4, 5}; die Ausbeuten an **1** schwanken dabei nach Literaturangaben⁴ zwischen 35 und 75%, wie durch eigene Versuche bestätigt wird.

Es gelang uns, unter Berücksichtigung der folgenden Überlegungen diese Reaktion so zu führen, daß sie gleichbleibend mindestens 70% an **1** liefert. Betrachtet man die Addition des Phenylphosphins an Phoron als Sonderfall der *Michael*-Reaktion, so ist zu erwarten, daß die Addition basisch katalysiert werden kann (Gl. 1a). Die Cyclisierungsreaktion (Gl. 1b) sollte dagegen durch saure Katalysatoren begünstigt sein, da Säuren die Additionsfreudigkeit der vinylogenen Verbindung erhöhen.

Führt man demgemäß die Addition von Phenylphosphin an Phoron unter Zugabe von katalytischen Mengen Natriumalkoholat bei 120–130° durch und erhitzt anschließend noch einige Stunden in Gegenwart von Eisessig auf 120–130°, erhält man stets 70–75% an **1**. Das nur basenkatalysierte Reaktionsgemisch enthält nur etwa 30% an **1**.

Das für die Ringschlußreaktion benötigte Phoron läßt sich leicht aus dem N-Nitrosotriacetamin⁷ darstellen*, dessen durch Hydroxylionen katalysierter Abbau zu Stickstoff wegen des quantitativen Ablaufs dieser Reaktion ursprünglich für die analytische Bestimmung von Hydroxylgruppen benutzt wurde^{8, 9}. Aus dem Gemisch dieser Spaltungsreaktion lassen sich destillativ 61% reines Phoron vom Schmp. 27,5° (Sdp.₁₅ 81–85°) isolieren.

* Zur einfachen Darstellung von Triacetamin s. ¹.

⁴ R. P. *Welcher* und N. E. *Day*, J. org. Chem. **27**, 1824 (1962).

⁵ U. S. Pat. 3 105 096 (24. September 1963), Amer. Cyanamid Co. (R. P. *Welcher*); Chem. Abstr. **60**, 5553 d (1964).

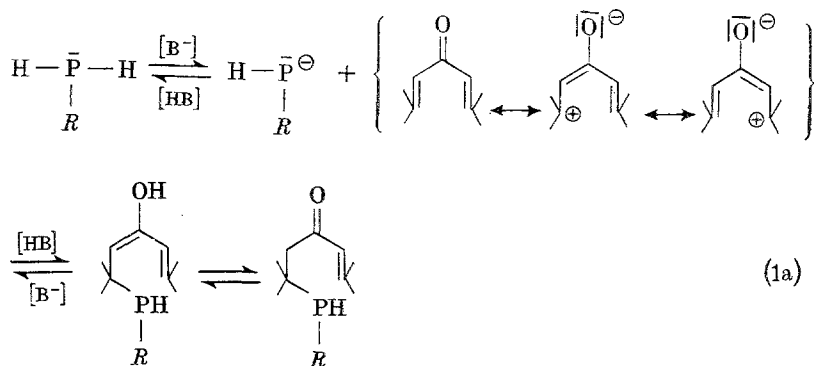
⁶ J. *Guareschi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, Ref. 160 (1895); Atti d. R. Accad. Sci. Torino **29**, 1.

⁷ W. *Heintz*, Ann. Chem. **185**, 1 (1876).

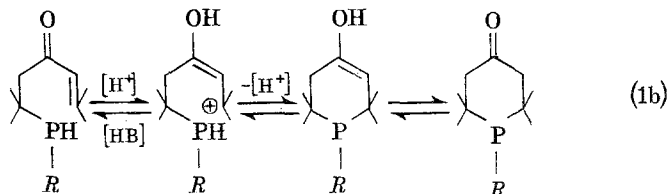
⁸ D. A. *Clibbens* und F. *Francis*, J. chem. Soc. [London] **101**, 2358 (1912).

⁹ F. *Francis* und F. H. *Geake*, J. chem. Soc. [London] **103**, 1722 (1913).

Additionsreaktion:



Cyclisierungsreaktion:



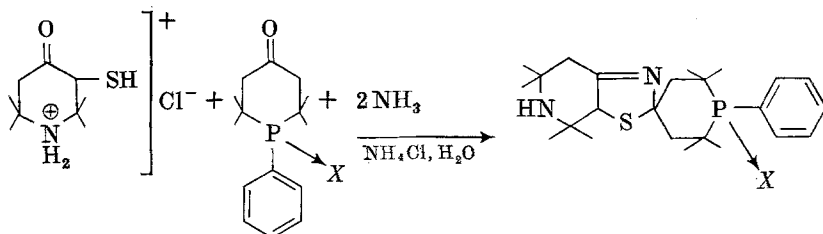
R = Phenyl;

Die CH₃-Gruppen des Phorons sind durch Valenzstriche angedeutet.*Reaktionen mit 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on (1)*

Die Umsetzung von 1 mit elementarem Schwefel in benzolischer Lösung ergibt nahezu quantitativ das bereits bekannte 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-sulfid (2)⁴. Eine analoge Reaktion mit Sauerstoff war dagegen bisher unbekannt. Bereits beim Einleiten von Luft in die benzolische Lösung von 1 — besser durch Oxydation von 1 in alkalischer Aceton-Lösung mit Wasserstoffperoxid — entsteht das bei 212—213° schmelzende 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-oxid (3).

Wegen der großen Tendenz des trivalenten Phosphors, in den koordinativ vierbindigen Zustand überzugehen, empfahl es sich, die weiteren Umsetzungen direkt mit dem P-Sulfid 2 bzw. P-Oxid 3 durchzuführen. Sowohl 2 als auch 3 behalten ihren Ketoncharakter. Dies zeigen die glatt verlaufenden Umsetzungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden, bisher unbekannten Hydrazone von 2 (Schmp. 225—227°) bzw. von 3 (Schmp. 218—220°). Im Einklang damit kondensieren sich 2 wie auch 3 als Oxokomponenten mit α-Mercaptooxoverbindungen und Ammoniak glatt zu Δ³-Thiazolinen, wie die Umsetzungen mit 3-Mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon-hydrochlorid und Ammoniak zeigen (Gl. 2)¹. Mit 2 als Oxokomponente entsteht in 41proz. Ausbeute das

farblose 5,5,7,7-Tetramethylpiperidino[5,4-*c*]- Δ^3 -thiazolin-2-spiro-4'-(1'-phenyl-2',2',6',6'-tetramethyl)-phosphorinan-sulfid-(1') (4) vom Schmp. 155—157°, dessen Pikrat sich bei 185° zersetzt. Mit 3 als Oxokomponente erhält man in 61proz. Ausbeute das analoge, ebenfalls farblose Δ^3 -Thiazolin 5 vom Schmp. 171—173° (5-Pikrat: Zersp. 175°). Die beiden Thiazoline 4 und 5 sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. 5 ist schwer löslich in Äther.

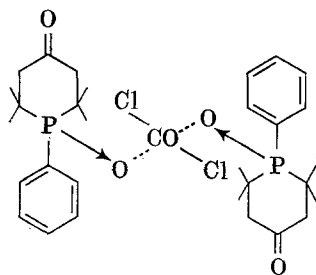


2: X = S (Schmp. 138—139°) 4: X = S (Schmp. 155—157°) 41%

3: X = O (Schmp. 212—213°) 5: X = O (Schmp. 171—173°) 61%

Die CH₃-Gruppen sind durch Valenzstriche angedeutet.

2 Mol 3 bilden mit 1 Mol Kobalt(II)-chlorid einen tiefblau gefärbten Komplex 6, dem, analog den Strukturvorstellungen von *Issleib* und *Mitscherling*¹⁰ für solche Kobalthalogenid-Verbindungen tertiärer Phosphinoxide, eine tetraedrische Konfiguration zuzuordnen ist, in der 3 über die P—O-Bindung an Kobalt gebunden ist. Die bei 255—259° schmelzende Verbindung 6 löst sich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. In Wasser tritt Zersetzung ein.



6 (Schmp. 255—259°)

Die CH₃-Gruppen sind durch Valenzstriche angedeutet. Statt CO lese man im Zentrum des Komplexes: Co.

Obwohl die Verbindungen 2 und 3 die Voraussetzungen für eine direkte Δ^3 -Thiazolin-Synthese bieten — intakte Ketonfunktion sowie

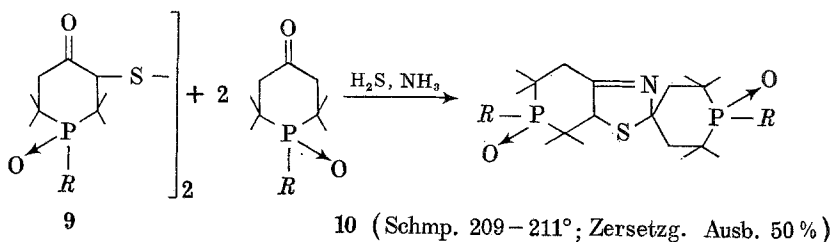
¹⁰ K. *Issleib* und B. *Mitscherling*, Z. anorg. Chem. **304**, 73 (1960).

zur CO-Gruppe α -ständige H-Atome —, führt die Umsetzung mit Schwefel und Ammoniak nicht zu den erwarteten Thiazolinen. Statt dessen entstehen je nach den angewandten Reaktionsbedingungen bisher nicht näher untersuchte kristalline Verbindungen definierter Zusammensetzung.

Versuche, die gewünschte Δ^3 -Thiazolin-Synthese über die entsprechende 3-Mercaptoverbindung des Phosphorinan-4-on-1-sulfids bzw. -1-oxids durchzuführen, scheiterten. Zwar entsteht bei der direkten Bromierung von **2** unter ständiger Entfernung von Bromwasserstoff mittels eines Stickstoffstromes¹¹ das bisher unbekannte 3-Brom-1-phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-sulfid (**7**) (65% Ausb., Schmp. 155—156°) bzw. aus **3** das analoge -1-oxid (**8**) (Ausb. 61%, Schmp. 195—198°), aber beide Bromide bilden bei der Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid die Ausgangsketone **2** bzw. **3** mit ca. 80proz. Ausbeute zurück. Die Identifizierung der rückgebildeten Ketone erfolgte durch Mischschmelzpunkt und Vergleich der *R_f*-Werte im Dünnschichtchromatogramm.

3 reagiert mit Dischwefeldichlorid in Chloroform in 58proz. Ausbeute zum Bis-[1-phenyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxo-phosphorinan-4-on-3-yl]-disulfid (**9**). Diese Verbindung ist farblos, stabil und schmilzt bei 227—229°. Die analoge Umsetzung mit dem P-Sulfid **2** gelang nicht.

Die Umsetzung von 1 Mol **9** mit 2 Mol 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-oxid (**3**), Schwefelwasserstoff und Ammoniak in Äthylalkohol¹² ergibt mit 50proz. Ausbeute das erwartete farblose 6-Oxo-6-phenyl-5,5,7,7-tetramethylphosphorinan-4-on[5,4-*c*]- Δ^3 -thiazolin-2-spiro-4'-(1'-phenyl-2',2',6',6'-tetramethyl)-phosphorinanon-oxid-(1') **10**, das bei 209—211° unter Zers. schmilzt (Gl. 3). **10** bildet kein Pikrat.



R = Phenyl; die CH₃-Gruppen sind durch Valenzstriche angedeutet.

Dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen schulden wir Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit. Frau Oberingenieurin Dr. E. Bendel danken wir für die Ausführung aller analytischen Arbeiten.

¹¹ Vgl. hierzu F. Asinger, W. Schäfer, M. Baumann und H. Römgers, Ann. Chem. **672**, 117 (1964).

¹² Vgl. F. Asinger, M. Thiel und H. G. Hauthal, Ann. Chem. **615**, 70 (1958).

Experimenteller Teil

Phenylphosphin

179 g (1 Mol) Dichlorphenylphosphin¹³ werden nach einer Vorschrift von Pass und Schindelbauer¹⁴ mit 410 g 23,5proz. Na-Dispersion in Toluol (entsprechend 97 g [4,2 g-Atom] Na), zu Phenylphosphin reduziert.

In Ergänzung zu dieser Vorschrift empfiehlt es sich, zur Aktivierung der Reaktion vor dem Eintropfen des Dichlorphenylphosphins in die Na-Dispersion diese auf die Reaktionstemp. von 105° zu erhitzen und unter intensivem Rühren 0,5 ml Äthylalkohol einzutropfen. Die ursprünglich graue Dispersion wird dabei geringfügig heller und beginnt sich spätestens nach Zugabe von etwa 10% des Dichlorphenylphosphins grün zu färben. Ausb. 69 g (62% d. Th.) Phenylphosphin vom Sdp. 155—157°; nach Lit.¹⁴: Ausb. 60% d. Th., Sdp_{Korr.} 159—160°.

Phoron

Zur Lösung von 920 g (5 Mol) N-Nitroso-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon⁷ in 600 ml Benzol gibt man die Lösung von 15 g KOH in 75 ml Äthylalkohol und erwärmt unter Rühren auf 40—45°. Bei etwa 40° setzt N₂-Entwicklung ein (Blasenzähler). Nach Anspringen der Reaktion wird die Wärmezufuhr gestoppt und, wenn nötig, auf 40—45° gekühlt. Wenn die N₂-Entwicklung abzuklingen beginnt, erhitzt man zum Sieden, wobei etwa 150 ml des Azeotrops Benzol—Äthylalkohol—Wasser abdestilliert werden (Wasserabscheider). Das anschließend mit 2 l Benzol verd. Reaktionsgemisch wird mit konz. H₂SO₄ tropfenweise angesäuert (p_H = 3) und so lange zum Sieden erhitzt, bis sich nur noch Benzol kondensiert.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und vom Lösungsmittel befreit. Durch rektifizierende Vak.-Dest. des Rückstandes erhält man im Siedebereich 81—85°/15 Torr 450 g (65% d. Th.) Phoron, das unterhalb 25° kristallisiert. Fraktionierte Kristallisation bei 0—10° und Zentrifugieren liefert 420 g (61% d. Th.) Phoron vom Schmp. 27°, $n_D^{20} = 1,4965$; nach Lit.¹⁵: Schmp. 27,5°, $n_D^{20} = 1,4968$.

1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on (1)

(Alle Reaktionen unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff)

Zu 220 g (2 Mol) Phenylphosphin fügt man 0,55 g (0,5 Mol%) fein pulvertes Na-Methylat sowie 2 ml Äthylalkohol, läßt unter Rühren etwa 50 ml geschmolzenes Phoron zufließen und erhitzt auf 120—130° (Beginn der Reaktion durch Temperatursprung feststellbar.) Wenn die Wärmetönung abklingt, fügt man langsam das restliche Phoron, insgesamt 276 g (2 Mol), zu. Die gelbgrüne Farbe des Phorons verfärbt sich nach gelb-orange. Man erhitzt noch 2 Stdn. unter Rühren auf 130° und gibt dann 18 g (15 Mol%) Eisessig zu. Nach weiteren 4 Stdn. Rühren bei 130° läßt man abkühlen, verbindet das Reaktionsgefäß mit einer Destillationsapparatur (Inertgas!) und rektifiziert im Ölpumpenvak., wobei der Kühler wegen Kristallbildung des Destillates auf etwa 90° erwärmt wird.

¹³ B. Büchner und L. B. Lockhart jr., Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, S. 784.

¹⁴ F. Pass und H. Schindelbauer, Mh. Chem. **90**, 148 (1959).

¹⁵ E. C. Craven und W. R. Ward, J. appl. Chem. [London] **10**, 18 (1960).

Ausb. 365 g (74% d. Th.) (1), Siedebereich 115—125°/0,06 Torr. Schmp. 86—91°. Das so erhaltene 1 ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Redestillation bei 137—139°/0,5 Torr ergibt die schmelzpunktne Verbindung. Schmp. 91—92°; nach Lit. ⁴ Schmp. 91—92°.

1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-sulfid (2)

Man suspendiert 16 g (0,5 g-Atom) Schwefel in 100 ml Benzol und fügt unter ständigem Rühren unter N₂-Atmosphäre langsam die Lösung von 124 g (0,5 Mol) 1 in 150 ml Benzol zu. Die Reaktionstemp. wird über die gesamte Versuchsdauer bei 60° gehalten. Das Reaktionsprodukt beginnt bereits während der Umsetzung auszukristallisieren. Man rührt noch 4 Stdn. lang nach, filtriert von auskristallisierten Anteilen ab und wäscht diese mit kaltem Benzol. Nach dem Trocknen über P₂O₅ im Vak. verbleiben 119 g (85% d. Th.) 2 als farbl. Kristalle vom Schmp. 138° (Methanol). Schmp. nach Lit. ⁴ 138 bis 139°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 2

2,8 g (10 Mol) 2 werden in 35 ml Methylalkohol unter Erwärmen gelöst. Die auf Raumtemp. gekühlte Lösung wird mit der Lösung von 1,9 g (10 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 48 ml 30proz. HClO₄ versetzt. Das sogleich ausfallende Hydrazon wird nach 10stdg. Stehen filtriert, zuerst mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und im Vak. über P₂O₅ bei 110° getrocknet. Schmp. 225—227° (Äthylacetat : Äthanol = 1 : 1 v/v); orangerote Kristalle.

C₂₁H₂₅O₄N₄SP (460,5). Ber. C 54,77, H 5,47, N 12,17, S 6,96, P 6,73.
Gef. C 54,41, H 5,56, N 12,36, S 6,91, P 6,85.
Mol.-Gew. 456 (Tetrahydrofuran)

1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-oxid (3)

In Anlehnung an bekannte Methoden^{16, 17} wird die Lösung von 124 g (0,5 Mol) 1 in 200 ml Aceton mit 5proz. NaOH auf pH = 8 eingestellt und unter Rühren tropfenweise mit 125 g (0,55 Mol) 15proz. H₂O₂ versetzt. Durch die Tropfgeschwindigkeit wird die stark exotherme Reaktion so reguliert, daß die Lösung unter mäßigem Rückfluß siedet. Man rührt 2 Stdn. nach, kühlt auf Raumtemp., verdünnt mit 200 ml Wasser und stellt zur Kristallisation. Die mit Wasser gewaschenen Kristalle werden im Vak. über CaCl₂ getrocknet und aus Xylol umkrist. Nach Einengen der Mutterlauge auf etwa ein Drittel des Vol. erhält man weiteres 3. Ausb. 96 g (73% d. Th.) farbl. Kristalle vom Schmp. 212—213° (Xylol).

C₁₅H₂₁O₂P (264,3). Ber. C 68,16, H 8,01, P 11,72.
Gef. C 68,12, H 8,06, P 11,68.
Mol.-Gew. 263 (Chloroform)

¹⁶ H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 824 (1945).

¹⁷ W. Kuchen und H. Buchwald, Ber. dtsch. chem. Ges. **92**, 227 (1959).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3

In Anlehnung an eine Vorschrift von Welcher¹⁸ werden 3,5 g (13 mMol) **3** und 2,5 g (12,5 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 75 ml Essigester unter Erwärmen gelöst, mit 3—5 Tropfen Eisessig versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Zu der noch heißen Lösung gibt man 75 ml Alkohol, engt auf ein Drittel des Vol. ein und läßt langsam abkühlen. Nicht umgesetztes 2,4-Dinitrophenylhydrazin fällt größtenteils aus. Man filtriert ab, erhitzt zum Sieden und versetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Aus der erkalteten Lösung erhält man orangefarbene Kristalle, die mit Methylalkohol gewaschen und aus absol. Alkohol umkrist. werden. Nach 48stdg. Trocknen über P₂O₅ bei 110° im Vak. orange Kristalle vom Schmp. 218—220°.

C₂₁H₂₅O₅N₄P (444,4). Ber. C 56,75, H 5,67, N 12,61, P 6,97.
Gef. C 55,23, H 5,65, N 12,64, P 6,88.
Mol.-Gew. 451 (Chloroform)

5,5,7,7-Tetramethylpiperidino[5,4—c]-Δ³-thiazolin-2-spiro-4'-(1'-phenyl-2',2',6',6'-tetramethyl)-phosphorinan-sulfid-(1') (4)

22,4 g (0,1 Mol) 3-Mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon-hydrochlorid¹ und 56 g (0,2 Mol) 1-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinanon-(4)-sulfid-(1) (**2**) werden in 50 ml Dimethylformamid unter Rühren bei Raumtemp. mit NH₃ begast. Nach Abklingen der Wärmetönung läßt man noch 2 Stdn. unter weiterer NH₃-Zufuhr nachreagieren, nimmt in 400 ml Benzol auf und wäscht mehrmals mit Wasser. Der getrocknete (Na₂SO₄) Extrakt wird weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Aus dem schwer kristallisierenden Reaktionsgemisch kristallisiert nicht umgesetztes **2** zusammen mit einer noch nicht identifizierten Verbindung aus. Man saugt ab, nimmt das Filtrat in etwa 200 ml trockenem Cyclohexan auf und begast mit HCl bis zur Sättigung. 4-Hydrochlorid fällt gut filtrierbar aus. Es wird abgetrennt, mit Cyclohexan nachgewaschen und noch lösungsmittelfeucht in 100 ml 0,1*n* wäßr. NaOH eingetragen. Nach Sättigung mit K₂CO₃ extrahiert man 3mal mit je 100 ml CH₂Cl₂ und engt den über Na₂SO₄ getrockneten Extrakt bis zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels ein. Zum Rückstand gibt man 2 ml Diisopropyläther.

Nach mehreren Tagen 18,5 g (41% d. Th.) kristallines, farbl. **4** vom Schmp. 155—157° (Diisopropyläther).

C₂₄H₃₇N₂S₂P (448,7). Ber. C 64,25, H 8,31, S 14,29, N 6,25, P 6,90.
Gef. C 64,37, H 8,53, S 14,08, N 6,42, P 6,82.
Mol.-Gew. 437 (Chloroform).

4-Pikrat: Zersetzungspunkt: 185° (Äthylalkohol); Ber. S 9,46, P 4,57. Gef. S 9,78, P 4,68.

5,5,7,7-Tetramethylpiperidino[5,4—c]-Δ³-thiazolin-2-spiro-4'-(1'-phenyl-2',2',6',6'-tetramethyl)-phosphorinan-oxid-(1') (5)

In Analogie zu der für **4** angegebenen Vorschrift werden 22,4 g (0,1 Mol) 3-Mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon-hydrochlorid¹ und 53 g (0,2 Mol) **3** in 75 ml Methanol mit gasförmigem NH₃ umgesetzt.

¹⁸ Brit. Pat. 971 669 vom 26. Oktober 1962, Priorität: USA vom 22. Dezember 1961, American Cyanamid Co. (P. Welcher), Chem. Abstr. **62**, 9174 c (1965).

Abweichend von der dort angegebenen Vorschrift wird das Reaktionsgemisch in Toluol aufgenommen und, wie beschrieben, mehrmals mit Wasser gewaschen, Aus der getrockneten Lösung kristallisieren 19 g nicht umgesetztes **3** aus. Man filtriert und engt das Filtrat ein. Rohausb. 27 g (61% d. Th.) **5**. Aus Toluol/Äthylalkohol (4 : 1 v/v) umkristallisiert und bei 110° über P₂O₅ (48 Stdn.) getrocknet, schmilzt **5** bei 171—173°; farbl. Kristalle.

C₂₄H₃₇N₂SPO (432,6). Ber. C 66,63, H 8,62, N 6,48, S 7,41, P 7,16.
Gef. C 66,50, H 8,62, N 6,70, S 7,44, P 7,14.
Mol.-Gew. 430 (Chloroform).

5-Pikrat Zersetzungspunkt 175° (Äthylalkohol).

Ber. N 10,58, S 4,85, P 4,68.
Gef. N 10,44, S 4,97, P 4,69.

Kobalt(II)-chlorid-Komplex (6) aus 3 (vgl. ¹⁰)

6 g (22,5 mMol) **3** werden in 60 ml absol. Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und mit 2 g (15,5 mMol) wasserfr. CoCl₂ in 20 ml absol. Alkohol, versetzt. Das noch 5 Min. unter Rückfluß erhitzte Gemisch wird abgekühlt, mit 30 ml trock. Toluol verdünnt und filtriert. Aus dem auf etwa die Hälfte des Vol. eingeeengten Filtrat erhält man tiefblaue Kristalle, die mit Methanol gewaschen und bei 110° im Vak. über P₂O₅ getrocknet werden. Schmp. 255—259°. Löslich in Alkohol, Methanol, Aceton; in Wasser Zersetzung.

(C₁₅H₂₁O₂P)₂CoCl₂. Ber. C 54,71, H 6,43, P 9,41, Cl 10,77, Co 8,95.
Gef. C 54,55, H 6,55, P 9,11, Cl 10,93, Co 8,97.

3-Brom-1-phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-sulfid (7)

28 g (0,1 Mol) **2** werden in 600 ml trock. CHCl₃ gelöst und tropfenweise mit der Lösung von 14,5 g (0,09 Mol) Brom in 200 ml CHCl₃ versetzt. Wenn die Reaktion nach Zugabe von 10 bis 20 ml Brom-Lösung nicht angesprungen ist, entnimmt man dem Reaktionsgemisch eine 50-ml-Probe, erhitzt bis zum Anspringen und gibt die Probe dann wieder zum Hauptgemisch. Nach Einsetzen der Reaktion verdrängt man das entstehende HBr-Gas mittels eines N₂-Stromes fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch (vgl. ¹¹). Die Bromlösung wird so schnell zugetropft wie das Brom abreagiert.

Ein auf — 10° gekühlter Rückflußkühler verhindert das Verdampfen des CHCl₃. Nachdem alles Brom zugetropft ist, rührt man noch 30 Min. nach. Dann schüttelt man mit 200 ml 0,5proz. wäßr. NaHCO₃-Lösung, wäscht mit Wasser nach und engt die über Na₂SO₄ getrocknete Lösung ein. Der erhaltene Kristallbrei wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 23,4 g (65% d. Th.) farbl. **7** vom Schmp. 155—156° (Methanol).

C₁₅H₂₀OSPBr (359,3). Ber. C 50,15, H 5,61, S 8,93, P 8,62, Br 22,24.
Gef. C 50,73, H 5,84, S 8,51, P 8,51, Br 22,43.
Mol.-Gew. 360 (CHCl₃).

3-Brom-1-phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on-1-oxid (8)

Entsprechend der Vorschrift für **7** werden 26,5 g (0,1 Mol) **3** in 600 ml CHCl₃ mit der Lösung von 14,5 g (0,09 Mol) Brom in 200 ml CHCl₃ umgesetzt. Ausb. 21 g (61% d. Th.) **8** vom Schmp. 195—198° (Toluol) als farbl. Kristalle.

$C_{15}H_{20}O_2PBr$ (343,2). Ber. C 52,49, H 5,87, P 9,02, Br 23,29.
 Gef. C 51,95, H 5,92, P 9,12, Br 23,63.
 Mol.-Gew. 343 ($CHCl_3$).

Bis-[1-phenyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxo-phosphorinan-4-on-3-yl]-disulfid (9)

26,5 g (0,1 Mol) **3** werden in 50 ml trock. $CHCl_3$ unter leichtem Erwärmen gelöst. Zu der auf Raumtemp. gekühlten Lösung gibt man die Lösung von 6,5 g (0,048 Mol) frisch dest. S_2Cl_2 in 50 ml trock. $CHCl_3$. Anschließend erwärmt man auf 45—50° und leitet solange N_2 durch, bis im Abgas kein HCl mehr nachweisbar ist (etwa 20 Stdn.). Man verdünnt mit 200 ml $CHCl_3$, schüttelt mit 0,5proz. wäßr. $NaHCO_3$ -Lösung, dann mit Wasser aus und dampft die getrockn. Lösung (Na_2SO_4) bis zur Trockne ein. Der mit 25 ml Toluol verrührte Rückstand kristallisiert nach Tagen. Rohausb. 17 g (58% d. Th.) **9**. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol: 227—229°. Farbl. Kristalle.

$C_{30}H_{40}O_4S_2P_2$ (590,7). Ber. C 61,00, H 6,83, S 10,85, P 10,49.
 Gef. C 61,09, H 6,68, S 10,86, P 10,21.
 Mol.-Gew. 566 ($CHCl_3$).

6-Oxo-6-phenyl-5,5,7,7-tetramethylphosphorinano[5,4-c]- Δ^3 -thiazolin-2-spiro-4'-(1'-phenyl-2',2',6',6'-tetramethyl)-phosphorinan-oxid-(1') (10)

Das nach vorstehender Vorschrift aus 33 g (0,125 Mol) **3** und 8,1 g (0,06 Mol) S_2Cl_2 erhaltene **9** wird nach Entfernen des Lösungsmittels ohne weitere Aufarbeitung in 100 ml Alkohol aufgenommen. Zu dieser Lösung fügt man weitere 33 g (0,125 Mol) **3**, sättigt mit H_2S und begast mit äquimol. Mengen NH_3 und H_2S . Nach 3 Stdn. gibt man 200 ml Benzol zu und entfernt den Alkohol im Vak. Die eingeeengte benzol. Lösung wird nach Zugabe von weiteren 500 ml Benzol mit 300 ml wäßr. NH_4SH -Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man engt auf etwa 150 ml ein und stellt zur Kristallisation. Die erste Kristallfraktion besteht aus einer noch unbekannten Verbindung. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung erhält man durch Einengen einen öligen Rückstand, aus dem nach Verreiben mit 15 ml Toluol innerhalb mehrerer Tage 11,5 g (34% d. Th.) farbl. **10** auskristallisieren. Schmp. (Zers.) 209—211° (Toluol).

$C_{30}H_{41}O_2NSP_2$ (541,7). Ber. C 66,52, H 7,63, N 2,59, S 5,92, P 11,44.
 Gef. C 66,53, H 7,80, N 2,72, S 6,14, P 11,08.
 Mol.-Gew. 537 ($CHCl_3$).

10 bildet kein Pikrat.