

Wilhelm Kuchen und Gerhard Hägele<sup>1)</sup>

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, X<sup>2)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften tert.-butyl-substituierter Thiophosphorylhalogenide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 5. Februar 1970)



Darstellung und Eigenschaften von tert.-Butylthiophosphorylhalogeniden  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 1, 2$ ), der asymmetrischen Verbindungen  $\text{R}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) und  $\text{RP}(\text{S})\text{Br}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) werden beschrieben, IR- und NMR-spektroskopische Daten angegeben.

**On the Knowledge of Organophosphorus Compounds, X<sup>2)</sup>**

**Synthesis and Properties of tert-Butyl Substituted Thiophosphoryl Halides**

Synthesis and properties of the tert-Butylthiophosphorylhalides  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 1, 2$ ), the asymmetric compounds  $\text{R}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) and  $\text{RP}(\text{S})\text{Br}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) are described, i.r.- and n.m.r.-data are reported.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Organophosphorverbindungen interessierte uns der Einfluß sperriger Substituenten auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Substanzen. Darüber hinaus benötigten wir für spektroskopische Untersuchungen asymmetrische Dialkylphosphorverbindungen des Typs  $\text{R}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7; \text{X} = \text{Br}$ ), sowie Methyl-tert.-butylthiophosphorylderivate  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{SH}, \text{O}^-, \text{S}^-, \text{OR}, \text{H u. a.}$ ), die sich durch explizit interpretierbare Infrarot- bzw. Kernresonanzspektren erster Ordnung auszeichnen sollten.

Aus diesen Gründen synthetisierten wir eine Reihe von tert.-butyl-substituierten Thiophosphorylderivaten. Im folgenden wird zunächst über Darstellung und Eigenschaften von tert.-Butylthiophosphorylhalogeniden berichtet, die nach verschiedenen Methoden hergestellt wurden.

### 1. Darstellung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$ und $\text{R}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$

Verbindungen dieses Typs mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7; n = 1, 2$  wurden von uns nach Verfahren a)–c) dargestellt und zwar durch folgende Umsetzungen:

<sup>1)</sup> Die vorliegenden Ergebnisse sind überwiegend Teil der Dissertat. G. Hägele, Techn. Hochschule Aachen 1969.

<sup>2)</sup> IX. Mittel.: W. Kuchen und B. Knop, Chem. Ber. 99, 1663 (1966).

### a) Phosphor(III)-halogenide bzw. Alkylphosphordihalogenide mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$

$\text{PCl}_3^{3)}$  und  $\text{PBr}_3$  reagieren mit  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  je nach den Reaktionsbedingungen (molares Verhältnis der Reaktionspartner; Temperatur) selektiv zu den mono- bzw. bis-tert.-butyl-substituierten Halogeniden  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PX}_2$  bzw.  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PX}$ , die durch Anlagerung von Schwefel die Thiohalogenide  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)X}_2$  und  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P(S)X}$  geben<sup>4)</sup>. Ausgehend von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  bzw.  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{PBr}_2$  erhält man analog die asymmetrischen Verbindungen  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$  und  $i\text{-C}_3\text{H}_7(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ . Das hierfür erforderliche  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{PBr}_2$  läßt sich leicht durch Umsetzung von  $\text{PBr}_3$  mit  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  gewinnen und reagiert ebenfalls glatt mit Schwefel zu  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{P(S)Br}_2$ .

Da die tert.-Butylphosphor(III)-bromide im Vergleich zu den Chloriden relativ unbeständig sind — sie hydrolysieren z. B. ziemlich schnell und neigen zur Zersetzung unter Abspaltung von Brom und orangeroter Festkörper —, wurden sie im vorliegenden Fall nicht isoliert, sondern in situ mit Schwefel zu den entsprechenden Thio-bromiden umgesetzt.

Im Gegensatz zur Sulfurierung anderer Alkylphosphorhalogenide verläuft die Anlagerung von Schwefel im Falle der tert.-Butylverbindungen ziemlich träge und nur beim Erhitzen bzw. in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ .

### b) $\text{P(S)Br}_3$ bzw. $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$

Aus den Umsetzungsprodukten äquimolarer Mengen der Reaktionspartner konnten in geringer Ausbeute  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Br}_2$  und  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$  abgetrennt werden.

Überschüssiges  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  gibt mit  $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ , das wir sehr bequem aus  $\text{P(S)Br}_3$  und Tetramethylblei erhielten, ein komplexes Reaktionsgemisch, dessen Komponenten  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Y}$  ( $Y = \text{Br, OH, SH, H}$ ) ohne vorherige physikalische oder chemische Trennung durch NMR-Spektroskopie, insbesondere mit Hilfe der INDOR (inter-nuclear-double-resonance)-Technik identifiziert werden konnten<sup>5)</sup>.

### c) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Br}_2$ mit n-Alkyl-Grignard-Verbindungen

Von besonderem Interesse sind die Reaktionen des tert.-Butylthiophosphoryldibromids: Im Gegensatz zum reaktionsträgeren Chloranalogon kann in dieser Verbindung nämlich mittels Grignard-Reagentien ein Halogenatom selektiv durch Alkyl ersetzt werden. Auf diese Weise wurden  $\text{R}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) in guter Ausbeute zugänglich.

Spektroskopischen Beobachtungen zufolge gibt auch Benzylmagnesiumchlorid in analoger Reaktion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ <sup>6)</sup>. Mit  $\text{ClMg}[\text{CH}_2]_4\text{-MgCl}$  entstand aus tert.-Butylthiophosphoryldibromid das 1,4-Bis-(tert.-butyl-bromothiophosphoryl)butan,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)(Br)-[CH}_2\text{]}_4\text{-P(S)(Br)t-C}_4\text{H}_9$ .

<sup>3)</sup> *W. Voskuil und J. F. Arens*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

<sup>4)</sup> *R. Schmutzler* (private Mitteil.) konnte inzwischen auf anderen Wegen ebenfalls  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Cl}_2$  und  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P(S)Cl}$  herstellen.

<sup>5)</sup> *R. Kosfeld, G. Hägele und W. Kuchen*, Angew. Chem. **80**, 794 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 814 (1968).

<sup>6)</sup> *G. Hägele und W. Kuchen*, unveröffentlichte Arbeiten.

## 2. Eigenschaften

Die von uns dargestellten tert.-Butylthiophosphorhalogenderivate sind farblose, leicht sublimierbare Festkörper von campherähnlichem Geruch, die unzersetzt schmelzen.  $i\text{-C}_3\text{H}_7(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$  hingegen ist eine farblose Flüssigkeit. Diese Verbindungen lösen sich sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Ligroin (30–50°) können sie bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden. Von Wasser werden sie kaum benetzt.

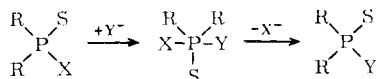
Im Vergleich zu den analogen Methylverbindungen erscheinen die tert.-Butyl-derivate wesentlich reaktionsträger. So sind z. B. die Bis-(tert.-butylthiophosphoryl)-halogenide derart hydrolysebeständig, daß sie sogar ohne merkliche Zersetzung aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden können. Mit Methyl-Grignard-Reagentien lassen sie sich nicht in  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})$  überführen.

Als etwas reaktionsfreudiger erweist sich das  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ; denn durch nucleophile Substitutionen und entsprechende Folgereaktionen konnten aus ihm Derivate des Typs  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{ONa}, \text{SH}, \text{SNa}, \text{OZn}/2, \text{SNi}/2, \text{OCH}_3, \text{O-t-C}_4\text{H}_9$ ) erhalten werden<sup>7)</sup>.

Während Methylthiophosphorylhalogenide mit Grignard-Reagentien Tetraalkyldiphosphindisulfide bilden<sup>8)</sup>, gibt  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{X}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{MgY}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{Br}, \text{J}$ ) kein  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S}) - \text{P}(\text{S})(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{CH}_3$ .

Diese Verbindung erhielten wir auch nicht durch Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$  mit  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ .

Aus den Befunden der vorliegenden Arbeit wird somit eine spezifische Reaktions-trägheit der tert.-Butylthiophosphorylverbindungen ersichtlich. Diese Eigenschaft läßt sich einerseits auf eine sterisch erschwerte nucleophile Substitution vom  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typus<sup>9)</sup> zurückführen:



Aus IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>1)</sup> schließen wir andererseits auch auf eine verstärkte Phosphorhalogenbindung in tert.-Butylthiophosphoryl-derivaten. Hierüber wird demnächst ausführlich berichtet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

## Beschreibung der Versuche

*Vorbemerkungen:* Alle Umsetzungen von Phosphor(III)-Verbindungen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

Da tert.-Butylphosphorverbindungen mit Lösungsmitteln leicht flüchtig sind, wurden ihre Lösungen unter Verwendung einer Füllkörperkolonne (ca. 70 cm lang) eingengt.

Sublimationen wurden — falls nicht anders vermerkt — bei ca. 100°/1 Torr im geschlossenen System durchgeführt. Zur Vorreinigung wurden die Substanzen häufig aus Ligroin (30–50°)

<sup>7)</sup> XI. Mitteil.: *W. Kuchen und G. Hägele*, in Vorbereitung.

<sup>8)</sup> *L. Maier*, *Chem. Ber.* **94**, 3043 (1961).

<sup>9)</sup> *R. F. Hudson*, *Pure appl. Chem.* **1964**, 382.

unter Kühlung mit  $\text{CO}_2$ /Alkohol oder flüssigem Stickstoff auskristallisiert und dann möglichst schnell abgesaugt, eine Arbeitsweise, die im folgenden kurz als „Ausfrieren“ bezeichnet wird.

Sämtliche Schmelzpunkte wurden — falls nicht anders vermerkt — im geschlossenen Röhrchen mit Hilfe eines Schmelzpunktgerätes der Firma Büchi ermittelt. Da die tert.-Butylverbindungen leicht sublimieren, wurde zunächst ihr ungefährender Schmelzpunkt bestimmt. In einer 2. Bestimmung wurde sodann die Substanzprobe von einer Temperatur an, die ca.  $10^\circ$  unter dem zu erwartenden Schmelzpunkt lag, bis zur völligen Schmelze langsam (ca. 2–3/Min.) aufgeheizt.

Zur Analyse wurden die Substanzen in der Parr-Bombe aufgeschlossen. Halogen wurde potentiometrisch mit  $\text{AgNO}_3$ , Schwefel als  $\text{BaSO}_4$ , und Phosphor nach Fällung mit „Quadroliumdiperchlorat“ als  $[(\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{H}_2)]_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]_2$  gravimetrisch bestimmt<sup>10</sup>.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Gitterspektrographen Typ 521, die Protonenresonanzspektren mit einem Varian A 60-11<sup>11</sup> bzw. Bruker HX 60-Spektrometer aufgenommen. Alle  $\delta$ -Werte erhielten wir durch  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplungsexperimente bzw. INDROR-Technik, vorzugsweise an Lösungen in Methylenchlorid mit 3 Vol-% TMS sowie unter Bezugnahme auf  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  als Sekundärstandard. Die  $\delta_{\text{P}}$ -Werte sind beträchtlich vom Lösungsmittel abhängig<sup>6</sup>. Alle  $\delta_{\text{H}}$ - und  $\delta_{\text{P}}$ -Angaben sind auf TMS bzw. 85proz. Phosphorsäure berechnet. Verschiebungen zu höheren Frequenzen bzw. zu niedrigeren Feldstärken hin wurden mit positivem Vorzeichen versehen<sup>12</sup>.

*tert.-Butylthiophosphoryldichlorid*,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ : 80.4 g (0.38 Mol)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ <sup>3</sup>, 2 g wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  und 14 g (0.43 Mol) Schwefel werden in 150 ccm Ligroin ( $100\text{--}140^\circ$ ) unter Stickstoff 6 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Ligroins wird der Rückstand in 300 ccm Ligroin ( $30\text{--}50^\circ$ ) gelöst und von überschüssigem Schwefel sowie von  $\text{AlCl}_3$  abfiltriert. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ$  fällt  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$  als farbloses, kristallines Produkt aus, das abgesaugt wird. Nach Einengen der Mutterlauge und erneutem Ausfrieren wird weiteres  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$  gewonnen. Nach dreimaliger Sublimation des Rohproduktes bei  $75^\circ/2\text{--}3$  Torr erhält man 53 g (73 %)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$  als farblose, wachsartige Substanz, Schmp.  $177.5\text{--}179^\circ$ .

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{PS}$  (191.1) Ber. Cl 37.11 P 16.21 Gef. Cl 37.18 P 16.22

NMR:  $\delta_{\text{H}}[\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 1.50$  ppm;  $|\delta_{\text{P}}| = 26.1$  Hz ( $\text{CCl}_4$ ).

$\delta_{\text{P}} = 118.1 \pm 0.5$  ppm, Entkopplung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

116.4 ppm, INDROR ( $\text{CDCl}_3$ ).

IR (KBr): 1472 m, 1456 m, 1393 s, 1364 m, 1260 ss, 1180 m, 1014 m, 939 m, 801 m, 722 sst, 603 st, 525 sst, 461 st, 400 s, 346/cm.

*Bis-(tert.-butyl)thiophosphorylchlorid*,  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ : 34.5 g (0.19 Mol)  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ <sup>3</sup> werden mit 7 g Schwefel unter Stickstoff während jeweils 2 Stdn. zunächst auf  $160^\circ$  und anschließend auf  $180^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 200 ccm Ligroin ( $30\text{--}50^\circ$ ) aufgenommen, filtriert und aus dem klaren Filtrat das  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  ausgefren. Nach wiederholtem Einengen der Mutterlauge und erneutem Ausfrieren resultiert ein Rohprodukt, aus dem nach dreimaliger Sublimation 29.2 g (72 %)  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ , Schmp.  $101\text{--}102^\circ$ , in farblosen, campherähnlich riechenden Kristallen erhalten werden.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CIPS}$  (212.7) Ber. Cl 16.67 P 14.66 Gef. Cl 16.73 P 14.62

<sup>10</sup> E. Asmus und H. P. Baumert, Z. analyt. Chem. 233, 252 (1968).

<sup>11</sup> Für die Aufnahmen von Protonenresonanzspektren mit dem Varian A 60-Spektrometer, sowie für einen Teil der INDROR-Aufnahmen danken wir Herrn Dozent Dr. R. Kosfeld, Techn. Hochschule Aachen.

<sup>12</sup> Wir schließen uns der Vorzeichendefinition an, die für Veröffentlichungen in Organic Magnetic Resonance verbindlich ist.

NMR:  $\delta_{\text{H}}[\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 1.48 \text{ ppm}$ ;  $|^3\text{J}_{\text{PH}}| = 18.4 \text{ Hz}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

$\delta_{\text{P}} = 144.9 \pm 0.5 \text{ ppm}$ , Entkopplung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
143.8 ppm, INDOR ( $\text{CDCl}_3$ ).

IR (KBr): 1455 st, 1386 m-st, 1362 st, 1170 m-st, 1013 m-st, 1002 m-s, 935 m, 920 m, 797 st, 690 st, 615 st, 561 st, 490 st, 423 m, 394/cm m.

*tert.-Butylthiophosphoryldibromid, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>P(S)Br<sub>2</sub>*

a) Aus  $\text{PBr}_3$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  und Schwefel: 143.5 g  $\text{PBr}_3$  (0.53 Mol) werden in 400 ccm absol. Äther gelöst, unter Stickstoff auf  $-75^\circ$  gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 0.53 Mol  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  in 440 ccm absol. Äther versetzt. Unter lebhafter Reaktion scheidet sich allmählich Magnesiumhalogenid ab, das sich nach einiger Zeit orangegelb färbt. Nach beendeter Zugabe wird 30 Min. zum Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der nunmehr grobkristallin gewordene Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt. Die klare Lösung wird mit 15 g Schwefel (0.47 Mol) und 1 g wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  versetzt, sodann wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend 30 Min. auf  $150^\circ$  erwärmt und nach dem Erkalten in Ligroin ( $30-50^\circ$ ) aufgenommen. Nach Abfiltrieren wird aus der klaren Lösung durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Br}_2$  ausgefroren, das abgenutscht und dreimal sublimiert wird. Gesamtausbeute nach Aufarbeiten der Mutterlauge 72.2 g (45.4%). Farblose Kristalle von campherähnlichem Geruch, Schmp.  $215^\circ$ .

b) Aus  $\text{P(S)Br}_3$  und  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ : 192 g  $\text{P(S)Br}_3$  (0.635 Mol) werden in 250 ccm absol. Äther gelöst und bei  $-15^\circ$  4.5 Stdn. unter Rühren tropfenweise mit 0.66 Mol  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  in 525 ccm Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe wird  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Ein Niederschlag, der hauptsächlich aus Magnesiumhalogenid besteht, wird abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und in Wasser gelöst, die wäßr. Phase wird mehrfach mit Äther ausgezogen und mit dem Filtrat vereinigt. Nach Trocknung der vereinigten ätherischen Lösungen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine halb feste Substanz, die in 1 l Ligroin ( $30-50^\circ$ ) gelöst wird. Nach Filtration, Einengen und Abkühlen auf  $-30^\circ$  scheidet sich ein gelborange gefärbtes Rohprodukt ab, das nach dreimaliger Sublimation farbloses  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Br}_2$  gibt. Ausb. 17.8 g (11%).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{PS}$  (280.0) Ber. Br 57.09 P 11.06 Gef. Br 56.93 P 10.63

NMR:  $\delta_{\text{H}}[\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 1.47 \text{ ppm}$ ;  $|^3\text{J}_{\text{PH}}| = 28.5 \text{ Hz}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

$\delta_{\text{P}} = 85.3 \pm 0.5 \text{ ppm}$ , Entkopplung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
83.5 ppm, INDOR ( $\text{CDCl}_3$ ).

IR (KBr): 1470 m, 1453 st, 1391 s, 1362 s, 1175 m, 1155 m, 1008 m, 937 s-m, 794 sst, 710 sst, 682 sst, 500 m, 465 s, 425 s, 390 s, 378/cm s.

*Bis-(tert.-butyl)thiophosphorylbromid, (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>P(S)Br*: 100 g  $\text{PBr}_3$  (0.37 Mol) werden in 500 ccm Äther gelöst und bei  $-70^\circ$  tropfenweise mit 265 ccm einer 1.48 m Lösung von  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  in Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf  $+20^\circ$  und tropft weitere 265 ccm des Grignard-Reagenzes zu. Nach 18stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur saugt man vom Niederschlag ab und gibt zu der klaren ätherischen Lösung 12 g (0.38 Mol) Schwefel, gelöst in 75 ccm Schwefelkohlenstoff. Sodann engt man die Lösung ein und erwärmt bis zum Beginn einer exothermen Reaktion. Man beläßt das Reaktionsgemisch anschließend 30 Min. bei  $150^\circ$ , versetzt mit Methanol und friert durch Abkühlen mit Methanol/Trockeneis ein Rohprodukt aus, das durch dreifache Sublimation gereinigt wird. Das Sublimationsprodukt wird mit 20 g Kaliumhydroxid in 600 ccm Methanol und 60 ccm Wasser 4 Stdn. zum Rückfluß erwärmt. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen lange farblose Nadeln ab.

Durch Ausfrieren der Mutterlauge mit Methanol/Trockeneis erhält man weiteres (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>P(*S*)Br, insgesamt 38.7 g (40.7%). Nach dreimaliger Sublimation schmelzen die farblosen Kristalle bei 139–140°.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>BrPS (257.2) Ber. Br 31.07 P 12.04 Gef. Br 31.05 P 11.64

NMR:  $\delta_{\text{H}}[\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 1.36 \text{ ppm}$ ;  $|^3\text{J}_{\text{PH}}| = 19 \text{ Hz}$  (CDCl<sub>3</sub>).

$\delta_{\text{P}} = 148.1 \pm 0.5 \text{ ppm}$ , Entkopplung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

146.2 ppm, INDOR (CDCl<sub>3</sub>)

IR (KBr): 1468 st, 1445 st, 1391 m–st, 1365 st, 1175 m–s, 1160 m–s, 1025 m, 1016 m, 935 m, 800 st, 690 sst, 615 sst, 552 m–st, 475 m–st, 433 s, 398/cm ss.

*Methylthiophosphoryldibromid*, CH<sub>3</sub>P(*S*)Br<sub>2</sub>: In einem Fünfhalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer, Tropftrichter und Stickstoffeinleitungsrohr werden 372 g P(*S*)Br<sub>3</sub> (0.123 Mol), 4 g wasserfreies AlCl<sub>3</sub> und 300 ccm trockenes Toluol vorgelegt und bei 30–35° tropfenweise unter Stickstoff mit einer Lösung von 0.41 Mol (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb in ca. 100 ccm Toluol versetzt. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich ein bräunlich gefärbter Niederschlag ab. Tags darauf wird zunächst 3 Stdn. zum Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten unter Feuchtigkeitsausschluß der entstandene Niederschlag abgesaugt. Nach mehrfachem Waschen mit Toluol werden sämtliche Toluolphasen vereinigt und mittels einer Vigreux-Kolonnen (30 cm) weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergibt bei der Vakuumdestillation 195 g (66.7%) CH<sub>3</sub>P(*S*)Br<sub>2</sub> vom Sdp.<sub>17</sub> 85–87° bzw. Sdp.<sub>20</sub> 92–93° (Lit.<sup>13</sup>): 203–204°).

NMR:  $\delta_{\text{H}}(\text{P}-\text{CH}_3) = 3.22 \text{ ppm}$ ;  $|^2\text{J}_{\text{PH}}| = 13.7 \text{ Hz}$ .

IR (kapillar): 1387 m, 1274 m, 892 sst, 875 sst, 759 sst, 638 sst, 400 sst, 335/cm st.

*Methyl-tert.-butyl-thiophosphorylbromid*, CH<sub>3</sub>(*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(*S*)Br

a) Aus *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>P(*S*)Br<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>MgBr: 0.2 Mol CH<sub>3</sub>MgBr in 500 ccm Äther werden bei –5 bis 0° unter Rühren mit 14 g *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>P(*S*)Br<sub>2</sub> (0.05 Mol) in 200 ccm absol. Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur belassen und sodann eine Stde. zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird unter Eiskühlung mit 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und die wäbr. Phase mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat werden die vereinigten Ätherphasen vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand gibt nach zweifacher Sublimation 8.8 g (83%) CH<sub>3</sub>(*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(*S*)Br als farbloses, campherartig riechendes Produkt.

b) Aus CH<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> und *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl: 182 g CH<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub><sup>14</sup>) (0.88 Mol) und 500 ccm absol. Äther werden bei –50° und Rühren tropfenweise mit 370 ccm einer 2.4 *m* Lösung von *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl in Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man 30 Min. zum Rückfluß. Die erkaltete, klare Lösung wird vom Magnesiumhalogenid dekantiert, das mehrfach mit Äther ausgewaschen wird. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit 32 g (1 Mol) Schwefel und 100 ccm Ligroin (100–140°) versetzt. Sodann wird der Äther abgezogen und anschließend das Ligroin abdestilliert. Der ölartige Rückstand wird nochmals kurzfristig auf 150° erwärmt und in Ligroin (30–50°) gelöst. Aus der filtrierten Lösung wird das CH<sub>3</sub>(*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(*S*)Br ausgefrenen, das nach zweifacher Sublimation bei 198–200.5° schmilzt. Ausb. 96 g (51%).

c) Aus CH<sub>3</sub>P(*S*)Br<sub>2</sub> und *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl: 139.1 g CH<sub>3</sub>P(*S*)Br<sub>2</sub> (0.584 Mol) werden in 250 ccm absol. Äther bei –15° 2.5 Stdn. unter Rühren tropfenweise mit 250 ccm einer 2.4 *m* Lösung von *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl (0.614 Mol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch

<sup>13</sup>) L. Maier, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

<sup>14</sup>) L. Maier, J. inorg. nucl. Chem. 24, 1073 (1962).

unter ständigem Rühren  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $30^\circ$  erwärmt. Anschließend wird das Magnesiumhalogenid abgesaugt und die ätherische Lösung eingeengt. Als Rückstand verbleibt ein gelbliches, halbfestes Öl, aus dessen Lösung in 25 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) bereits durch Abkühlung auf  $-30^\circ$  ziemlich reines  $CH_3(t-C_4H_9)P(S)Br$  ausfällt. Durch Einengen der Mutterlauge und wiederholtes Ausfrieren wird weiteres Produkt erhalten. Nach dreimaliger Sublimation des Rohproduktes Ausb. 13.8 g (11%, bez. auf  $CH_3P(S)Br_2$ ) Reinsubstanz, Schmp.  $198-199.5^\circ$ .

$C_5H_{12}BrPS$  (215.1) Ber. Br 37.15 P 14.40 Gef. Br 37.16 P 14.08

NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta_H(P-CH_3) = 2.37$  ppm;  $|^2J_{PH}| = 11.5$  Hz.  
 $\delta_H[P-C(CH_3)_3] = 1.38$  ppm;  $|^3J_{PH}| = 20.8$  Hz.  
 $\delta_P = 107.5 \pm 0.5$  ppm, Entkopplung ( $CH_2Cl_2$ )  
 103.1 ppm, INDOR ( $CDCl_3$ ).

IR (KBr): 1469 st, 1454 s, 1431 m, 1402 m--st, 1388 m--st, 1360 st, 1193 m--st, 1185 m--st, 1132 ss, 1015 m--st, 1006 m--s, 939 m, 890 sst, 874 sst, 802 m--st, 755 sst, 710 ss, 660 sst, 561 sst, 430 sst, 381 st, 342/cm m--st.

Äthyl-tert.-butyl-thiophosphorylbromid,  $C_2H_5(t-C_4H_9)P(S)Br$ : 200 ccm einer 2 m  $C_2H_5MgBr$ -Lösung in Äther werden unter Rühren bei  $0^\circ$  tropfenweise mit einer Lösung von  $t-C_4H_9P(S)Br_2$  in 100 ccm absol. Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch eine Stde. auf Rückflußtemperatur erwärmt, sodann abgekühlt und schnell zu 360 ccm eiskalter 2 n  $H_2SO_4$  gegeben. Nach dem Abtrennen des Äthers wird die wäbr. Phase mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es bleibt ein braungefärbtes Öl zurück, aus dessen Lösung in Ligroin ( $30-50^\circ$ ) beim Abkühlen mit Methanol/Trockeneis gelbe Kristalle ausfallen. Nach Sublimation des Rohproduktes wird erneut aus Ligroin ( $30-50^\circ$ ) umkristallisiert und nochmals sublimiert. Hierbei erhält man farblose Kristalle, Schmp.  $42-43.5^\circ$ . Ausb. 5.5 g (48%, bez. auf  $t-C_4H_9P(S)Br_2$ ).

$C_6H_{14}BrPS$  (229.1) Ber. Br 34.87 S 13.99 Gef. Br 34.86 S 14.21

NMR: a)  $\delta_H[P-C(CH_3)_3] = 1.37$  ppm;  $|^3J_{PH}| [P-C(CH_3)_3] = 19.6$  Hz.  
 b)  $A_3BCX$ -Spektrum der Äthylgruppe<sup>6)</sup>:  $\delta_H(P-CH_2-CH_3) = 1.37$  ppm;  
 $\delta_H(P-CH_2-CH_3) =$  Multipllett zwischen 2.73 und 1.80 ppm;  
 $|^3J_{PH}| (P-CH_2-CH_3) = 19.6$  Hz.  
 $\delta_P = 123.5 \pm 0.5$  ppm, Entkopplung ( $CH_2Cl_2$ ).

IR (kapillar): 1466 m, 1450 st, 1386 m, 1370 s--m, 1357 m--st, 1245 s, 1227 s, 1182 s--m, 1032 m, 1006 m, 993 s--m, 932 s--m, 600 m, 753 sst, 713 sst, 646 st, 564 st, 470 s, 434 m--st, 412 s, 360/cm m.

Isopropylthiophosphoryldibromid,  $i-C_3H_7P(S)Br_2$ : Einer Lösung von 144 g (0.53 Mol)  $PBr_3$  in 450 ccm trockenem Äther werden unter Stickstoff bei  $-75^\circ$  325 ccm einer 1.76 m Lösung (0.534 Mol) von  $i-C_3H_7MgBr$  in Äther zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren zunächst noch eine Stde. bei dieser Temperatur belassen und dann allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Zur vollständigen Abscheidung des Magnesiumbromids werden 200 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) zugegeben und nach 24stdg. Stehenlassen die überstehende klare Lösung zu 15 g (0.47 Mol) Schwefel und 1 g wasserfreiem  $AlCl_3$  gegeben. Das Lösungsgemisch wird über eine Füllkörperkolonne (70 cm) abdestilliert, der Rückstand unter Rühren mit 20 ccm Ligroin ( $100-140^\circ$ ) versetzt und sodann langsam auf ca.  $120-140^\circ$  erwärmt. Hierbei setzt unter Dunkelfärbung des Gemisches exotherme Reaktion ein und die Umsetzung ist beendet. Nach wiederholter Fraktionierung erhält man

87 g (62%, bez. auf  $PBr_3$ ) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.<sub>14</sub> 105°, die sich nach einiger Zeit braunrot verfärbt.

$C_3H_7Br_2PS$  (265.9) Ber. Br 60.2 P 11.75 S 12.05 Gef. Br 60.4 P 11.41 S 12.29

NMR:  $\delta_H[P-CH(CH_3)_2] = 1.41$  ppm;  $|^3J_{PH}| = 31.5$  Hz;  $\delta_H[P-CH(CH_3)_2] = 2.90$  ppm;  $|^2J_{PH}| = 6.7$  Hz;  $|^3J_{HH}| = 6.7$  Hz ( $CH_2Cl_2$ ).

$\delta_P = 74.0 \pm 0.5$  ppm, Entkopplung ( $CH_2Cl_2$ ).

IR (kapillar): 1458 m-st, 1448 m-st, 1380 m, 1361 m, 1270 ss, 1230 s-m, 1150 s, 1080 s, 1035 m, 1025 m, 928 s, 870 m, 720 sst, 620 st, 598 m-st, 466 st, 455 st, 405 m, 385 m, 362/cm m.

*Isopropyl-tert.-butyl-thiophosphorylbromid, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(S)Br*: Wie vorstehend beschrieben, stellt man zunächst, ausgehend von 144 g (0.53 Mol)  $PBr_3$ ,  $i-C_3H_7PBr_2$  her, das man, ohne das  $MgBr_2$  zu entfernen, in situ bei  $-35^\circ$  tropfenweise mit 240 ccm einer 2.23 m Lösung von  $t-C_4H_9MgCl$  (0.54 Mol) in Äther versetzt. Nach einer Stde. bei  $-30^\circ$  erwärmt man langsam auf Raumtemperatur, versetzt mit 200 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ), dekantiert nach 24 Stdn. vom Bodensatz und gibt die klare Lösung zu 15 g (0.47 Mol) Schwefel und 1 g wasserfreiem  $AlCl_3$ . Man verfährt sodann, wie bei der Darstellung von  $i-C_3H_7P(S)Br_2$  angegeben.

Ausb. 56.5 g (46.6%, bez. auf  $PBr_3$ ), farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>4</sub> 188°, die sich nach einiger Zeit gelb verfärbt.

$C_7H_{16}BrPS$  (242.9) Ber. Br 32.92 P 12.37 S 13.20 Gef. Br 32.70 P 12.62 S 13.58

NMR:  $\delta_H[P-C(CH_3)_3] = 1.26$  ppm;  $|^3J_{PH}| = 19.2$  Hz;  $\delta_H[P-CH(CH_3)_2] = 1.31/1.10$  ppm\*);  $|^3J_{PH}| = 20.6$  Hz;  $\delta_H[P-CH(CH_3)_2] = 1.50$  ppm;  $|^2J_{PH}| [P-CH(CH_3)_2] = 4.5$  Hz;  $|^3J_{HH}| = 6.8$  Hz ( $C_6H_6$ ).

$\delta_P = 135.4 \pm 0.5$  ppm, Entkopplung ( $C_6H_6$ ).

IR (kapillar): 1461 st, 1451 st, 1389 s, 1378 m-st, 1360 st, 1275 ss, 1237 s, 1175 s, 1075 ss, 1030 m-st, 1008 m, 975 ss, 930 s-m, 872 m, 800 m-st, 715 sst, 697 sst, 655 ss, 630 st, 570 m, 552 st, 476 st, 425 s, 415 ss, 365/cm s.

*1,4-Bis-(tert.-butyl-bromothiophosphoryl)butan, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>P(S)Br-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>P(S)Br*: 105 ccm einer 0.95 m Lösung von  $ClMg[(CH_2)_4MgCl]^{15)}$  (0.1 Mol) werden mit 100 ccm Äther verdünnt und bei  $0-10^\circ$  tropfenweise mit einer Lösung von 28 g  $t-C_4H_9P(S)Br_2$  (0.1 Mol) in 100 ccm Äther versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen auf Rückflußtemperatur wird die abgetrennte klare Lösung eingeeengt und der Abdampfückstand aus  $CHCl_3$  umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (9.2%) farblose Nadeln, Schmp. 262.5-264.5°.

$C_{12}H_{26}Br_2P_2S_2$  (456.3) Ber. P 13.58 S 14.06 Gef. P 13.20 S 14.10

NMR:  $\delta_H[P-C(CH_3)_3] = 1.40$  ppm;  $|^3J_{PH}| [P-C(CH_3)_3] = 21$  Hz ( $CDCl_3$ );  $\delta_H[(CH_2)_4]$ -Gruppierung: Multiplett um 2.1 ppm.

$\delta_P = 118.8 \pm 0.5$  ppm, Entkopplung ( $CH_2Cl_2$ ).

IR (KBr): 1475 m, 1470 m, 1460 st, 1388 m, 1364 st, 1198 m, 1182 m-st, 1082 m, 1022 s-m, 1015 m, 1508 m, 945 s, 938 s-sst, 837 sst, 808 m-s, 783 m, 765 sst, 730 s-m, 713 sst, 670 st, 660 sst, 588 sst, 462 m, 450 m, 433 m-st, 418 m, 404 m, 377 m-st, 351/cm m.

\* Die Methylgruppen in  $PCH(CH_3)_2$  sind chemisch nichtäquivalent. Die Größe der Nichtäquivalenz ist abhängig vom Lösungsmittel und der Konzentration der Lösung. In Benzol beträgt  $\Delta\nu_{CH_3} = 12.4$  Hz (60 MHz)<sup>6)</sup>.

<sup>15)</sup> M. Sanders, Chem. Ber. 95, 473 (1962).