

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

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

## Darstellung und Eigenschaften von Methyl-*tert*.-butyl-thiophosphinsäure-Derivaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 27. Februar 1970)



Darstellung und Eigenschaften der Methyl-*tert*.-butyl-thiophosphinsäure-Derivate des Typs  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br, OR, OH, ONa, O-Chinin} \cdot \text{H, OZn}/_2, \text{SNa, Cl}$  und  $\text{t-C}_4\text{H}_9$ ) werden beschrieben und ihre IR- und NMR-spektroskopischen Daten mitgeteilt.

### On the Knowledge of Organophosphorus Compounds, XI<sup>2)</sup>

#### Preparation and Properties of Methyl-*tert*-butylthiophosphinic Acid Derivatives

Synthesis and properties of the methyl-*tert*-butylthiophosphinic acid derivatives  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br, OR, OH, ONa, O-Chinin} \cdot \text{H, OZn}/_2, \text{SNa, Cl}$  and  $\text{t-C}_4\text{H}_9$ ) are described. I. r. and n. m. r. data are reported.



Im Zusammenhang mit infrarot- und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen<sup>3)</sup> benötigten wir asymmetrische Organophosphorverbindungen des Typs  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, OH, ONa, OCH}_3, \text{O-t-C}_4\text{H}_9, \text{SNa, t-C}_4\text{H}_9$  u. a.).

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Substanzen eignet sich, wie wir fanden, vor allem das Methyl-*tert*.-butyl-thiophosphinsäurebromid  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$  (**1**). Es ist auf verschiedenen Wegen leicht zugänglich<sup>2)</sup>.

**1** kann hinsichtlich seiner Reaktivität zwischen das sehr reaktionsbereite  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ <sup>4)</sup> und das außergewöhnlich reaktionsträge  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ <sup>2)</sup> eingeordnet werden. Durch nucleophile Substitution gelang es nämlich, **1** in Derivate des Typs  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{O-t-C}_4\text{H}_9, \text{OK, SNa}$ ) überzuführen, aus denen dann weiterhin die Verbindungen mit  $\text{X} = \text{OH, ONa, O-Chinin} \cdot \text{H}$  und  $\text{OZn}/_2$  hergestellt wurden.

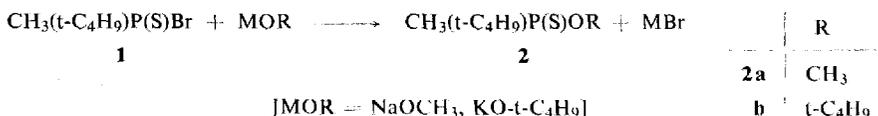
<sup>1)</sup> Die vorliegenden Ergebnisse sind überwiegend Teil der Dissertat. *G. Hägele*, Techn. Hochschule Aachen 1969.

<sup>2)</sup> X. Mittel.: *W. Kuchen* und *G. Hägele*, Chem. Ber. 103, 2114 (1970).

<sup>3)</sup> *G. Hägele* und *W. Kuchen*, unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> *K. Sasse* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 12, S. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

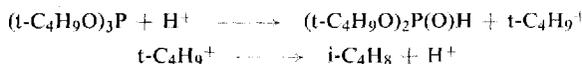
So erhält man durch Umsetzung von **1** mit Alkoholaten in siedendem Äther nach



in guter Ausbeute *O*-Ester der Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäure. **2a** ist eine wachsartige, sehr flüchtige Substanz von campherähnlichem Geruch, die bei 40° i. Vak. schnell sublimiert. **2b**, eine farblose Flüssigkeit von mentholähnlichem Geruch, zersetzt sich durch Thermolyse zu Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäure (**3**) und Isobuten.



Bei der thermischen Zersetzung von **2b** handelt es sich möglicherweise um einen autokatalytischen Prozeß. Für den Zerfall des ebenfalls thermisch instabilen Triesters der phosphorigen Säure wurde nämlich folgender Mechanismus vorgeschlagen<sup>5)</sup>:

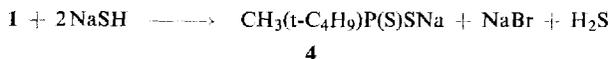


Demnach könnte die Thermolyse von **2b** autokatalytisch durch die Protonen der hierbei entstehenden Säure **3** beeinflusst werden.

Die farblose kristalline Thiophosphinsäure **3** ist in guter Ausbeute durch Hydrolyse von **1** mit Kaliumhydroxid in Dioxan/Wasser zugänglich und bildet ein wasserhaltiges Natriumsalz. Die wasserfreie Verbindung CH<sub>3</sub>(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(S)ONa entsteht aus dem Hydrat i. Vak. bei 90°. Analog zur Diäthylmonothiophosphinsäure<sup>6)</sup> bildet auch **3** mit zweiwertigen Metall-Ionen Komplexe des Typs CH<sub>3</sub>(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(S)OM/2. Der Zinkkomplex zeichnet sich durch gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.

Optisch aktive Säuren des Typs R(RO)P(S)OH (R = Alkyl) bilden mit Brucin und Chinin diastereomere Salzpaare. Die optischen Antipoden kristallisieren hierbei in zwei verschiedenen Kristallformen, nämlich in Nadeln und Prismen<sup>7)</sup>. Auch **3** gibt, wie wir fanden, mit Chinin ein wasserlösliches Salz, das durch wiederholte Kristallisation aus wasserfreiem Aceton in farblose nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)P(S)O sowie in weitere aus Nadeln und Prismen bestehende Fraktionen zerlegt werden kann, die etwas löslicher sind.

Bei der Umsetzung von **1** mit Natriumhydrogensulfid in siedendem Dioxan entsteht nach



<sup>5)</sup> H. Goldwhite und B. C. Saunders, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2409.

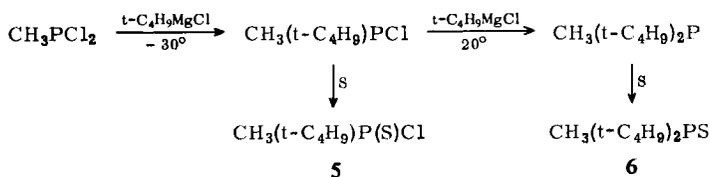
<sup>6)</sup> W. Kuchen und H. Hertel, Chem. Ber. **101**, 1991 (1968).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> H. S. Aaron, J. Braun, T. M. Shryne, H. E. Frack, G. E. Smith, R. T. Uyeda und J. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. **82**, 596 (1960); <sup>7b)</sup> H. S. Aaron, T. M. Shryne und J. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. **80**, 107 (1958).

das Natriumsalz **4** der Methyl-tert.-butyl-dithiophosphinsäure. Die kristallwasserhaltigen glänzenden Schuppen gehen durch Erwärmen i. Vak. in die wasserfreie Verbindung über.

Wäßrige Lösungen von **4** ergeben mit zahlreichen Metall-Ionen Dithiophosphinato-Komplexe  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{SM}/_n$ , die sich durch gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und häufig durch intensive Färbung auszeichnen<sup>8)</sup>.

Ausgehend von  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  stellten wir durch selektive Alkylierung und anschließende Sulfurierung auch das Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäurechlorid (**5**) dar.



Bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  mit  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  im molaren Verhältnis 1 : 2 bildet sich jedoch nicht ausschließlich das tertiäre Phosphin  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ , sondern intermediär entstandenes  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{PCl}$  setzt sich offensichtlich teilweise in einer Nebenreaktion mit  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  zu  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{PH}$  um, das nach Sulfurierung des Reaktionsgemisches als Nickelkomplex  $[\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Ni}$  der Methyl-tert.-butyl-dithiophosphinsäure identifiziert werden kann. Bei der beschriebenen Umsetzung fallen **5** und Methyl-di-tert.-butyl-phosphinsulfid (**6**) im molaren Verhältnis 1 : 2 an, wie durch Protonenresonanzspektroskopie und Heterospinentkopplung gezeigt werden konnte. Dieses Gemisch konnte bisher jedoch noch nicht getrennt werden.

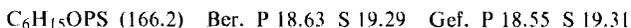
Über die Bildung und Eigenschaften weiterer Methyl-tert.-butylthiophosphinsäure-Derivate  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{J, H, SH, SNH}_2(\text{CH}_3)_2, \text{SNi}/_2, \text{ONH}_2(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3$ )<sup>9)</sup> wird in Kürze berichtet.

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

## Beschreibung der Versuche

Es gelten die gleichen Vorbemerkungen wie in I. c.<sup>2)</sup>. Verschiebungen zu höheren Frequenzen bzw. tieferen Feldstärken werden durch positives Vorzeichen von  $\delta_{\text{H}}$  bzw.  $\delta_{\text{P}}$  gekennzeichnet.

*Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäure-O-methylester*,  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3$  (**2a**): 5.0 g (93 mMol)  $\text{NaOCH}_3$  werden in 50 ccm absol. Äther suspendiert und mit 11 g (51 mMol)  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}^2$  (**1**) in 50 ccm absol. Äther 16 Std. zum Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches, Zugeben von 50 ccm absol. Äther und Abzentrifugieren des ausgefallenen NaBr wird die klare, ätherische Phase über eine Füllkörperkolonne (70 cm) eingengt. Nach wiederholtem Sublimieren des Rückstandes bei 40–50°/1 Torr resultiert eine wachsartige, farblose Substanz von campherähnlichem Geruch, Schmp. 90°, Ausb. 7.1 g (83%, bezogen auf  $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ).



<sup>8)</sup> W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. **81**, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 89 (1969).

<sup>9)</sup> W. Kuchen und G. Hägele, XII. Mitteil., in Vorbereitung.

NMR:  $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.67$  ppm,  $|^2J_{\text{PH}}| = 11.9$  Hz,  $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] 1.19$ ,  $|^3J_{\text{PH}}| 17$ ,  $\delta_{\text{H}}(\text{POCH}_3) 3.66$ ,  $|^3J_{\text{PH}}| 12.5$  (in  $\text{CCl}_4$ );  $\delta_{\text{P}} = 112.0$  ppm (Entkopplung, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (KBr): 1478 st, 1462 st, 1437 m, 1410 m, 1393 m, 1362 st, 1290 st, 1202 m, 1175 m, 1045 sst, 1011 st, 940 m, 890 sst, 772 sst, 748 sst, 658 sst, 556 m, 435 m, 407 s, 397 s, 347/cm ss.

*Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäure-O-tert.-butylester*,  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9$  (**2b**): 7.0 g (52 mMol) *KO-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>* werden in 50 ccm absol. Äther suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 11 g (51 mMol)  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{Br}^{(2)}$  (**1**) in 50 ccm absol. Äther versetzt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion und 4stdg. Rückflußkochen wird die erkaltete Suspension mit 50 ccm Äther versetzt, zentrifugiert und die klare, ätherische Lösung über eine Kolonne (70 cm) eingeeengt. Nach zweifacher Destillation des verbleibenden Rückstandes erhält man 7.0 g (66%) einer farblosen Flüssigkeit von mentholartigem Geruch,  $\text{Sdp}_{0.25} 77-78^\circ$ .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{OPS}$  (208.3) Ber. P 14.87 S 15.39 Gef. P 14.71 S 15.69

NMR:  $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.72$  ppm,  $|^2J_{\text{PH}}| = 12.2$  Hz,  $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] 1.16$ ,  $|^3J_{\text{PH}}| 17.2$ ,  $\delta_{\text{H}}[\text{POC}(\text{CH}_3)_3] 1.54$ ,  $|^4J_{\text{PH}}| 0.5$  (in  $\text{CCl}_4$ );  $\delta_{\text{P}} = 98.2$  ppm (Entkopplung, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (kapillar): 1478 st, 1462 st, 1413 m, 1392 st, 1369 sst, 1290 st, 1250 st, 1200 m, 1170 st, 1033 st, 1016 st, 980 sst, 940 st, 914 st, 890 sst, 813 st, 751 st, 727 ss, 690 sst, 613 m-st, 584 ss, 562 m, 495 m, 456 m, 443 m-s, 415 ss, 405 ss, 390 m -s, 362/cm m- s.

*Thermolyse von 2b*: Eine Probe des Esters wird im evakuierten System während 70 Min. langsam auf  $175^\circ$  erwärmt. Nach dieser Zeit kam die Gasentwicklung zum Stillstand. Die Thermolyseprodukte *Isobuten* sowie  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{OH}$  (**3**) als farbloser sublimierter Rückstand wurden infrarotspektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren der Reinsubstanzen identifiziert.

*Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäure*,  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{OH}$  (**3**): Zu 16.3 g (74.3 mMol)  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{Br}$  (**1**) in 75 ccm Dioxan werden unter Rühren 8.3 g (148 mMol) *KOH* in 25 ccm Wasser getropft. In schwach exothermer Reaktion bilden sich zunächst zwei Phasen, nach 8 Stdn. Erwärmen zum Rückfluß ist die Reaktionsmischung jedoch homogen geworden. Sodann entfernt man unverseiftes  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{Br}$  und den größten Teil des Dioxans durch Ausschütteln mit Äther und säuert die wäßrige Phase an. Die hierbei ausfallende Säure wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingeeengt. Der Rückstand gibt nach wiederholter Sublimation farblose Kristalle, Schmp.  $116.5^\circ$ , deren Menge durch analoges Aufarbeiten des unverseiften Bromids auf insgesamt 9.0 g (80%) gesteigert werden kann.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{OPS}$  (152.2) Ber. P 20.35 C 39.46 H 8.61

Gef. P 20.26 C 39.23 H 8.84 Säure-Äquivalentgewicht Gef. 152.3

NMR:  $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.83$  ppm,  $|^2J_{\text{PH}}| = 12.3$  Hz,  $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] 1.25$ ,  $|^3J_{\text{PH}}| 17.7$ ,  $\delta_{\text{H}}[\text{P}(S)\text{OH}] 7.43$  (in  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{P}} = 103.9$  ppm (Entkopplung, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (KBr): 3400-2700 sst, 2160 s, 1477 st, 1463 st, 1412 m-st, 1394 m, 1365 st, 1295 st, 1202 m, 1090 m-st, 1014 m-st, 930 sst, 910 sst, 880 sst, 855 sst, 812 st, 757 sst, 647 sst, 556 st, 425 m, 380/cm m.

*Natrium-methyl-tert.-butyl-thiophosphinat*,  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{ONa}$ : 10.2 g (67.1 mMol)  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{OH}$  (**3**) werden in 25 ccm Aceton gelöst und mit 2.68 g (67.1 mMol) *NaOH* versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion und Filtrieren wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Nach Lösen des Rückstandes in 100 ccm trockenem Aceton, Filtrieren der Lösung und langsamer Zugabe von 500 ccm trockenem Äther fallen blättchenförmige, weißglänzende, wasserhaltige Kristalle aus, die abgesaugt und im Ölpumpenvak. bei  $90^\circ$  über

$P_4O_{10}$  bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 Stdn.) getrocknet werden. Es resultiert eine pulvrige, amorph erscheinende, farblose Substanz, Schmp. 334–336° (Metallblock, geschlossenes Röhrchen), Ausb. 10.5 g (90%).

$NaC_5H_{12}OPS$  (174.2) Ber. P 17.78 S 18.41 Gef. P 17.68 S 18.35

NMR:  $\delta_H(PCH_3) = 1.57$  ppm,  $|^2J_{PH}| = 11.5$  Hz,  $\delta_H[PC(CH_3)_3] 1.13$ ,  $|^3J_{PH}| 16.5$  (in  $D_2O$ );  $\delta_P = 80.6$  ppm (Entkopplung, in  $D_2O$ ).

IR (KBr): 1475 m, 1460 m, 1415 s, 1385 s–m, 1355 m–st, 1285 st, 1210 sst, 1085 st, 1050 m–st, 1012 m, 939 s, 880 sst, 875 sst, 818 m–st, 741 sst, 628 sst, 551/cm st.

*Bis(methyl-tert.-butyl-thiophosphinato)-zink(II)*,  $[CH_3(t-C_4H_9)P(S)O]_2Zn$ : 4.57 g (30 mMol)  $CH_3(t-C_4H_9)P(S)OH$  (3), 1.88 g (15 mMol)  $ZnCO_3$  und 50 ccm Benzol werden 1 Stde. auf Rückflußtemp. erwärmt. Nach Abdestillieren des Benzols und Trocknen i. Vak. hinterbleibt eine glasige Substanz, die in 50 ccm  $CHCl_3$  gelöst wird. Nach Versetzen der filtrierten Lösung mit 50 ccm Ligroin (50–70°) und langsamem Abdestillieren des Lösungsmittels bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. fällt der *Zinkkomplex* als farbloser, amorpher Niederschlag aus. Aus der eingeengten Mutterlauge wird weitere Substanz erhalten. Ausb. 4.08 g (76%). Die Substanz sintert unter Zersetzung ab 300°, ohne zu schmelzen.

$ZnC_{10}H_{24}O_2P_2S_2$  (367.7) Ber. P 16.85 Zn 17.78 Gef. P 16.90 Zn 17.80

NMR:  $\delta_H(PCH_3) = 1.87$  ppm,  $|^2J_{PH}| = 12$  Hz,  $\delta_H[PC(CH_3)_3] 1.18$ ,  $|^3J_{PH}| 17.5$  (in  $CDCl_3$ );  $\delta_P = 90.2$  ppm (Entkopplung, in  $CH_2Cl_2$ ).

IR (KBr): 1475 st, 1460 st, 1410 m, 1391 m–st, 1362 st, 1290 st, 1208 s, 1090 sst (breit), 1012 m, 938 m, 880 sst, 815 st, 748 sst, 625 sst, 558 st, 480 s, 465 m, 438 m, 400 m, 393 m, 356 s, 305/cm m.

*Chininsalz der Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäure*: 3.42 g (22.5 mMol)  $CH_3(t-C_4H_9)P(S)OH$  (3) werden zu einer heiß gesättigten Lösung von 8.52 g (22.5 mMol) *Chinin-trihydrat* in Aceton (ca. 300 ccm) gegeben. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 300 ccm Äther. Hierbei fallen 7.6 g nadelförmige Kristalle (Fraktion 1) aus. Aus der eingeengten Mutterlauge werden 3.8 g weitere Substanz (Fraktion 2) erhalten. Die abgesaugten, i. Vak. getrockneten Kristallfraktionen 1 und 2 werden getrennt erneut aus Aceton umkristallisiert und ergeben die Fraktionen 3 und 4. Aus den vereinigten Mutterlauen werden durch wiederholtes Einengen als jeweils schwerlösliche Komponente die Fraktionen 5–7 isoliert.

Fraktion	Ausb.	Schmp.
3	2.440 g	205.5–206.5°
4	1.614 g	200–204°
5	1.595 g	197–201°
6	0.884 g	196–201°
7	0.649 g	197.5–201.5°

Fraktion 3 bildet farblose, nadelförmige Kristalle; in den Fraktionen 4–7 sind neben gut ausgeprägten Nadeln mikroskopisch auch feinkristalline Anteile nachzuweisen. Sämtliche Fraktionen sind sehr leicht wasserlöslich.

$C_{20}H_{25}N_2O_2[C_5H_{12}OPS]$  (476.6) Ber. C 64.00 H 7.83 S 6.73 Gef. C 63.14 H 7.85 S 6.70

NMR:  $\delta_H(PCH_3) = 1.43$  ppm,  $|^2J_{PH}| = 12$  Hz,  $\delta_H[PC(CH_3)_3] 1.07$ ,  $|^3J_{PH}| 15.5$  (in  $CH_2Cl_2/C_3D_6O$ );  $\delta_P = 81.4$  ppm (Entkopplung, in  $CH_2Cl_2/C_3D_6O$ ).

*Natrium-methyl-tert.-butyl-dithiophosphinat*,  $CH_3(t-C_4H_9)P(S)SNa$  (4): 11.2 g (52 mMol)  $CH_3(t-C_4H_9)P(S)Br^2$  (1), 6.2 g (110 mMol)  $NaSH$  und 50 ccm Dioxan werden unter Rühren 15 Stdn. auf Rückflußtemp. erhitzt. Nach ca. 8 Stdn. ist die  $H_2S$ -Entwicklung beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird abgesaugt und der feste Rückstand mehrfach mit insgesamt 40 ccm Dioxan gewaschen. Aus den vereinigten Dioxanlösungen fallen nach Zugabe von 100 ccm absol. Äther und Kühlen auf  $0^\circ$  schuppenförmige, weißglänzende Kristalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Nach Absaugen der Lösungsmittelreste i. Vak. und Trocknen über  $P_4O_{10}$  (ca.  $40^\circ$ , 1 Torr) erhält man 5.9 g (1%) einer feinpulvrigen farblosen Substanz, die bei  $334-338^\circ$  (Zers.) schmilzt.

$NaC_5H_{12}PS_2$  (190.2) Ber. P 16.28 S 33.71 Gef. P 16.34 S 33.70

NMR:  $\delta_H(PCH_3) = 1.87$  ppm,  $|^2J_{PH}| = 11.5$  Hz,  $\delta_H[PC(CH_3)_3] 1.24$ ,  $|^3J_{PH}| 18$  (in  $D_2O$ );  $\delta_P = 81.1$  ppm (Entkopplung, in  $CH_2Cl_2/C_3D_6O$ ).

IR (KBr): 1475 m, 1460 m; 1455 s, 1415 s, 1408 s, 1385 m, 1356 st, 1284 st, 1188 s, 1010 st, 939 s, 932 s, 885 sst, 880 sst, 808 st, 740 st – sst, 610 sst (breit), 500/cm st.

*Methyl-tert.-butyl-thiophosphinsäurechlorid*,  $CH_3(t-C_4H_9)P(S)Cl$  (5): 100.0 g  $CH_3PCl_2$  (0.86 Mol) werden in 500 ccm Äther gelöst und bei  $-30^\circ$  innerhalb 1.5 Stdn. mit 385 ccm einer 2.23 m Lösung von  $t-C_4H_9MgCl$  in Äther (0.86 Mol) versetzt. Anschließend wird auf ca.  $20^\circ$  erwärmt sowie mit 300 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) versetzt. Nach 24 Stdn. wird die organische Phase vom ausgeschiedenen  $MgCl_2$  abgetrennt und der Rückstand 3mal mit je 500 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) digeriert. Die vereinigten Lösungen werden über 2 g  $AlCl_3$  und 30 g Schwefel (0.91 Mol) eingengt. Der Rückstand wird einige Min. auf  $150^\circ$  erwärmt und anschließend 3mal mit je 500 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) zum Rückfluß erwärmt. Durch wiederholtes Ausfrieren und Einengen erhält man campherähnlich riechende, farblose Kristalle, nach dreimaliger Sublimation Aush. 90.8 g (62%), Schmp.  $188^\circ$ .

$C_5H_{12}CIPS$  (170.6) Ber. Cl 20.78 P 18.15 S 18.76 Gef. Cl 20.45 P 17.90 S 18.52

NMR:  $\delta_H(PCH_3) = 2.16$  ppm,  $|^2J_{PH}| = 11.9$  Hz,  $\delta_H[PC(CH_3)_3] 1.35$ ,  $|^3J_{PH}| 20.2$  (in  $CH_2Cl_2$ );  $\delta_P = 110.8$  ppm (Entkopplung, in  $CH_2Cl_2$ ).

IR (kapillar): 1468 m, 1454 m, 1400 s, 1387 s, 1358 m, 1283 m, 1190 s, 1011 s, 935 s, 890 st, 877 st, 804 m, 760 st, 663 st, 572 st, 468 st, 398 s, 357/cm s.

*Umsetzung von  $CH_3PCl_2$  und  $t-C_4H_9MgCl$  im Molverhältnis 1:2*: 54.5 g (0.38 Mol)  $CH_3PCl_2$  in 400 ccm Äther werden, zunächst während 1 Stde. bei  $-30^\circ$ , dann während 1.5 Stdn. bei  $+20^\circ$ , mit jeweils 173 ccm einer 2.23 m Lösung von  $t-C_4H_9MgCl$  in Äther versetzt. Nach 15 Min. Rückflußkochen werden 250 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) zugegeben und nach 2 Stdn. die organische Phase vom festen Rückstand dekantiert, der anschließend mehrfach mit insgesamt 800 ccm Ligroin ( $30-50^\circ$ ) ausgewaschen wird. Die vereinigten organischen Phasen werden langsam zu 12.1 g (0.38 Mol) Schwefel in 75 ccm Schwefelkohlenstoff getropft und die Lösungsmittel sodann unter allmählicher Temperatursteigerung kontinuierlich über eine Füllkörperkolonne abdestilliert, bis bei einer Badtemperatur von ca.  $130^\circ$  kurzzeitig eine exotherme Reaktion einsetzt. Der Destillationsrückstand wird mehrfach mit Ligroin ( $30-50^\circ$ ) zum Rückfluß erwärmt, die vereinigten Extrakte werden eingengt und die Lösung des hierbei erhaltenen öligen Rückstands in 200 ccm Chloroform zur Entfernung saurer Bestandteile wiederholt mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen des Chloroforms bleibt ein farbloses Öl zurück, aus dem sich nach einigen Stdn. Kristalle abscheiden. Dieses Produkt konnte auch durch wiederholte Fraktionierung i. Vak. nicht aufgetrennt werden. Kernresonanzspektroskopisch<sup>9)</sup> (in  $CH_2Cl_2$ ) wurde es als Gemisch von 5 und 6 identifiziert:

		CH <sub>3</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )P(S)Cl (5)	CH <sub>3</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> PS (6)
$\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3)$	[ppm]	2.17	1.52
$ \text{}^2J_{\text{PH}} $	[Hz]	12.0	11.4
$\delta_{\text{H}}(\text{PCCH}_3)$	[ppm]	1.33	1.30
$ \text{}^3J_{\text{PH}} $	[Hz]	20.3	14.8
$\delta_{\text{P}}(\text{Entkoppl.})$	[ppm]	106.4	62.8
relative Konzentration		1	2

Zur Untersuchung der sauren Bestandteile des ursprünglichen Reaktionsgemisches wird die beim Ausschütteln mit NaHCO<sub>3</sub> erhaltene wäßrige Phase mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel abgedampft. Nach Aufnahme des Rückstandes mit 50 cm Wasser, Neutralisation mit 0.1 n NaOH und Zugabe einer wäßrigen Lösung von Nickelsulfat fällt *Bis(methyl-tert.-butyl-dithiophosphinato)-nickel(II)*<sup>9)</sup> aus, das nach Kristallisation aus Chloroform durch Schmp. 254° und Misch-Schmp. identifiziert wurde. Ausb. ca. 0.5 g.

[79/70]