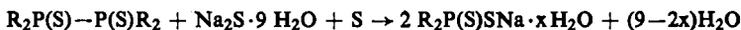


WILHELM KUCHEN, KAREL STROLENBERG UND JOSEF METTEN

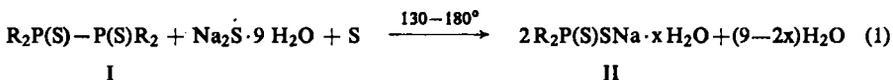
Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, VI¹⁾Über Dialkyldithiophosphinsäuren und
Bis(dialkylthiophosphoryl)sulfane *)Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. Dezember 1962)

Durch Umsetzung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden mit Natriumsulfid und Schwefel bei 130–180° entstehen nach



die Natriumsalze von Dialkyldithiophosphinsäuren, die als ausgezeichnete Kom-

plexbildner mit zahlreichen Metallen Innerkomplexe des Typs $R_2P \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} Me/n$ bilden. Darüber hinaus eignen sie sich zur Synthese verschiedener Organophosphorverbindungen, wie der freien Dialkyldithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$, der Bis(dialkylthiophosphoryl)sulfane $R_2P(S)-S-S-P(S)R_2$, des Bis(diäthylthiophosphoryl)trisulfans $(C_2H_5)_2P(S)-S_3-P(S)(C_2H_5)_2$ und von Dialkyldithiophosphinsäureestern $R_2P(S)SR'$.Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Reaktionen der Tetraalkyldiphosphindisulfide (I) ¹⁻³⁾ fanden wir, daß aus ihnen beim Schmelzen mit Natriumsulfid und Schwefel in ca. 90-proz. Ausbeute nachdie Natriumsalze der entsprechenden Dialkyldithiophosphinsäuren⁴⁾ entstehen. Nach dieser Methode erhielten wir die Verbindungen $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$ und $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3 H_2O$ als farb- und geruchlose, schön kristallisierende Stoffe, die sich sehr leicht in Wasser und recht gut in einer Reihe organischer Lösungsmittel lösen. In Dimethylformamid lösen sie sich offensichtlich unter weitgehender Dissoziation. Ein Vergleich der molaren Leitfähigkeit von $(C_2H_5)_2P(S)SNa$ in Dimethylformamid ($\Lambda = 183.3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ bei 20° und $c = 0.01 \text{ Mol/l}$) mit der des als Modell-*) W. KUCHEN, *Angew. Chem.* **74**, 504 [1962].1) V. Mitteil.: W. KUCHEN, K. STROLENBERG und H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **95**, 1703 [1962].2) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Angew. Chem.* **71**, 162 [1959].3) W. KUCHEN, H. BUCHWALD, K. STROLENBERG und J. METTEN, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 28 [1962].4) W. KUCHEN und J. METTEN, *Angew. Chem.* **72**, 584 [1960].

substanz gewählten Tetraäthylammoniumjodids ($\Lambda = 242.2$ unter analogen Bedingungen) zeigt nämlich, daß diese in der Größenordnung eines 2-ionigen Elektrolyten vom Kochsalztyp liegt⁵⁾.

Die wäßrigen Lösungen der Verbindungen II reagieren neutral und zersetzen sich, ähnlich wie die festen Stoffe, auch nach längerer Zeit an der Luft nicht merklich. Im Vakuum über Phosphorpentoxid, schneller jedoch in der Trockenpistole, gehen die Hydrate in die wasserfreien, schwach hygroskopischen Salze über.

Die Natriumdialkyldithiophosphinate bieten vor allem deshalb Interesse, weil sie nicht nur als ausgezeichnete Komplexbildner mit einer Vielzahl von Metallen Inner-

komplexe des Typs $R_2P \begin{array}{c} \diagup S \\ \diagdown S \end{array} Me_n$ zu bilden vermögen^{4,6)}, sondern sich darüber hinaus auch als vorteilhafte Reagentien bei der Synthese anderer Dialkylphosphorverbindungen¹⁾ erwiesen haben. Über einige ihrer Reaktionen wird im folgenden berichtet.

1. Dialkyldithiophosphinsäuren, $R_2P(S)SH$

Diese Verbindungen waren bisher nur relativ schwer zugänglich. Demgemäß finden sich in der Literatur über sie nur spärliche Angaben. A. W. v. HOFMANN und F. MAHLA⁷⁾ sowie späterhin L. MALATESTA⁸⁾ gewannen Dialkyldithiophosphinsäuren durch Umsetzung von Dialkylphosphinen mit Schwefel nach

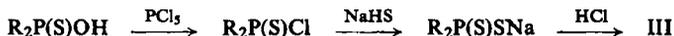


III

und überführten sie mit Ammoniak in die entsprechenden Ammoniumsalze. G. M. PETERS⁹⁾ gelang es, bei dieser Reaktion Dialkylthiophosphin $R_2P(S)H$ als Zwischenprodukt zu isolieren.

Während nach diesem Verfahren die Dialkyldithiophosphinsäuren nur auf dem Umweg über die ebenfalls nicht leicht zugänglichen und darüberhinaus in der Handhabung unangenehmen sekundären Phosphine erhältlich sind, konnten L. MALATESTA und R. PIZZOTTI¹⁰⁾, allerdings nur in mäßiger Ausbeute, die Verbindungen III aus den Produkten der Umsetzung von P_4S_{10} mit Alkylmagnesiumhalogeniden isolieren. Ihre Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch gelang über die benzollöslichen, violett-blauen Nickelsalze.

Des weiteren lassen sich Dialkylmonothiophosphinsäuren nach



in die entsprechenden Dithiosäuren überführen^{10a)}.

Nachdem jetzt nach Gl. (1) ein bequemes Darstellungsverfahren für die Natriumdialkyldithiophosphinate zur Verfügung steht, lassen sich die freien Säuren aus diesen sehr einfach gewinnen. Zur Erzielung optimaler Ausbeuten erwies es sich hierbei als

5) Die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen verdanken wir Herrn cand. chem. A. JUDAT.

6) Hierüber wird demnächst in einer neuen Mitteilungsreihe berichtet werden.

7) Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2436 [1892].

8) Gazz. chim. ital. **77**, 518 [1948].

9) J. Amer. chem. Soc. **82**, 4751 [1960].

10) Gazz. chim. ital. **76**, 167 [1946].

10a) M. J. KABACHNIK, T. A. MASTRUKOWA, E. E. SHIPOV und T. A. MELENTYEVA, Tetrahedron [London] **9**, 10 [1960].

zweckmäßig, die entsprechenden Verbindungen II, gelöst oder suspendiert in Dioxan, mit Chlorwasserstoff umzusetzen. Unter diesen Bedingungen wurden $(C_2H_5)_2P(S)SH$ und $(C_3H_7)_2P(S)SH$ in ca. 90-proz. Ausbeute erhalten.

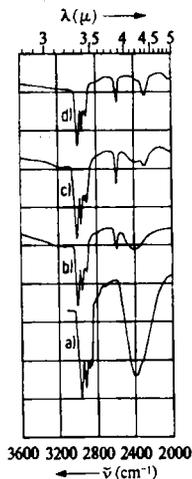
Beide Verbindungen sind farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von nur schwachem Geruch, die sowohl gegen Luftsauerstoff als auch gegen Feuchtigkeit ziemlich beständig sind. In Wasser sind sie nur mäßig löslich, leicht löslich hingegen in organischen Lösungsmitteln. In benzolischer Lösung liegen sie, im Gegensatz zu ihren Sauerstoffanaloga, den über starken Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Dialkylphosphinsäuren $R_2P(O)OH$ ¹⁾, als Monomere vor. Durch verdünntes Wasserstoffperoxid werden sie, besonders in alkalischer Lösung, schnell in die Verbindung $R_2P(O)OH$ übergeführt.

Die IR-Spektren der Verbindungen III (unverdünnt aufgenommen in kapillarer Schichtdicke), zeigen eine kräftige Absorption mit einem Maximum bei 2390/cm. Diese fehlt in den entsprechenden Estern, in den Verbindungen II und in den Sauerstoffanaloga $R_2P(O)OH$. Wir ordnen sie daher der SH-Valenzschwingung zu. Während jene sich normalerweise, z. B. in Mercaptanen und Thiophenolen, in einer schwachen Absorption im Bereich von 2550–2600/cm¹¹⁻¹⁵⁾ äußert, ist in den Verbindungen III ihre Stärke und Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen hin auffällig. Untersuchungen an Lösungen der Diäthylthiophosphinsäure in Tetrachlorkohlenstoff zeigen, daß mit zunehmender Verdünnung die erwähnte, bei 2390/cm gelegene kräftige Absorption auf Kosten einer nunmehr bei 2600/cm auftauchenden scharfen Bande mittlerer Stärke abnimmt (s. Abbild.). Letztere hat mithin die in den Mercaptanen und Thiophenolen beobachtete Lage der S–H-Valenzschwingung.

Die in den Lösungen bei 2290/cm sichtbare Absorption halten wir für die 2. Oberschwingung einer der in den Dialkyldithiophosphinsäuren im Bereich von 800–700/cm auftretenden starken Absorptionsbanden.

Analog sind die Verhältnisse bei der Dipropyldithiophosphinsäure.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir auf eine Assoziation der Dialkyldithiophosphinsäuren unter Beteiligung der S–H-Gruppen, die jedoch bereits durch unpolare Lösungsmittel mit zunehmender Verdünnung aufgehoben wird. Hiermit in Einklang steht der Befund, daß die Verbindungen III in Benzol monomer vorliegen.



IR-Spektrum
von $(C_2H_5)_2P(S)SH$
a) kapillar; b), c) und d)
gelöst in CCl_4 ,
Konz. 0.650, 0.214
und 0.081 Mol/l.

¹¹⁾ F. K. BELL, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1749 [1927]; ebenda **61**, 1918 [1928].

¹²⁾ J. W. ELLIS, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2113 [1928].

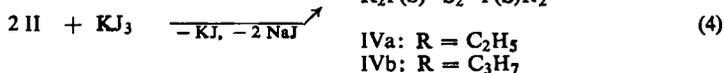
¹³⁾ D. WILLIAMS, Physic. Rev. **54**, 504 [1938].

¹⁴⁾ J. F. TROTTER und H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1946**, 481.

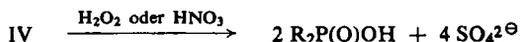
¹⁵⁾ N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **46**, 429 [1950].

2. Bis(dialkylthiophosphoryl)disulfane, $R_2P(S)-S_2-P(S)R_2$

Durch Oxydation der Säuren III mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff oder — einfacher noch — durch Umsetzung der Natriumsalze II mit KJ_3 in wäßriger Lösung nach



erhielten wir in ca. 90-proz. Ausbeute Bis(dialkylthiophosphoryl)disulfane (IV). Diese werden von Wasser kaum benetzt und daher, ähnlich wie die entsprechenden Monosulfane $R_2P(S)-S-P(S)R_2$ ¹⁾, durch verdünnte wäßrige Säuren oder Alkalien, selbst bei längerem Kochen, nicht merklich angegriffen. Erst durch alkalisches Wasserstoffperoxid bzw. durch heiße, verdünnte Salpetersäure werden sie allmählich nach

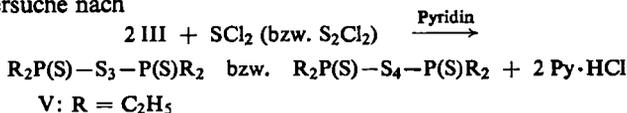


in die Dialkylphosphinsäuren übergeführt.

Die Äthylverbindung war bereits von MALATESTA und PIZZOTTI¹⁰⁾ nach Gl. (3) sowie durch Oxydation des Nickelsalzes der Diäthylthiophosphinsäure mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff als gelbes Öl erhalten worden.

3. Bis(diäthylthiophosphoryl)trisulfan

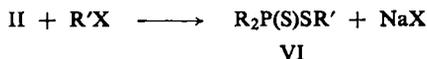
Unsere Versuche nach



zu Tri- oder Tetrasulfanen zu gelangen, führten bisher lediglich zur Isolierung des Bis(diäthylthiophosphoryl)trisulfans (V), das in farblosen Kristallen mit ca. 50% Ausbeute sowohl bei der Umsetzung von III mit SCl_2 als auch mit S_2Cl_2 erhalten wurde. In beiden Fällen wurde hierbei die Entstehung öligler, nicht näher identifizierter Nebenprodukte, und bei Verwendung von S_2Cl_2 außerdem noch die Abscheidung elementaren Schwefels beobachtet. Die Verbindung V, die HOFMANN und MAHLA⁷⁾ aus den Nebenprodukten der durch Gl. (2) angegebenen Umsetzung isolierten, ähnelt in ihrer Beständigkeit und ihren Löslichkeiten den Verbindungen IV.

4. Ester der Dialkyldithiophosphinsäuren, $R_2P(S)SR'$

Die Verbindungen II reagieren mit Alkylhalogeniden leicht nach



unter Bildung von Dialkyldithiophosphinsäureestern VI, die somit auf sehr einfachem Wege zugänglich geworden sind. Zu ihrer Darstellung erwärmt man II mit dem betreffenden Alkylhalogenid in Dioxan kurz unter Rückfluß. Die Ausbeuten liegen bei ca. 90%. Alkylchloride reagieren hierbei träger als die entsprechenden Bromide. Mit

Arylbromiden trat unter analogen Bedingungen keine Umsetzung ein. Die Verbindungen VI sind farblose, in reinstem Zustand nahezu geruchlose Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung einer Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1. Natriumdialkylidithosphinate

a) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$: In einem mit KPG-Rührer und absteigendem Kühler versehenen Destillationskolben (800 ccm) erwärmt man eine innige Mischung von 121 g (0.5 Mol) Tetraäthylidiphosphindsulfid, 120 g (0.5 Mol) $Na_2S \cdot 9 H_2O$ und 16 g (0.5 Mol) Schwefel innerhalb von 0.5 Stdn. auf 130 bis 140° und beläßt die Reaktionsmischung während weiterer 1.5 Stdn. bei dieser Temperatur. Der Kolbeninhalt verwandelt sich hierbei in eine dünnflüssige Masse, und Wasser destilliert ab. Nach dem Abkühlen wird der KPG-Rührer gegen einen Rückflußkühler vertauscht, das seitliche Ansatzrohr des Destillationskolbens verschlossen und der zu einem nahezu farblosen Schmelzkuchen erstarrte Kolbeninhalt mit 300 ccm Dioxan kurz zum Rückfluß erwärmt. Nach Zusatz von Aktivkohle filtriert man die heiße Lösung durch einen Heißwassertrichter und läßt sie unter gelegentlichem Umrühren abkühlen. Hierbei scheidet sich das Dihydrat in farblosen Blättchen ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen, an der Luft getrocknet und gegebenenfalls nochmals aus Dioxan umkristallisiert werden. Ausb. 191 g (90% d. Th.). Schmp. 124–125°.

Das Dihydrat ist leicht löslich in Wasser, löslich in Dioxan, THF, Aceton, Dimethylformamid, wenig bzw. kaum löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

$C_4H_{10}NaPS_2 \cdot 2 H_2O$ (212.2) Ber. C 22.64 H 6.65 P 14.59 S 30.21
Gef. C 22.52 H 6.69 P 14.52 S 30.13

Entwässerung des Dihydrats: 2.4434 g des Dihydrats wurden in der Trockenpistole (1 Torr, Benzol als Heizflüssigkeit, Phosphorpentoxid) entwässert. Nach ca. 9 Stdn. war die Substanz gewichtskonstant. Der Gewichtsverlust betrug 0.4185 g = 17.1% (ber. 16.95%).

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 153° im evakuierten Röhrchen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer hingegen in wasserfreiem Dioxan oder THF. Bei tagelangem Aufbewahren an feuchter Luft bildet sich das Dihydrat zurück.

$C_4H_{10}NaPS_2$ (176.2) Ber. C 27.26 H 5.72 P 17.58 S 36.39
Gef. C 27.10 H 5.85 P 17.77 S 36.24

b) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3 H_2O$: In einem Destillationskolben (250 ccm) mit absteigendem Kühler und KPG-Rührer erwärmt man eine Mischung von 74.5 g (0.25 Mol) Tetrapropylidiphosphindsulfid, 60 g (0.25 Mol) $Na_2S \cdot 9 H_2O$ und 8 g (0.25 Mol) Schwefel im Ölbad unter Rühren innerhalb von 0.5 Stdn. auf 165°. Das Gemisch schmilzt hierbei allmählich und Wasser destilliert ab. Nach ca. 1 Stde. wird die Badtemperatur auf 185° gesteigert und während einer weiteren Stde. konstant gehalten. Nach dieser Zeit hat sich der Kolbeninhalt in eine klare Schmelze verwandelt, die man nach dem Erkalten unter Zusatz von Aktivkohle in Wasser löst. Man filtriert die farblose Lösung und dampft sie auf dem Wasserbad ein. Hierbei wird zunächst eine sirupöse Masse erhalten, die beim Abkühlen kristallin erstarrt. Zur Reinigung kristallisiert man den Kristallbrei aus möglichst wenig Essigsäure-methylester/Wasser (20:1) um, saugt die farblosen Kristalle ab, wäscht mit Äther und trocknet an der Luft.

Durch Einengen der Mutterlauge kann eine weitere Menge des Produkts gewonnen werden, Gesamtausb. ca. 85–90% d. Th.

Die Substanz beginnt im geschlossenen Röhrchen bei 50–51° innerhalb eines weiten Bereichs zu schmelzen.

Das Trihydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, gut löslich in Aceton, THF, Dimethylformamid und in heißem Dioxan, kaum löslich hingegen in Äther, Benzol oder Ligroin.

$C_6H_{14}NaPS_2 \cdot 3 H_2O$ (258.3) Ber. C 27.90 H 7.80 P 11.99 S 24.83
Gef. C 27.75 H 7.85 P 12.01 S 24.59

Entwässerung des Trihydrats: 5.2015 g des Trihydrats wurden wie unter 1.a) entwässert. Bereits nach 5 Stdn. war die Substanz gewichtskonstant. Der Gewichtsverlust betrug 1.0969 = 21.0% (ber. 20.9%). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 177–178° und ist hygroskopisch. Es löst sich leicht in Wasser, weniger gut in wasserfreiem Dioxan oder THF. Durch Feuchtaufnahme bildet sich aus ihm das Trihydrat zurück.

$C_6H_{14}NaPS_2$ (204.2) Ber. C 35.28 H 6.91 P 15.16 S 31.39
Gef. C 34.96 H 7.22 P 15.15 S 31.50

2. Dialkyldithiophosphinsäuren

a) *Diäthylidithiophosphinsäure*, $(C_2H_5)_2P(S)SH$: In eine Suspension von 42.5 g (0.2 Mol $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$ in 200 ccm Dioxan leitet man unter Eiswasserkühlung und ständigem Rühren während ca. 2 Stdn. in langsamem Strom getrockneten *Chlorwasserstoff* ein. Hierbei verschwinden die blättchenförmigen Kristalle des Dihydrats allmählich und feinkristallines Natriumchlorid scheidet sich ab. Dieses wird abgenutscht, aus dem klaren Filtrat das Dioxan abgedampft und das zurückbleibende, meist dunkelgrün gefärbte Öl i. Wasserstrahlvak. destilliert. Hierbei erhält man die *Diäthylidithiophosphinsäure* als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 130–131°. n_D^{20} 1.5853; d_4^{20} 1.132. Ausb. 28 g (91% d. Th.).

Diäthylidithiophosphinsäure ist nur mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich hingegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_4H_{11}PS_2$ (154.2) Ber. P 20.08 S 41.58
Gef. P 20.12 S 41.46 Mol.-Gew. 156, 158¹⁶⁾

Titration: Hierzu wurde eine eingewogene Menge der Säure in 25 ccm 0.1 n NaOH gelöst, die nicht verbrauchte Base sodann mit 0.1 n H_2SO_4 zurücktitriert. 186.97 (201.30) mg Säure verbrauchten 12.20 (12.95) ccm 0.1 n NaOH; ber. 12.12 (13.05) ccm 0.1 n NaOH.

b) *Dipropyldithiophosphinsäure* $(C_3H_7)_2P(S)SH$ wurde analog 2.a) dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 146–147°. n_D^{20} 1.5607; d_4^{20} 1.070. Mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_{15}PS_2$ (182.3) Ber. P 16.99 S 35.18
Gef. P 17.11 S 35.04 Mol.-Gew. 184, 178¹⁶⁾

Titration: 290.67 (285.89) mg Säure verbrauchten 15.85 (15.80) ccm 0.1 n NaOH; ber. 15.95 (15.68) ccm 0.1 n NaOH.

Überführung in Dipropyldithiophosphinsäure: Eine Probe der *Dipropyldithiophosphinsäure* (ca. 2 g) wurde mit 20 ccm Wasser und 10 ccm 3-proz. *Wasserstoffperoxid* während einer Stde. zum Rückfluß erwärmt. Sodann wurde vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und das klare Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde nach Kristallisation aus Ligroin durch Schmp. (58.5°) und Misch-Schmp. (58–59°) als $(C_3H_7)_2P(O)OH$ identifiziert.

¹⁶⁾ Kryoskop. in Benzol.

3. Bis(dialkylthiophosphoryl)disulfane

a) Bis(diäthylthiophosphoryl)disulfan (IVa): 12.7 g (0.06 Mol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$, gelöst in 50 ccm Wasser, versetzt man tropfenweise unter Rühren mit 7.6 g (0.03 Mol) Jod, gelöst in 10-proz. wäbr. Kaliumjodidlösung. Es fällt ein gelblicher Niederschlag aus, den man absaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 8.7 g (94.7% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 56°. Nicht merklich löslich in Wasser, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_8H_{20}P_2S_4$ (306.5) Ber. C 31.35 H 6.57 P 20.22 S 41.85

Gef. C 31.30 H 6.48 P 20.18 S 42.06 Mol.-Gew. 297, 296¹⁶⁾

b) Bis(dipropylthiophosphoryl)disulfan (IVb): Darstellung analog 3.a) aus 10.3 g (0.04 Mol) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3 H_2O$ in 40 ccm Wasser und 5.0 g (0.02 Mol) Jod, gelöst in 10-proz. wäbr. Kaliumjodidlösung. Ausb. 6.5 g (89.6% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 80°. Nicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{12}H_{28}P_2S_4$ (362.5) Ber. C 39.75 H 7.78 P 17.09 S 35.38

Gef. C 39.80 H 7.82 P 17.00 S 35.24 Mol.-Gew. 355, 363¹⁶⁾

4. Bis(diäthylthiophosphoryl)trisulfan (V)

a) Eine Lösung von 3.08 g (0.02 Mol) Diäthylthiophosphinsäure in 75 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser zunächst mit 5 ccm wasserfreiem Pyridin, sodann tropfenweise mit einer Lösung von 1.03 g (0.01 Mol) frisch dest. SCl_2 in 25 ccm Schwefelkohlenstoff. Man beläßt während 1 Stde. unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend noch 10 Min. unter Rückfluß. Anschließend filtriert man die heiße Lösung zur Entfernung des Pyridinhydrochlorids durch ein Faltenfilter, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand mehrfach aus Schwefelkohlenstoff um. Ausb. 1.7 g (50% d. Th.). Schmp. 110.5° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_8H_{20}P_2S_5$ (338.5) Ber. C 28.38 H 5.95 P 18.30 S 47.36

Gef. C 28.38 H 5.88 P 18.30 S 47.43 Mol.-Gew. 335, 341¹⁶⁾

b) Zu 6.16 g (0.04 Mol) Diäthylthiophosphinsäure in 150 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man wie unter 4.a) 10 ccm Pyridin und 2.70 g (0.02 Mol) S_2Cl_2 in 150 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird ein teils kristalliner, teils öliges Rückstand erhalten, der nach Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff 4.24 g (63% d. Th.) V ergibt, identifiziert durch Schmp. (110.5°), Misch-Schmp. (110—111°) sowie durch das IR-Spektrum.

5. Dialkylthiophosphinsäureester

a) Diäthylthiophosphinsäure-propylester, $(C_2H_5)_2P(S)SC_3H_7$: Man erwärmt 10.2 g (0.048 Mol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$ und 6 g (0.048 Mol) Propylbromid in 50 ccm Dioxan während 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten saugt man vom entstandenen NaBr ab, verdampft das Lösungsmittel und destilliert das zurückbleibende Öl i. Vak. Ausb. 8.5 g (90% d. Th.). Farbloses Öl, Sdp.₉ 127°. n_D^{20} 1.5448, d_4^{20} 1.241.

$C_7H_{17}PS_2$ (196.3) Ber. C 42.83 H 8.73 P 15.78 S 32.67

Gef. C 42.75 H 8.79 P 15.91 S 32.47 Mol.-Gew. 194, 191¹⁶⁾

b) Diäthylthiophosphinsäure-butylester, $(C_2H_5)_2P(S)SC_4H_9$: Analog 5.a) aus 10.6 g (0.05 Mol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$ und 4.7 g (0.05 Mol) Butylchlorid. Reaktionsdauer 3 Stdn. Ausb. 7 g (67% d. Th.). Farbloses Öl, Sdp.₁₁ 146.5—147°. n_D^{20} 1.5411, d_4^{20} 1.025.

$C_8H_{19}PS_2$ (210.3) Ber. C 45.69 H 9.09 P 14.73 S 30.49

Gef. C 45.59 H 9.26 P 14.70 S 30.46 Mol.-Gew. 205, 208¹⁶⁾

c) *Diäthylthiophosphinsäure-benzylester*, $(C_2H_5)_2P(S)SCH_2C_6H_5$: Analog 5.a) aus 10.6 g (0.05 Mol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2 H_2O$ und 6.4 g (0.05 Mol) *Benzylchlorid*. Ausb. 11 g (90% d. Th.). Farbloses Öl, Sdp.₁₁ 198—198.5°. n_D^{20} 1.6014, d_4^{20} 1.122.

$C_{11}H_{17}PS_2$ (244.4) Ber. C 54.07 H 7.01 P 12.68 S 26.25

Gef. C 54.07 H 7.05 P 12.74 S 26.12 Mol.-Gew. 239, 235¹⁶⁾

d) *Dipropyldithiophosphinsäure-butylester*, $(C_3H_7)_2P(S)SC_4H_9$: Analog 5.a) aus 16.8 g (0.065 Mol) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3 H_2O$ und 8.9 g (0.065 Mol) *Butylbromid*. Ausb. 13 g (91% d. Th.). Farbloses Öl, Sdp._{10.5} 158—159°. n_D^{20} 1.5156, d_4^{20} 0.992.

$C_{10}H_{23}PS_2$ (238.4) Ber. C 50.38 H 9.72 P 12.99 S 26.90

Gef. C 50.82 H 9.55 P 12.87 S 26.70 Mol.-Gew. 239, 233¹⁶⁾
