

## KURT ISSLEIB und GEORG HARZFELD

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXIX<sup>1)</sup>**[*N*-Phenyl-thiocarbamoyl]-phosphine**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 18. Juni 1964)

Phenylisothiocyanat reagiert mit sek. Phosphinen  $R_2PH$  ( $R = c-C_6H_{11}, C_6H_5, C_2H_5$ ) unter Bildung der [*N*-Phenyl-thiocarbamoyl]-phosphine  $R_2P-C(S)-NHC_6H_5$ . Sie setzen sich mit  $LiC_6H_5$  unter Metallierung zu den entsprechenden Lithium-*[N*-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphinen um. Dieser Verbindungstyp entsteht auch aus Alkaliphosphiden  $MePR_2$  und  $C_6H_5NCS$ , wobei u. a. weiteres  $C_6H_5NCS$  und Lösungsmittel addiert werden. Sowohl in  $[C_6H_5\overset{\ominus}{N}-C(S)-P(c-C_6H_{11})_2]Li^{\oplus}$  als auch in  $[C_6H_5N=C(S^{\ominus})-N(C_6H_5)-C(S)-PR_2]Me^{\oplus}$  ( $R = c-C_6H_{11}, C_6H_5$ ;  $Me = Li, K$ ) liegen mesomeriefähige Anionen vor, die sich mit  $C_2H_5I$  zu  $R_2P-C(SC_2H_5)=NC_6H_5$  oder mit  $C_2H_5OH$  zu  $R_2P-C(S)-NHC_6H_5$  umsetzen. Sek. Diphosphine und prim. Phosphine bilden mit Phenylisothiocyanat ebenfalls [*N*-Phenyl-thiocarbamoyl]-phosphine  $C_6H_5HN-C(S)-PR-[CH_2]_n-PR-C(S)-NHC_6H_5$ ,  $RP[C(S)-NHC_6H_5]_2$  und  $RHP-C(S)-NHC_6H_5$  ( $R = C_6H_5, c-C_6H_{11}$ ).

Im Zusammenhang mit Additionsreaktionen *P*-substituierter Alkaliphosphide an  $C=C$ - bzw.  $C=N$ -Doppelbindungssysteme, an Carbonylverbindungen, Kohlendioxid, cyclische Äther oder Epoxide<sup>2)</sup> beobachteten wir, daß eine  $P-C$ -Bindung auch mit Phenylisocyanat sowie Phenylisothiocyanat geknüpft wird und daß sich letztere unmittelbar mit prim. und sek. Phosphinen umsetzen. Nachdem die Reaktion zwischen sek. Phosphinen<sup>3)</sup> bzw. Alkaliphosphiden<sup>4)</sup> und Phenylisocyanat beschrieben wurde und unseres Wissens entsprechende Untersuchungen mit Phenylisothiocyanat nicht publiziert sind, sollen im folgenden erste Ergebnisse über Darstellung und Reaktionsverhalten der [*N*-Phenyl-thiocarbamoyl]-phosphine mitgeteilt werden<sup>5)</sup>.

Aus Phenylisothiocyanat – es reagiert u. a. mit Tricyclohexylphosphin<sup>6)</sup> zur Additionsverbindung I<sup>7)</sup> – und sek. Phosphinen entstehen entsprechend der Gleichung (1) die [*N*-Phenyl-thiocarbamoyl]-phosphine II–IV. Während II und III gut kristal-

1) XXVIII. Mitteil.: K. ISSLEIB und B. WALTHER, Chem. Ber. **97**, 3424 [1964], vorstehend.

2) K. ISSLEIB, Z. Chem. **2**, 163 [1962].

3) S. A. BUCKLER und M. EPSTEIN, Tetrahedron [London] **18**, 1211 [1962].

4) A. M. AGUIAR, J. GIACIN und H. J. GREENBERG, J. org. Chemistry **28**, 3545 [1963].

5) G. HARZFELD, Teil der geplanten Dissertat.

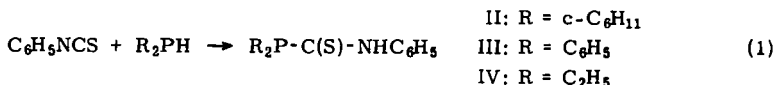
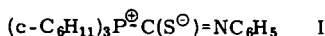
6) K. ISSLEIB und A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 258 [1954].

7) Andere tert. Phosphine verhalten sich analog. Derartige Additionsverbindungen zwischen tert. Phosphinen und Substanzen mit elektrophilen Doppelbindungssystemen sind seit langem bekannt<sup>8)</sup> und auch noch heute wegen ihrer vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von Interesse<sup>9, 10)</sup>.

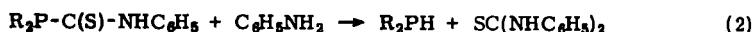
8) A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem., Suppl. **1**, 1 [1861].

9) L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. **68**, 473 [1956]; daselbst weitere Lit.

10) P. A. CHOPARD und R. F. HUDSON, Z. Naturforsch. **18b**, 509 [1963].

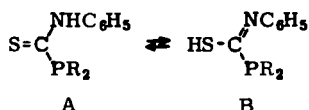


lisieren, ist IV nur als gelbes, viskoses Öl, das sich bei Reinigungsversuchen durch Destillation i. Vak. unter Braunfärbung zersetzt, erhältlich. Das Entstehen von IV wird durch Umsetzung mit HgBr<sub>2</sub>, wobei sich (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-C(S)-NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·HgBr<sub>2</sub> bildet, bewiesen. Eine analoge Additionsverbindung bildet auch II. II-IV sind bemerkenswert luft- und hydrolysebeständig, werden aber durch Anilin nach G. (2) zu



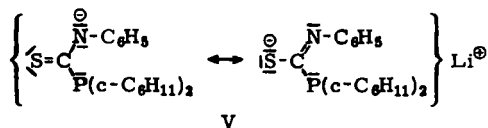
sek. Phosphinen und *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff zersetzt. Die Zersetzung wurde für II näher untersucht und das nach (2) gebildete Dicyclohexylphosphin aus äther. Lösung nach Zugabe von LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> als LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> charakterisiert.

Für die Struktur von II-IV ist entsprechend



prinzipiell ein vom Lösungsmittel abhängiges Tautomeriegleichgewicht zu diskutieren. Während die IR-Spektren<sup>11)</sup> in Nujol für II und III nur die NH-Valenzschwingungsbande bei 3.11 μ (3215/cm) bzw. 3.01 μ (3325/cm) zeigen, ist polarographisch<sup>11)</sup> für II und III in Methanol eine gut ausgeprägte anodische Welle bei -0.08 ± 0.03 V festzustellen, was ein Tautomeriegleichgewicht (vgl. auch IR-Spektrum von X) wahrscheinlich macht. II und III reagieren aber mit Alkylhalogeniden nach der Form A, denn hierbei entstehen nicht die aus einer Isothiocarbamoylphosphinform B zu erwartenden Thiuroniumsalze<sup>12)</sup>.

II-IV reagieren mit LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> unter Metall-Wasserstoff-Austausch, wie es am Beispiel des Lithium-dicyclohexyl-[*N*-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphins (V) näher untersucht wurde. Für V ist ein mesomeriefähiges Anion

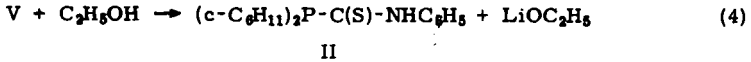
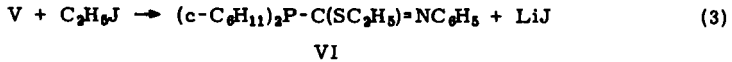


zu diskutieren, wie es die Umsetzung mit Äthyljodid bzw. die Solvolyse veranschaulicht. So liefert die äther. Lösung von V einmal mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J das Dicyclohexyl-[*S*-äthyl]-*N*-

<sup>11)</sup> Dr. A. KOLBE und Dr. H. MATSCHNER danken wir für die Durchführung der Messungen. Die anodische Welle ist im Konzentrationsbereich von 4·10<sup>-5</sup> bis 3·10<sup>-3</sup> *m* linear abhängig. Grundelektrolyt: 0.1 *m* NaClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>OH; Vergleichselektrode: gesätt. LiCl in CH<sub>3</sub>OH. Die Verbindungen R<sub>2</sub>P(S)SH zeigen polarographisch analoges Verhalten. Näheres hierüber wird in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

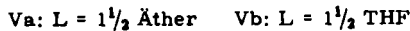
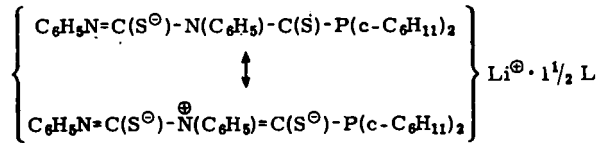
<sup>12)</sup> N. F. ALBERTSON und R. O. CLINTON, J. Amer. chem. Soc. 67, 1222 [1945].

phenyl-isothiocarbamoyl]-phosphin (VI), zum anderen mit Äthanol die Verbindung II (Gl. (3), (4)).



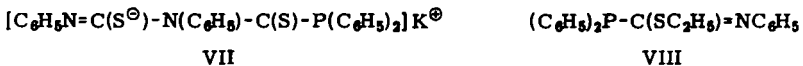
Das IR-Spektrum von VI in Nujol zeigt eine C=N-Bande bei 6.32  $\mu$  (1580/cm) und charakterisiert die Form B von II.

V bildet sich ebenfalls aus äquimolaren Mengen  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  und Phenylisothiocyanat. Werden aber die Reaktionskomponenten nicht im Molverhältnis 1:1, sondern mit überschüss. Phenylisothiocyanat umgesetzt, so addiert V ein weiteres Mol.  $C_6H_5NCS$  und  $1\frac{1}{2}$  Moll. Lösungsmittel. Für diese Verbindung ist in Analogie zu bekannten Additionsverbindungen tert. Phosphine bzw. Amine mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten<sup>8,13,14)</sup> folgende Struktur anzunehmen:



Entsprechend V reagieren auch Va und Vb mit  $C_2H_5J$  bzw.  $C_2H_5OH$  zu VI bzw. II.

Andere Alkaliphosphide des Typs  $MePR_2$  zeigen ein dem  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  analoges Reaktionsverhalten. So liefert z. B.  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan mit überschüss. Phenylisothiocyanat in THF das Kalium-diphenyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin- $C_6H_5NCS \cdot THF$  (VII), wofür die gleiche Struktur wie für Va, b zu diskutieren ist, was durch die Umsetzungen mit  $C_2H_5J$  zu  $(C_6H_5)_2P-C(SC_2H_5)=NC_6H_5$  (VIII) oder mit  $C_2H_5OH$  zu III bewiesen wird. Außerdem zeigt VIII eine für die Isothiocarbamoyl-phosphinform (B) charakteristische C=N-Valenzschwingungsbande bei 6.40  $\mu$  (1560/cm).

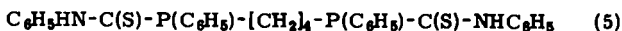


Nach orientierenden Versuchen reagieren auch sek. Diphosphine und prim. Phosphine mit Phenylisothiocyanat unter Bildung der entsprechenden N-Phenyl-thiocarbamoyl-phosphine<sup>15)</sup>. Aus Tetramethylen-1.4-bis-phenylphosphin und Phenylisothiocyanat entsteht in Benzol gemäß (5)

<sup>13)</sup> M. PESTEMER und D. LAUERER, Angew. Chem. 72, 612 [1960].

<sup>14)</sup> M. SEEFELDER, Chem. Ber. 96, 3243 [1963].

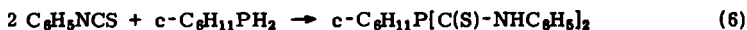
<sup>15)</sup> Weitere Ergebnisse hierüber, auch unter Verwendung anderer Isothiocyanate, werden später publiziert. Außerdem wird das Reaktionsverhalten von Alkaliphosphiden des Typs  $MePHR$  zu  $C_6H_5NCS$  z. Z. noch untersucht.



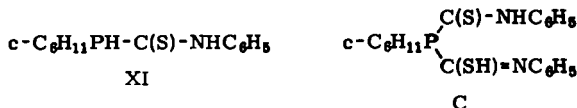
IX

das Tetramethylen-1.4-bis-[phenyl-(*N*-phenyl-thiocarbamoyl)-phosphin] (IX).

Cyclohexylphosphin bildet mit Phenylisothiocyanat — auch bei Einsatz äquimolarer Mengen der Komponenten — bevorzugt das Cyclohexyl-bis-[*N*-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin (X) neben geringen Mengen Cyclohexyl-[*N*-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin (XI). Während die Umsetzung entsprechend Gl. (6)



X

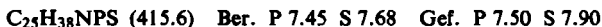


ohne Lösungsmittel ausschließlich X liefert, kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch in Äther bei einem Umsetzungsverhältnis 1:1 zunächst X und dann XI. Das IR-Spektrum von X enthält sowohl die NH- als auch die C=N-Valenzschwingungsbande bei 3.18  $\mu$  (3150/cm) bzw. 6.37  $\mu$  (1575/cm), so daß im Molekül eine A- sowie B-analoge Struktur gemäß C vorliegt. Diese Tautomerie ist in IX und XI nicht nachweisbar, da im IR-Spektrum von IX nur die NH-Bande bei 3.18  $\mu$  (3150/cm) und in dem von XI neben der PH-Bande bei 4.36  $\mu$  (2290/cm) auch nur die NH-Bande bei 3.14  $\mu$  (3190/cm) auftreten.

Wie II—IV sind auch IX—XI luft- und hydrolysebeständig. Mit Ausnahme von IV zeichnen sich die [*N*-Phenyl-isothiocarbamoyl]- und [*N*-Phenyl-thiocarbamoyl]-phosphine durch gutes Kristallisationsvermögen aus.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>16)</sup>

*Tricyclohexyl-[N-phenyl-isothiocarbamoyl]-phosphoniumbetain (I)*: 3.0 g (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P und 1.5 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS werden in 20 ccm Benzin (120°) 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Während des Abkühlens scheidet sich I in gelben Kristallen ab. Ausb. 3.9 g (86%), Schmp. 127°. I löst sich in Benzin, Benzol und THF.



*Dicyclohexyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin (II)*: Zu 10.0 g (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PH gibt man 6.76 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS. Unter starker Erwärmung und Farbvertiefung nach Gelborange erstarrt das Reaktionsgemisch nach etwa 10 Min. zu einem festen Kristallblock. II wird aus Äthanol umkristallisiert, über eine G 3-Fritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 15.5 g (93%), Schmp. 118°. II löst sich gut in Benzol, THF, Schwefelkohlenstoff, Chlorbenzol und Tetra-chlorkohlenstoff, schwer in Äthanol und Äther und ist luftbeständig.



*Diphenyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin (III)*: Analog II entsteht aus 38 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH und 27.5 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS zunächst ein gelborangefarbenes Öl, das nach gelindem Erwärmen im

<sup>16)</sup> Vgl. frühere Mitteil.

Verlaufe von 20 Min. erstarrt. *III* wird aus Äthanol umkristallisiert und wie üblich isoliert. Ausb. 55 g (84%), Schmp. 119°. *III* ist luftbeständig und besitzt die gleichen Löslichkeits-eigenschaften wie *II*.

$C_{19}H_{16}NPS$  (321.1) Ber. P 9.64 S 9.98 Gef. P 9.75 S 10.10

*Diäthyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin (IV)*: Analog *II* erhält man aus 18.7 g  $(C_2H_5)_2PH$  und 28.2 g  $C_6H_5NCS$  ein gelborangefarbenes Öl, das sich Kristallisationsversuchen widersetzt. *IV* wird als  $HgBr_2$ -Addukt charakterisiert.

$C_6H_5NH-C(S) \cdots P(C_2H_5)_2 \cdot HgBr_2$ : Zum vorstehenden Öl in 100 ccm THF werden 74.8 g  $HgBr_2$  in 100 ccm THF gegeben. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag, der aus Benzol umkristallisiert wird. Ausb. 63 g (51%), Schmp. 144°. Das *Addukt* ist luftbeständig, löst sich in THF, Benzol und Chlorbenzol und ist nahezu unlöslich in Äthanol und Äther.

$C_{11}H_{16}NPS \cdot HgBr_2$  (585.7) Ber. P 5.28 Br 27.29 Gef. P 5.21 Br 27.10

*Umsetzung von II mit HgBr<sub>2</sub>*: 5.0 g *II* und 5.4 g  $HgBr_2$  werden in 100 ccm THF 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von THF wird der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 8.0 g (77%), Schmp. 164°.  $C_6H_5NH-C(S) - P(c-C_6H_{11})_2 \cdot HgBr_2$  besitzt die gleichen Eigenschaften wie vorstehendes Addukt.

$C_{19}H_{28}NPS \cdot HgBr_2$  (693.7) Ber. P 4.46 Br 23.04 Gef. P 4.58 Br 22.70

*Umsetzung von II mit Anilin*: 5.0 g *II* und 1.4 g *Anilin* werden auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis das Reaktionsgemisch nahezu farblos ist. Während des Abkühlens kristallisiert *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff in farblosen Blättchen aus. Nach Zugabe von kaltem Äther werden sie abfiltriert und getrocknet. Schmp. 152°.

Das äther. Filtrat enthält  $(c-C_6H_{11})_2PH$ , das mit  $LiC_6H_5$  versetzt wird, wobei 2.5 g (84%)  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  ausfällt.

*Lithium-dicyclohexyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin (V)*

a) Aus  $LiP(c-C_6H_{11})_2$ : Zu einer Suspension von 6.0 g  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  in 30 ccm Äther gibt man 3.9 g  $C_6H_5NCS$  in 20 ccm Äther, wobei sich  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  unter starker Erwärmung des Äthers sofort löst. Aus der hellgelben Lösung kristallisiert *V* nach Aufbewahren im  $CO_2$ /Methanol-Kältebad. *V* wird über eine G3-Fritte abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.0 g (85%).

*V* liefert in Äther nach Zugabe von Äthanol *II*.

b) Aus  $C_6H_5NH-C(S) - P(c-C_6H_{11})_2$  (*II*): 10.0 g *II* in 100 ccm Äther werden mit 2.53 g  $LiC_6H_5$  in 30 ccm Äther versetzt. Man erhält eine hellgelbe Lösung, aus der *V*, wie zuvor beschrieben, isoliert wird. Ausb. 7.0 g (68%). *V* ist äußerst luftempfindlich und löst sich sehr gut in Äther, Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan. Zers. ab 190° unter Braunfärbung.

$LiC_{19}H_{27}NPS$  (339.2) Ber. Li 2.04 P 9.13 S 9.45 Gef. Li 2.03 P 9.11 S 9.62

*Dicyclohexyl-[S-äthyl-N-phenyl-isothiocarbamoyl]-phosphin (VI)*: 3.1 g *V* und 1.4 g  $C_2H_5J$  in 100 ccm Äther werden 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wird die äther. Schicht abgetrennt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält in nahezu quantitat. Ausb. *VI* vom Schmp. 81°.

$C_{21}H_{32}NPS$  (361.3) Ber. P 8.57 S 8.88 Gef. P 8.76 S 9.04

*Lithium-dicyclohexyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS · 1½ Lösm. (Va, b)*

*Va* aus Äther: Analog *V* werden 2.3 g  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  und 3.3 g  $C_6H_5NCS$  in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach Abdestillieren von etwa 30 ccm Äther kristallisiert aus der hellgelben Lösung

*Va*, das wie üblich isoliert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 5.8 g (86%), Schmp. 59°. *Va* bildet sich auch aus *V* und  $C_6H_5NCS$  in Äther, Schmp. 56°.

$LiC_{19}H_{27}NPS \cdot C_6H_5NCS \cdot 1\frac{1}{2}(C_2H_5)_2O$  (585.5) Ber. Li 1.18 P 5.29 S 10.95  
Gef. Li 1.14 P 5.45 S 10.95

*Vb* aus THF: Zu einer Lösung von 9.0 g  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  in 200 ccm THF gibt man überschüss.  $C_6H_5NCS$ . Die Lösung wird bei Raumtemperatur i. Vak. eingengt und der Rückstand mit kaltem Äther versetzt. *Vb* wird abfiltriert, mit kaltem Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 13.6 g (51%), Schmp. 110°.

$LiC_{19}H_{27}NPS \cdot C_6H_5NCS \cdot 1\frac{1}{2}C_4H_8O$  (582.5) Ber. Li 1.19 P 5.32 S 11.01  
Gef. Li 1.12 P 5.41 S 11.20

*Kalium-diphenyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin*  $C_6H_5NCS \cdot THF$  (VII): Zu 19 g  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2Dioxan$  in 200 ccm THF wird überschüss.  $C_6H_5NCS$  gegeben. Unter starker Wärmetönung wird die anfänglich rote Lösung nahezu farblos, wobei gleichzeitig VII als farblose, amorphe Substanz ausfällt. Zur vollständigen Fällung wird Äther zugesetzt, über eine G4-Fritte abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 33 g (87%), Schmp. 188° (Zers.). VII ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und liefert mit Äthanol III.

$KC_{19}H_{15}NPS \cdot C_6H_5NCS \cdot THF$  (566.4) Ber. K 6.90 P 5.47 S 11.32  
Gef. K 7.20 P 5.37 S 11.30

*Diphenyl-[S-äthyl-N-phenyl-isothiocarbamoyl]-phosphin* (VIII): Analog VI werden 12 g VII und 4.7 g  $C_2H_5J$  in 250 ccm Äther umgesetzt. Nach Kochen unter Rückfluß und Zugabe von 100 ccm Wasser wird VIII aus der äther. Schicht wie üblich isoliert. Ausb. nahezu quantit., Schmp. 96° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{20}NPS$  (349.0) Ber. P 8.89 S 9.18 Gef. P 8.98 S 8.99

*Tetramethylen-1.4-bis-[phenyl-(N-phenyl-thiocarbamoyl)-phosphin]* (IX): Man erwärmt 7.5 g  $C_6H_5HP-[CH_2]_4-PHC_6H_5$  und 7.4 g  $C_6H_5NCS$  in 30 ccm Benzol auf dem Wasserbad. IX wird abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 13 g (87%), Schmp. 154°. IX ist luftbeständig und löst sich in Benzol, THF und Dimethylformamid, nicht aber in Äthanol und Äther.

$C_{30}H_{30}N_2P_2S_2$  (544.5) Ber. P 11.38 S 11.78 Gef. P 11.70 S 12.10

*Cyclohexyl-bis-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin* (X): 12.5 g  $c-C_6H_{11}PH_2$  und 30 g  $C_6H_5NCS$  werden 30 Min. auf dem Wasserbad (80°) erhitzt, wobei das Reaktionsgemisch die Farbe von Gelb nach Rotorange ändert und nach einiger Zeit erstarrt. Aus Äthanol erhält man X in gelben Nadeln. Ausb. 29 g (91%), Schmp. 118.5°. X ist luftbeständig, löst sich gut in Benzol, THF und Schwefelkohlenstoff und schwer in Äthanol und Äther.

$C_{20}H_{23}N_2PS_2$  (386.4) Ber. P 8.01 S 16.59 Gef. P 7.98 S 16.95

*Cyclohexyl-[N-phenyl-thiocarbamoyl]-phosphin* (XI): 14.5 g  $c-C_6H_{11}PH_2$  und 17.0 g  $C_6H_5NCS$  werden in 200 ccm Äther 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Äthers wird das gelbe Öl in Äthanol gelöst. Während des Abkühlens kristallisiert zunächst X und nach einiger Zeit XI aus. X und XI werden getrennt abfiltriert und XI wird nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (15%), Schmp. 96°. XI ist luftbeständig und besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie X.

$C_{13}H_{18}NPS$  (251.3) Ber. P 12.32 S 12.76 Gef. P 12.80 S 13.20