

Pelargidandiol-(3.4): Kristalle aus Wässer. Schmilzt nicht unter 300°, wird bei 125° gelb, 210° dunkelrot, ab 250° schwarz.

$C_{15}H_{14}O_6 \cdot 2H_2O$ (326.3) Ber. C 55.26 H 5.57 Gef. C 54.85 H 5.86

3.4.5.7.4'-Pentaacetyl-pelargidandiol: Farblose Kristalle aus wenig Methanol. Schmp. 127 bis 129°.

$C_{25}H_{24}O_{11}$ (500.4) Ber. C 60.05 H 4.84 $COCH_3$ 43.01 Gef. C 59.92 H 4.93 $COCH_3$ 42.75

Polymeres Cyanidandiol-(3.4) und seine Überführung in Cyanidin: Synthet. Cyanidandiol-(3.4) (5.7.3'.4'-Tetrahydroxy-flavandiol-(3.4)) wird in wenig 2*n* HCl einige Minuten gekocht. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit viel warmem Wasser nachgewaschen. Das so erhaltene polymere Cyanidandiol-(3.4) ist frei von Monomeren. Es bleibt im Papierchromatogramm mit verschiedenen Elutionsmitteln am Startpunkt.

Im Einschlußrohr werden 200 mg des polymeren Produktes in 5 ccm Butanol und 1 ccm konz. Salzsäure auf 120° erhitzt. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung rot. Nach 1/2 Stde. läßt man abkühlen und chromatographiert im sogenannten „Forestal solvent“ (Eisessig/Wasser/Salzsäure 30:10:3). Das Chromatogramm zeigt einen sehr starken roten Fleck mit dem gleichen R_F -Wert wie synthetisches Cyanidin. In geringer Menge entstehen rote Nebenprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

LUDWIG MAIER

Organische Phosphorverbindungen, I

Darstellung asymmetrischer Tetraalkyl- und Dialkyl-diaryl-diphosphindisulfide

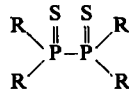
Aus der Monsanto Research S. A., Zürich (Schweiz)¹⁾

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Die Umsetzung von Thiophosphonsäurehalogeniden mit Grignard-Verbindungen liefert in guten Ausbeuten asymmetrische, organisch substituierte Diphosphindisulfide, die durch fraktionierte Kristallisation in Racemat und Mesoform aufgetrennt werden können. Eine Auftrennung des Racemats in die optisch aktiven Antipoden gelang nicht.

Phosphoroxchlorid reagiert mit Grignard-Verbindungen schrittweise und gibt nach der Hydrolyse Phosphonsäure, Phosphinsäure und Phosphinoxyd²⁾.

Ganz andersartig verläuft die Umsetzung von Phosphorthiotrichlorid mit aliphatischen Grignard-Verbindungen. Hierbei werden gewöhnlich nur 2 Chloratome durch Alkylgruppen ersetzt und gleichzeitig eine P—P-Bindung gebildet. Wie zuerst von GOUBEAU und Mitarbb. gezeigt wurde, kommt diesen Verbindungen nebenstehende Konstitution zu³⁾:



Die erste derartige Verbindung wurde wahrscheinlich von W. STRECKER und C. H. GROSSMANN⁴⁾ bei der Umsetzung von Phosphorthiotrichlorid mit Äthylmagnesiumbromid er-

¹⁾ Anschrift: Zürich 3/45, Binzstraße 39.

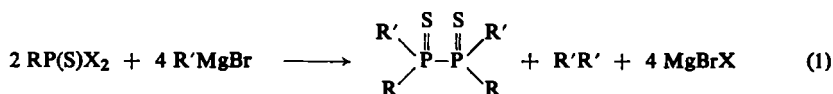
²⁾ G. M. KOSOLAPOFF, *Organo-phosphorus Compounds*, S. 133, Wiley & Sons, New York, 1950.

³⁾ J. GOUBEAU, H. REINHARDT und D. BIANCHI, *Z. physik. Chem. N. F.* **12**, 387 [1957].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 63 [1916].

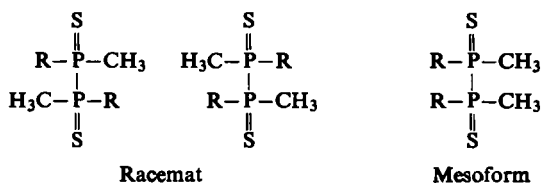
halten, jedoch nicht als solche erkannt. Nachdem M. I. KABATCHNIK und J. S. SHEPELEVA⁵⁾ sowie REINHARDT und Mitarbb.⁶⁾ die richtige Summenformel für das $[(\text{CH}_3)_2\text{PS}]_2$ aufgestellt hatten und letztere auch die Struktur aufklärten³⁾, gelang es verschiedenen Forschergruppen, zu zeigen, daß bei der Umsetzung von Phosphorthiochlorid mit Alkylmagnesiumbromid allgemein Tetraalkyldiphosphinsulfide gebildet werden⁷⁾.

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von Alkyl- oder Arylthiophosphonsäurehalogeniden mit Grignard-Verbindungen ebenfalls organisch substituierte Diphosphindisulfide entstehen⁸⁾:



Ob die Reaktion tatsächlich nach Gl. (1) abläuft, ist noch nicht sichergestellt. ISSLEIB berichtete zwar, bei dieser Reaktion die entsprechenden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen zu haben^{7b)}, und wir konnten bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ mit Benzylmagnesiumchlorid größere Mengen Bibenzyl isolieren. POLLART und Mitarbb.⁹⁾ teilten jedoch kürzlich mit, bei der Darstellung von Tetraäthyldiphosphindisulfid Äthylen und Äthan isoliert zu haben. Das nach Gl. (1) zu erwartende Butan konnte nicht nachgewiesen werden.

Sind die an jedem Phosphoratom gebundenen organischen Gruppen verschieden, so können zwei isomere Formen von gleicher Summenformel und gleichem Mol.-Gew. isoliert werden, die sich aber in ihren Löslichkeiten und im Schmelzpunkt (um etwa 60°) unterscheiden. Da diese Diphosphindisulfide zwei asymmetrische Phosphoratome besitzen, handelt es sich hierbei um das Racemat und die Mesoform.



Tab. 1 enthält die bisher dargestellten asymmetrischen Diphosphindisulfide.

Wie zu erwarten, zeigt das ³¹P-kernmagnetische Resonanzspektrum der Tetraalkyldiphosphindisulfide nur ein Signal. Die chemischen Verschiebungen, ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt, liegen in der Größenordnung tertiärer Phosphinsulfide, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ -54.5 p.p.m.¹⁰⁾, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$ -48 p.p.m.

5) Mitt. Akad. Wiss. UdSSR 1949, 56.

6) A. REINHARDT, D. BIANCHI und D. MÖLLE, Chem. Ber. 90, 1656 [1957].

7) a) P. J. CHRISTEN, L. M. VAN DER LINDE und F. N. HOOGE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 [1959]; b) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 704 [1959]; c) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 71, 162 [1959].

8) Vorläufige Mitteil.: L. MAIER, Angew. Chem. 71, 575 [1959]. Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, erschien eine deutsche Patentauslegungsschrift, die ebenfalls die Darstellung asymmetrischer Diphosphindisulfide beschreibt. H. SCHLÖR und G. SCHRADER, D. A. S. 1067021 [1959]. Eine Auftrennung in Racemat und Mesoform wurde jedoch nicht beschrieben.

9) K. A. POLLART und H. J. HARWOOD, 136th Meeting of the Amer. chem. Soc., Atlantic City 1959, Abstracts of paper, S. 102-P.

10) N. MULLER, P. C. LANTEBUR und J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. 78, 3557 [1956].

Tab. 1. Bisher dargestellte asymmetrische Tetraalkyl- und Dialkyl-diaryl-diphosphindisulfide $H_3CRP(S)-P(S)RCH_3$ I–VI

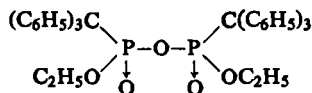
| Verb. | R | Schmp. °C | | Gesamtausb. in % | Chemische Verschiebung in p.p.m., bez. auf 85-proz. Phosphorsäure als Referenz in CHCl ₃ -Lösung |
|-------|---|-----------|---------|---------------------|---|
| | | Form A | Form B | | |
| I | CH ₃ | | 227 *) | 34.4 | -34.7 |
| II | C ₂ H ₅ | 103–104 | 159–160 | 75.5 | -42.1 |
| III | n-C ₃ H ₇ | 92–94 | 155–156 | 53.2 | -40.3 |
| IV | n-C ₄ H ₉ | 47–50 | 126–128 | 52.6 | — |
| V | C ₆ H ₅ | 145–146 | 206–208 | 77.0 | -37.0 |
| VI | C ₆ H ₅ CH ₂ | 120–123 | 188–189 | 14.8 | — |

*) Nur eine Form möglich.

P. J. WHEATLEY¹¹⁾ zeigte durch Röntgenstrukturanalyse, daß im Falle des 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-diphosphindisulfids (V) die höher schmelzende Form zentrosymmetrisch und daher die Mesoform ist, während die niedriger schmelzende Form das Racemat darstellt. Im Gegensatz dazu sei angeführt, daß bei der Weinsäure die Mesoform tiefer schmilzt (Schmp. 140°) als das Racemat (Traubensäure, Schmp. 204°). Die Bindungslängen der beiden Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen (P–CH₃ 1.82 Å, P–C₆H₅ 1.88 Å)¹¹⁾ sind nur wenig verschieden und stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit der entsprechenden Bindungslänge in P(CH₃)₃ (1.87 Å) überein. Die Konjugation zwischen dem Benzolring und dem Rest des Moleküls ist daher nicht größer als die Hyperkonjugation zwischen der Methylgruppe und dem Rest des Moleküls. Die Untersuchung der UV-Spektren von Phenylphosphorverbindungen mit 4bindigem Phosphor führte zum gleichen Ergebnis¹²⁾.

Die P–P-Bindungslänge von 2,21 Å stimmt mit dem von PAULING¹³⁾ vorhergesagten Wert von 2,22 Å gut überein. Die kürzlich am Tetraäthylidiphosphindisulfid durchgeführte Strukturanalyse¹⁴⁾ bestätigt die von WHEATLEY¹¹⁾ angegebenen Bindungslängen für P–C, P–P, P–S und Bindungswinkel auf das Beste.

Bemerkenswerterweise wurde in der Phosphorchemie bisher nur eine Auftrennung in Mesoform und Racemat beschrieben. H. H. HATT¹⁵⁾ isolierte beim *O.O*-Diäthyl-bis-triphenylmethyl-pyrrophosphonat zwei Formen mit den Schmelzpunkten 222–223° und 228 bis



231°. Eine der beiden Formen sollte die Mesoform und die andere das Racemat sein. Bei der analogen *O.O*-Dimethyl-Verbindung ist die Auftrennung nicht gelungen¹⁵⁾.

Versuche, das Racemat nach dem Verfahren von HENDERSON und Mitarb.¹⁶⁾ durch Adsorption an optisch aktiven Substraten, wie D-(–)-Mannit, D-(–)-Lactose, Ca-D-(–)-

11) J. chem. Soc. [London] 1960, 523.

12) H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics 22, 1430 [1954]; H. H. JAFFÉ und L. D. FREEDMAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 1069, 2930 [1952].

13) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, London, Oxford University Press 1940.

14) S. N. DUTTA und M. M. WOOLFSON, Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 178 [1961].

15) J. chem. Soc. [London] 1933, 776.

16) G. M. HENDERSON und H. G. RULE, J. chem. Soc. [London] 1939, 1568.

Tartrat, in die optischen Antipoden aufzutrennen, schlugen fehl. Auch eine fraktionierte Kristallisation aus optisch aktivem Amylalkohol zeigte keinen Erfolg. In keinem Fall konnte in den einzelnen Fraktionen optische Aktivität beobachtet werden.

Als Nebenprodukte entstehen bei der Umsetzung von Alkylthiophosphorsäurehalogeniden mit Grignard-Verbindungen tertiäre Alkylphosphinsulfide und Dialkylthiophosphinsäuren. Die gleichen Nebenprodukte wurden auch bei der Umsetzung von PSCl_3 mit Grignard-Verbindungen beobachtet^{7a)}.

Während überschüssiges Arylmagnesiumchlorid mit PSCl_3 bekanntlich nur Triarylphosphinsulfide liefert, entsteht bei der Reaktion von $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ oder $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit Phenylmagnesiumchlorid fast ausschließlich 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-diphosphindisulfid (V) (77%). Dieses Produkt wird auch erhalten, wenn man $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit CH_3MgBr umsetzt. Dagegen konnte bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ mit Cyclohexylmagnesiumchlorid kein Dimethyl-dicyclohexyl-diphosphindisulfid isoliert werden. Neben öligen Produkten, die nicht näher untersucht wurden, war nur Methyl-dicyclohexylphosphinsulfid entstanden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Br}_2$ mit Äthyl- oder Phenylmagnesiumbromid nur Methyl-diäthyl- und Methyl-diphenylphosphinselenid lieferte.

Die Reaktionen der Diphosphindisulfide mit LiAlH_4 , Cl_2 , Br_2 , Hg_2Cl_2 , HgO , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$, SOCl_2 , SO_2Cl_2 und $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ werden in den nachfolgenden Mitteilungen beschrieben. Bei der Durchführung der Versuche unterstützten mich die Herren H. PFISTER und K. MUNZ. Beiden möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁷⁾

Die Schmp. wurden in einem Culatti-Apparat bestimmt und sind nicht korrigiert. Die analytischen Daten für die organisch substituierten Diphosphindisulfide sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Analytische Daten der Diphosphindisulfide
 $\text{CH}_3\text{RP}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{RCH}_3$ I—VI

| Verb. | R | C | | H | | | S | | | |
|-------|-----------------------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|----------------|----------------|-------|
| | | Ber. | Form A Gef. | Form B Gef. | Form A Ber. | Form B Gef. | Gef. | Form A Ber. | Form B Gef. | |
| I | CH_3 | 25.80 | 25.22*) | | 6.50 | 6.28 | | | | |
| II | C_2H_5 | 33.63 | 33.27 | 33.63 | 7.53 | 7.27 | 7.45 | 29.92 | 30.10 | |
| III | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 39.65 | 39.10 | 38.75 | 8.32 | 7.80 | 7.85 | 26.46 | 26.55 | 26.48 |
| IV | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 44.42 | 44.36 | 43.25 | 8.95 | 8.63 | 8.42 | 23.71 | 23.03 | 23.54 |
| V | C_6H_5 | 54.18 | 54.26 | 54.24 | 5.19 | 5.10 | 5.13 | 20.66 | 20.51 | 20.73 |
| VI | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 56.78 | 57.88 | 56.57 | 5.96 | 6.13 | 5.92 | 18.95 | 17.32 | 18.83 |

*) Nur eine Form möglich.

A. Darstellung der Tetraalkyldiphosphindisulfide

Tetramethyldiphosphindisulfid (I): Zu einer aus 9.5 g Mg, 60 ccm absol. Äther und 38 g Methylbromid bereiteten Grignard-Lösung (0.392 Mol) läßt man unter Außenkühlung mit Leitungswasser und kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stdn. 59.5 g $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ ¹⁸⁾ (0.25 Mol),

¹⁷⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg (Aargau) durchgeführt.

¹⁸⁾ L. MAIER, Angew. Chem. 71, 574 [1959].

gelöst in 100 ccm Äther, zutropfen. Das gegen Ende der Reaktion erhaltliche feste Reaktionsprodukt wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend durch Gießen auf Eis/10-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Das in Wasser und Äther unlösliche I wird abfiltriert, mit wenig Äthanol gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus Toluol/Äthanol (3:1) erhält man 8 g (34.4% d. Th.) I vom Schmp. 227–228° (Lit. 6): 226.5–227.5°.

1.2-Dimethyl-1.2-diäthyl-diphosphindisulfid (II): Analog I aus 9 g Mg, 41 g Äthylbromid und 120 ccm absol. Äther (0.37 Mol) und 50 g $CH_3P(S)Br_2$ (0.21 Mol) in 100 ccm Äther. Nach Zugabe von etwa $\frac{1}{3}$ der $CH_3P(S)Br_2$ -Lösung schlägt die Farbe des Reaktionsgemisches von Schwarz nach Beige um. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und mit 500 ccm Äther ausgewaschen. Filtrat und Waschäther werden zusammengegeben, über Na_2SO_4 getrocknet und dann eingengt. Die sich ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Aus Aceton/Wasser (1:1) erhält man 8.5 g (37.7% d. Th.) IIA als farblose Blättchen vom Schmp. 103–104°. IIA ist sehr gut löslich in $CHCl_3$, Aceton, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und unlöslich in Wasser.

$C_6H_{16}P_2S_2$ (214.3) Mol.-Gew. 206.4 (kryoskop. in Benzol)

Der bei der Hydrolyse erhaltene Festkörper wird mehrmals zur Entfernung der Magnesiumsalze mit je 100 ccm Wasser ausgewaschen und dann aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 8.5 g (37.7% d. Th.) IIB als farblose Blättchen vom Schmp. 159–160°. IIB ist gut löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, wenig löslich in Benzol und CCl_4 und unlöslich in Äther und Wasser.

Mol.-Gew. 211.0 (kryoskop. in Benzol)

An Stelle des $CH_3P(S)Br_2$ kann auch $CH_3P(S)Cl_2$ verwendet werden. Die Gesamtausbeute an II beträgt dann aber nur etwa 40% d. Th.

Ein analoger Versuch aus 1.3 Mol Äthylmagnesiumbromid in 400 ccm Äther und 0.84 Mol $CH_3P(S)Br_2$ in 200 ccm Äther lieferte neben 34 g II auch 11 g Methyläthylphosphinsulfid vom Schmp. 66°.

$C_5H_{13}PS$ (136.2) Ber. C 44.09 H 9.62 S 23.54 Gef. C 44.86 H 10.15 S 23.03

ferner 8 g $CH_3C_2H_5P(S)OH$ vom Sdp._{0.06} 73–79°, n_D^{20} 1.5117.

C_3H_9OPS (124.1) Ber. C 29.02 H 7.31 S 25.83 Gef. C 27.84 H 7.89 S 23.68

1.2-Dimethyl-1.2-di-n-propyl-diphosphindisulfid (III): Analog I aus 8.5 g Mg, 44 g n-Propylbromid und 120 ccm absol. Äther (0.35 Mol) sowie 50 g $CH_3P(S)Br_2$ (0.21 Mol) in 100 ccm Äther. Man verfährt wie bei II und extrahiert den nach der Hydrolyse erhaltenen Niederschlag mit 1 l Äther. Filtrat und Extraktionsäther werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Nach einmaliger Umkristallisation aus Äthanol erhält man 15 g (59% d. Th.) des Gemisches vom Schmp. 82–84°. Zur Auftrennung in Racemat und Mesoform wird das Gemisch in einer größeren Menge Wasser aufgekocht. Der in Wasser leicht lösliche Anteil wird nochmals aus Wasser umkristallisiert und ergibt nach Trocknung 2.5 g IIIA vom Schmp. 92–94°. IIIA ist gut löslich in Benzol, Äther, $CHCl_3$, Aceton und Wasser.

$C_8H_{20}P_2S_2$ (242.3) Mol.-Gew. 210.3 (kryoskop. in Benzol)

Der in Wasser unlösliche Anteil wird aus Äthanol umkristallisiert und liefert nach Trocknung 4 g IIIB vom Schmp. 155–156°. IIIB ist gut löslich in $CHCl_3$, Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser.

Mol.-Gew. 226.1 (kryoskop. in Benzol)

Aus den Mutterlaugen werden weitere 7 g des Gemisches vom Schmp. 92—118° isoliert. Auf dessen Auftrennung wurde verzichtet. Gesamtausb. 13.5 g (53.2% d. Th.).

1.2-Dimethyl-1.2-di-n-butyl-diphosphindisulfid (IV): Analog I aus 13.2 g Mg 77 g *n*-Butylbromid und 170 ccm absol. Äther (0.54 Mol) sowie 75 g $CH_3P(S)Br_2$ (0.316 Mol) in 100 ccm Äther. Dann wird wie bei II verfahren. Die Farbe der Lösung verändert sich während des Zutropfens von $CH_3P(S)Br_2$ nicht, und die Lösung bleibt klar. Nach der Hydrolyse mit 80 ccm NH_4Cl -Lösung wird vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert und 3 mal mit je 100 ccm Äther nachgewaschen. Filtrat- und Waschäther werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet, und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert.

Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert und liefert 9.5 g *IVB* vom Schmp. 126 bis 128°. *IVB* ist leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Benzol.

Das Filtrat von *IVB* wird vollständig eingedampft und der Rückstand aus Petroläther (100—120°) nach Behandlung mit Aktivkohle fraktioniert kristallisiert. Man erhält zunächst 3 g *IVB* + *IVA* vom Schmp. 120—128° und dann durch Kühlen des Petroläthers 8 g reines *IVA* vom Schmp. 47—50°.



IVA ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform. Gesamtausb. an *IVB* + *IVA* 20.5 g (52.6%).

1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-diphosphindisulfid (V): Analog I aus 9 g Mg, 59 g Brombenzol und 120 ccm absol. Äther (0.37 Mol) sowie 50 g $CH_3P(S)Br_2$ in 100 ccm Äther (0.21 Mol). Während des Zutropfens von $CH_3P(S)Br_2$ wird jedoch mit Eis gekühlt, dann wie bei II verfahren. Der nach der Hydrolyse mit Eis/Schwefelsäure erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung der Magnesiumsalze mit viel Wasser ausgewaschen. Der in Wasser unlösliche Anteil wird mit dem nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen Festkörper vereinigt. Die Auftrennung in Racemat und Mesoform erfolgt durch Extraktion mit Äthanol, in dem das Racemat gut löslich ist. Man erhält 16 g *VA* vom Schmp. 145—146°.



VA ist gut löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, Alkohol.

Der in Äthanol unlösliche Anteil wird aus Aceton umkristallisiert und liefert 9 g *VB* (Mesoform) vom Schmp. 206—208°. *VB* ist schwer löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und unlöslich in Äther und Alkohol. Gesamtausb. 25 g (77% d. Th.).

Läßt man $CH_3P(S)Br_2$ ohne Eiskühlung zutropfen, so beträgt die Ausb. an *V* nur etwa 60% d. Th. *V* kann auch aus CH_3MgBr und $C_6H_5P(S)Cl_2$ in Äther erhalten werden. Die Ausb. beträgt dann jedoch nur 40% d. Th.

1.2-Dimethyl-1.2-dibenzyl-diphosphindisulfid (VI): Analog I aus 9 g Mg, 47 g Benzylchlorid und 120 ccm Äther (0.376 Mol) sowie 50 g $CH_3P(S)Br_2$ in 100 ccm Äther (0.21 Mol). Dann wird wie bei II verfahren. Der nach der Hydrolyse erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung der Magnesiumsalze mit Wasser ausgewaschen. Es hinterbleibt ein Rückstand. Vom Filtrat wird die äther. Schicht abgetrennt und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Anschließend wird mit 10-proz. Natronlauge alkalisch gemacht, um die darin lösliche Phosphinsäure zu entfernen, dann wird 3 mal mit 200 ccm Benzol extrahiert und das Benzol nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 auf dem Wasserbad abdestilliert. Der feste, farblose Rückstand wird zur Entfernung des Bibenzyls (Ausb. 16 g, Schmp. 53° (Lit.: 52.5°)) mit wenig Äther extrahiert und dann mit dem oben erhaltenen Rückstand vereinigt. Anschließend wird das Gemisch mit Äthanol extrahiert.

Aus dem in Äthanol löslichen Anteil erhält man durch fraktionierte Kristallisation, zunächst aus Äthanol, dann aus Hexan und Aceton, 3 Produkte:

1. 2 g *VIA* vom Schmp. 120–123°. *VIA* ist gut löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Hexan.

2. $CH_3P(S)(CH_2C_6H_5)_2$ vom Schmp. 161.5–162°.

$C_{15}H_{17}PS$ (260.3) Ber. C 69.20 H 6.58 S 12.3 Gef. C 69.84 H 6.25 S 13.1

3. Unbekannte Substanz, die keinen Schwefel enthält, vom Schmp. 224–225°. Gef. C 66.58 H 6.15.

Aus dem in Äthanol unlöslichen Anteil werden durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton 2 Produkte erhalten:

1. 1 g *Tribenzylphosphinsulfid*, $(C_6H_5CH_2)_3PS$, vom Schmp. 268–269°, wahrscheinlich entstanden aus $PSBr_3$, das im CH_3PSBr_2 als Verunreinigung enthalten war, und Benzylmagnesiumchlorid.

$C_{21}H_{21}PS$ (336.4) Ber. C 74.96 H 6.29 S 9.53 Gef. C 74.57 H 6.35 S 10.13

2. 3 g *VIB* vom Schmp. 183–184°. *VIB* ist gut löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol.

Methyldicyclohexylphosphinsulfid: Analog I aus 13.3 g Mg, 90.4 g *Cyclohexylchlorid* in 175 ccm Äther (0.546 Mol) und 75 g $CH_3P(S)Br_2$ in 150 ccm Äther (0.316 Mol). Dann wird wie bei II verfahren. Der nach der Hydrolyse mit 80 ccm gesätt. NH_4Cl -Lösung erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und in viel Wasser aufgeschwemmt. Sodann wird 3mal mit je 100 ccm $CHCl_3$ extrahiert, der Chloroformextrakt mit dem Filtratäther vereinigt und die Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird zur Entfernung saurer Anteile mit 10-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und anschließend mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhält man eine wachsartige, gelborangefarbene Masse, die, aus Petroläther (30–40°) umkristallisiert, 13 g *Methyldicyclohexylphosphinsulfid* vom Schmp. 99.5–100° liefert.

$C_{13}H_{25}PS$ (244.4) Ber. C 63.89 H 10.31 Gef. C 63.19 H 10.17

B. Umsetzung von $CH_3P(Se)Br_2$ mit $RMgX$

Umsetzung von $CH_3P(Se)Br_2$ mit C_2H_5MgBr : Analog I aus 7.0 g Mg, 33.6 g Äthylbromid und 120 ccm Äther (0.29 Mol) und 50 g $CH_3P(Se)Br_2$ ¹⁸⁾ in 100 ccm Äther (0.175 Mol). Dann wird wie bei II verfahren. Der nach der Hydrolyse mit 100 ccm NH_4Cl -Lösung ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton extrahiert. Acetonextrakt und Filtratäther werden vereinigt und zur Entfernung saurer Anteile mit 10-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Schicht wird über Na_2SO_4 getrocknet und dann die Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand hinterbleibt ein Öl, das i. Vak. fraktioniert destilliert wird. Es konnte keine einheitlich siedende Fraktion erhalten werden. Die Hauptmenge destilliert bei 58–65°/0.4 Torr und besteht offensichtlich aus Methyldiäthylphosphinoxid und Methyldiäthylphosphinselenid.

$C_5H_{13}PO$ (120.1) Ber. C 49.99 H 10.9

$C_5H_{13}PSe$ (183.1) Ber. C 32.8 H 7.15 Se 51.26

Gef. C 38.12 H 9.21 Se 21.64

Umsetzung von $CH_3P(Se)Br_2$ mit C_6H_5MgBr : Analog I aus 7.4 g Mg, 48.5 g Brombenzol und 120 ccm Äther (0.305 Mol) und 50 g $CH_3P(Se)Br_2$ in 100 ccm Äther (0.175 Mol). Dann wird wie bei II verfahren. Nach der Hydrolyse mit 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure wird vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert und vom Filtrat der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Man erhält eine gelbe, zähe Masse. Diese wird nun mit 10-proz. Natronlauge

versetzt und 3 mal mit je 150 ccm Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man einen Rückstand, der, aus Hexan umkristallisiert, 3 g reines *Methyldiphenylphosphinoxid* vom Schmp. 111.5–112° (Lit. ¹⁹⁾: 110°) liefert.

C₁₃H₁₃PO (216.2) Ber. C 72.21 H 6.06

Gef. C 72.17 H 6.79 Mol.-Gew. 233.0 (kryoskop. in Benzol)

Daneben wird noch ein Öl isoliert, das nicht näher untersucht wurde. Gef. C 64.85 H 5.20.

C. Versuche zur Auftrennung des Racemats von 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-diphosphindisulfid (V) in optisch aktive Antipoden

Da alle Versuche erfolglos waren, sei im folgenden nur ein Versuch zur Erläuterung der Arbeitsmethode beschrieben:

Eine Chromatographierkolonne (20 cm Länge, 3 cm Durchmesser) wird mit 61 g aktiviertem D-(–)-Mannit ¹⁶⁾ und 90 ccm Petroläther/Benzol (80 : 20) gefüllt. Dann werden 215.5 mg 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-diphosphindisulfid (VA) (Schmp. 145°), gelöst in 125 ccm Petroläther/Benzol (80 : 20), aufgetragen und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch ausgewaschen. Die Laufgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß alle 20 Min. 10 ccm durchlaufen, die getrennt gesammelt und in einem Zeiss-Polarimeter mit einer Genauigkeit von 0.01° auf optische Aktivität geprüft werden. Keine der Fraktionen zeigte optische Aktivität. Aus den ersten 22 Fraktionen wird die Substanz nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels quantitativ wiedergewonnen (Schmp. 145°). Da zum Füllen der Kolonne und Auftragen der Substanz insgesamt 215 ccm Lösungsmittel verwendet worden waren, zeigte sich, daß keine Adsorption stattgefunden hatte. Analoge Versuche mit D-(–)-Lactose und Ca-D-(–)-Tartrat verliefen ebenfalls erfolglos.

¹⁹⁾ A. MICHAELIS und W. LA COSTE, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2109 [1885].