

### 300. Organische Phosphorverbindungen. IX. Über einige Reaktionen des Methyl dibromphosphins [CH<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub>]

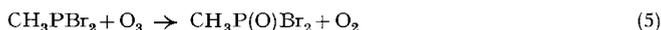
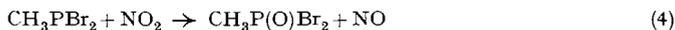
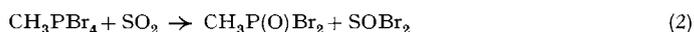
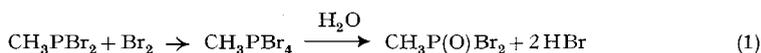
von L. Maier

(24. IX. 63)

Kürzlich berichteten wir über die direkte Synthese von Alkyl- und Arylhalogenphosphinen durch Reaktion von elementarem Phosphor mit Alkyl- und Arylhalogeniden<sup>1)</sup>. Im folgenden werden nun einige Reaktionen des Methyl dibromphosphins, das besonders leicht und in guter Ausbeute hergestellt werden kann, beschrieben.

**A. Darstellung von Methylphosphonsäure-, Methylthiophosphonsäure- und Methylselenophosphonsäure-dibromid.** – Während aus der Literatur zahlreiche Beispiele von Alkylphosphonsäuredichloriden bekannt sind<sup>2)3)4)</sup>, ist bisher erst ein einziges Alkylphosphonsäuredibromid, nämlich Brommethylphosphonsäuredibromid, BrCH<sub>2</sub>P(O)Br<sub>2</sub><sup>5)</sup> beschrieben worden. Ausserdem wurde kürzlich auch von PETROW und Mitarbeiter<sup>6)</sup> das Phenylphosphonsäuredibromid hergestellt.

Wir versuchten zunächst, CH<sub>3</sub>P(O)Br<sub>2</sub> nach Methoden [s. Gleichungen (1)–(5)] herzustellen, die bei den Alkylphosphonsäuredichloriden fast immer zum Ziel führen:



Die Hydrolyse des CH<sub>3</sub>PBr<sub>4</sub> (Gl. 1) konnte nicht beim CH<sub>3</sub>P(O)Br<sub>2</sub> aufgehalten werden. Es wurde ein polymeres Material erhalten. Wahrscheinlich wird CH<sub>3</sub>PBr<sub>4</sub> teilweise sofort zu CH<sub>3</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> hydrolysiert, das dann mit CH<sub>3</sub>P(O)Br<sub>2</sub> unter Bildung von [CH<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>]<sub>x</sub> weiter reagiert.

Die Umsetzung von CH<sub>3</sub>PBr<sub>4</sub> mit SO<sub>2</sub> (Gl. 2) – eine der gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von RP(O)Cl<sub>2</sub> aus RPCl<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub><sup>2)</sup> – führte zwar hauptsächlich zum CH<sub>3</sub>P(O)Br<sub>2</sub> (~ 88%). Daneben entstanden aber auch etwa 12% CH<sub>3</sub>P(S)Br<sub>2</sub>. Wegen der geringen Siedepunkt-Differenzen dieser Verbindungen konnte kein reines CH<sub>3</sub>P(O)Br<sub>2</sub> isoliert werden.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: L. MAIER, *Helv. 46*, 2026 (1963).

<sup>2)</sup> G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, Seite 73.

<sup>3)</sup> J. P. CLAY, *J. org. Chemistry 16*, 892 (1951); A. M. KINNEAR & E. A. PERREN, *J. chem. Soc. 1952*, 3437; N. O. BRACE, *J. org. Chemistry 26*, 3197 (1961); F. ROCHLITZ & H. VILCSEK, *Angew. Chem. 74*, 970 (1962); Z. PELCHOWICZ, *J. chem. Soc. 1961*, 238; O. N. GRISCHINA & R. Z. SABIROWA, *Neftekhimiya 1*, 796 (1961); *Chem. Abstr. 57*, 15146h (1962).

<sup>4)</sup> G. GEISELER, F. ASINGER & M. FEDTKE, *Chem. Ber. 93*, 765 (1960).

<sup>5)</sup> J. A. CADE, *J. chem. Soc. 1959*, 2266.

<sup>6)</sup> K. A. PETROW, W. W. SMIRNOW & W. I. EMELJANOW, *Žr. obšč. Chim. 31*, 3027 (1961); *Chem. Abstr. 55*, 7356g (1961).

Auch die Umsetzung nach (3), die zur Umwandlung der Diphosphinsulfide und der Thiophosphinsäurechloride in die Phosphinsäurechloride mit grossem Erfolg angewandt wurde<sup>7)</sup>, führte zu einem komplexen Gemisch, aus dem kein reines  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$  isoliert werden konnte.

Die Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit  $\text{NO}_2$  nach (4) – diese Methode wurde zur Umwandlung des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$  zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$  mit gutem Erfolg angewandt<sup>6)</sup> ( $\sim 70\%$  Ausbeute) – ergab zwar  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$  ( $\sim 22\%$ ), daneben entstanden aber grosse Mengen  $\text{PBr}_3$  ( $\sim 60\%$ ), dessen Abtrennung von  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$  sich als schwierig erwies.

Schliesslich führte die Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit Ozon (Gl. 5) zum Erfolg. Mit Hilfe dieser neuen Methode konnte  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Br}_2$  in 30-proz. Ausbeute in reiner Form isoliert werden (siehe Tab. 1). Wahrscheinlich kann die Ausbeute gesteigert werden, wenn man die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel durchführt.

Die Darstellung des Methylthiophosphonsäuredibromids (Gl. 6) bereitete keine Schwierigkeiten.  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  reagiert mit Schwefel bei erhöhter Temperatur fast quantitativ und gibt in 95-proz. Ausbeute  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ . Bei der analogen Reaktion der Alkyldichlorphosphine ist  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator notwendig<sup>2)</sup>.



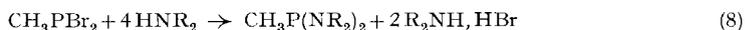
Die Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  bei  $140^\circ$  mit rotem Selen führte (Gl. 7) in 80-proz. Ausbeute zum Methylselenophosphonsäuredibromid. Mit schwarzem Selen reagiert  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  dagegen nicht. Ebenfalls keine Reaktion wurde beobachtet, als  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit Tellur 10 Std. gekocht wurde. Die physikalischen Eigenschaften der  $\text{CH}_3\text{P}(\text{X})\text{Br}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ )-Verbindungen sind in Tabelle 1 angegeben.



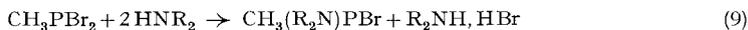
Tabelle 1. *Physikalische Eigenschaften der Methylphosphonsäure-, Methylthiophosphonsäure- und Methylselenophosphonsäure-dibromide  $\text{CH}_3\text{P}(\text{X})\text{Br}_2$*

X	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Chem. Verschiebung ( $^{31}\text{P}$ ) (85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ als Ref.)	Kupplungs- konstante
O	191–195/728		1,5829	2,4278	– 8,5 ± 0,3 ppm	14,7 ± 0,2 cps
S	203–204/720	31–32	1,6527	2,1481	– 20,5 ppm	13 cps
Se	174–176/730; 63– 65/8		1,6349	2,2602	+ 16 ppm	12,2 cps

**B. Darstellung von Bis-dialkylamino-methyl-phosphinen und einige ihrer Reaktionen.** – Wie bereits kurz berichtet<sup>8)</sup>, reagieren sek. Amine mit  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  unter Bildung von Bis-dialkylamino-methyl-phosphinen (Gl. 8). Die höchste Ausbeute an



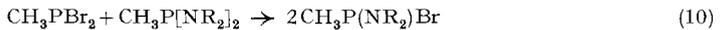
Aminophosphin wird erhalten, wenn man  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  zu einer ätherischen Lösung von sek. Amin tropft. Mit nur 2 Äquivalenten sek.amins reagiert  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  unter Bildung von Methyl-dialkylamino-bromphosphin nach (9). Die gleiche Verbindung wird auch



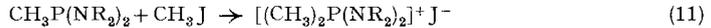
<sup>7)</sup> L. MAIER, Chem. Ber. 94, 3056 (1961); K. A. POLLART & H. J. HARWOOD, J. org. Chemistry 27, 4444 (1962).

<sup>8)</sup> L. MAIER, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

durch Komproportionierung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{P}[\text{NR}_2]_2$  (Gl. 10<sup>9</sup>) erhalten.



Die Umsetzung von Bis-dialkylamino-methyl-phosphinen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  liefert Salze, die, wie von anderer Seite gezeigt wurde<sup>10</sup>), Phosphoniumsalze und nicht Ammoniumsalze sind (Gl. 11):



$\text{CH}_3\text{P}(\text{NR}_2)_2$ -Verbindungen reagieren mit Schwefel schon bei Zimmertemperatur in stark exothermer Reaktion, unter Bildung von Methylthiophosphonsäure-bis-dialkylamiden.

Schliesslich soll noch erwähnt werden, dass Alkyl-bis-dialkylamino-phosphine ausgezeichnete Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Alkylphosphoniten sind<sup>11</sup>). So erhielten wir z. B. bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  nach Gl. 12 bei 90°  $\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  in 76-proz. Ausbeute.

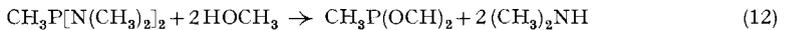
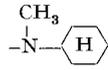
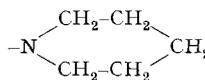
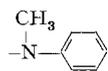
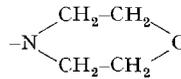


Tabelle 2. *Physikalische Konstanten der Methyl- und Phenyl-aminophosphine  $\text{RP}[\text{Z}]_2$*

R	Z	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	$n_D^{20}$	Ausbeute %	<sup>31</sup> P Chem. Verschiebung in ppm (85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ als Referenz)
$\text{CH}_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	137–141/720 <sup>a)</sup> [oder 62–63/45]		1,4630	73,5	–86,4
$\text{CH}_3$	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	78/5				–80,4
$\text{CH}_3$		116–119/0,13			41,5	–79,6
$\text{CH}_3$		80–82/0,13			28,8	
$\text{CH}_3$		136–138/0,2			27	–76,2
$\text{CH}_3$		87–88/0,15	45–47		62	–82,5
$\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	75–76/0,05 <sup>b)</sup>		1,5510	61	–100,3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	123–124/0,1	31,5–33,5	1,6100	80	–63,9

<sup>a)</sup> Lit. 137–141°/720 Torr<sup>8)</sup>

<sup>b)</sup> Lit. 61°/1 Torr<sup>12)</sup>

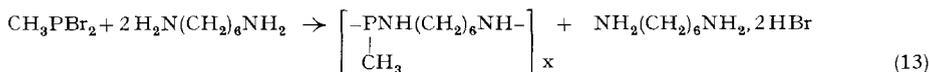
<sup>9)</sup> J. R. VAN WAZER & L. MAIER, 142th ACS Meeting in Atlantic City, N. J., Sept. 1962, Seite 25 T, und J. Amer. chem. Soc., im Druck.

<sup>10)</sup> A. B. BURG & P. J. SLOTA, JR., J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 (1958); G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE & A. P. LANE, J. chem. Soc. 1962, 3984.

<sup>11)</sup> R. SCHLIEBS, DBP 1098940 (9. Febr. 1961).

<sup>12)</sup> G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE & A. P. LANE, J. chem. Soc. 1962, 3984.

Bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit Hexamethyldiamin wurde ein polymeres Produkt erhalten (Gl. 13), das – nach dem Molekulargewicht zu schliessen – aus sieben



Einheiten  $\text{—P}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH—}$  besteht. Als Endgruppen liegen wahrscheinlich freie  $\text{NH}_2$ -Gruppen vor.

Die physikalischen Eigenschaften der dargestellten Methyl-bis-dialkylamino-phosphine sind in Tabelle 2 und die Analysendaten in Tabelle 5 angegeben.

**C. Darstellung von Methyl-dicyano-, Methyl-diisocyano- und Methyl-diisothiocyano-phosphin.** – Der Austausch der Bromatome in  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  durch die Pseudohalogene  $\text{—CN}$ ,  $\text{—NCO}$  und  $\text{—NCS}$  ist durch die Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit den entsprechenden Silbersalzen leicht zu erreichen (Gl. 14).  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$  fällt hierbei in Form von schön ausgebildeten, durchsichtigen monoklinen Kristallen an (Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Zelldimensionen  $a = 9,93 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,99 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,18 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90,6^\circ$ ). Im Gegensatz hierzu kristallisiert  $\text{P}(\text{CN})_3$  tetragonal, Raumgruppe  $\bar{I}4 2d$  mit den Dimensionen  $a = b = 14,00 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,81 \text{ \AA}$ <sup>13</sup>). Weiterhin hervorstechend an den Eigenschaften der cyanidsubstituierten 3wertigen Phosphorverbindungen ist die ausserordentlich hohe positive chemische Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum. Die P—CN-Bindung gleicht hier eher einer P—H-Bindung als einer P-Halogen-Bindung (Tabelle 3).



Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande des  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$  erscheint im IR.-Spektrum bei  $2210 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit, im Vergleich zur  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande des  $\text{P}(\text{CN})_3$  bei  $2204 \text{ cm}^{-1}$ <sup>14</sup>), etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Methyl-di-isothiocyano-phosphin wird mit der besten Ausbeute bei der Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit Quecksilberrhodanid erhalten. Daneben wird es aber auch bei der Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit Bleirhodanid, Ammoniumrhodanid oder Silberrhodanid gebildet.

Im IR.-Spektrum zeigt  $\text{CH}_3\text{P}(\text{NCS})_2$  – ähnlich dem  $\text{P}(\text{NCS})_3$ <sup>15</sup>) – eine ausserordentlich breite, starke Bande bei  $1950 \text{ cm}^{-1}$  ( $2000$  bis  $1900 \text{ cm}^{-1}$ ), welche die Isothiocyanat-Struktur anzeigt.

$\text{CH}_3\text{P}(\text{NCO})_2$  zeigt – ähnlich wie  $\text{P}(\text{NCO})_3$ <sup>16</sup>) – im IR.-Spektrum starke Banden bei  $2300$  und  $1430 \text{ cm}^{-1}$ , welche die Isocyanat-Struktur beweisen.

Tabelle 3. *Physikalische Eigenschaften der Methyl-Pseudohalogenphosphine  $\text{CH}_3\text{PX}_2$*

X	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	<sup>31</sup> P Chemische Verschiebung in ppm (85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ als Referenz)	Kupplungs-konstante
NCO	33–36/6					
NCS	55–57/0,1		1,6741	1,3639	– 37,9	15,8 cps
CN		72–73			+ 81,4 (in Acetonitril)	

<sup>13</sup>) J. J. DALY, Privatmitteilung, Prof. DOYLE BRITTON (Univ. of Minnesota) hat inzwischen eine vollständige Strukturanalyse von  $\text{P}(\text{CN})_3$  durchgeführt (Privatmitteilung).

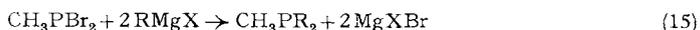
<sup>14</sup>) J. GOUBEAU, H. HAEBERLE & H. ULMER, Z. anorg. allg. Chem. 311, 110 (1961).

<sup>15</sup>) D. B. SOWERBY, J. inorg. nucl. Chemistry 22, 205 (1961).

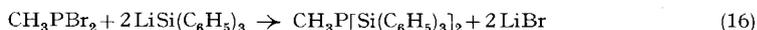
<sup>16</sup>) F. A. MILLER & W. K. BAER, Spectrochim. Acta 18, 1311 (1962).

Die physikalischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

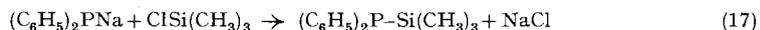
**D. Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit metallorganischen Verbindungen.** - GRIGNARD-Verbindungen reagieren mit  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  unter Bildung von unsymmetrischen tertiären Phosphinen (Gl. 15). So wurde  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$  in 56-proz. Ausbeute und  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{P}$  in 27-proz. Ausbeute erhalten. Der Ersatz nur eines Bromatoms in  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  durch eine Alkyl- oder Arylgruppe kann durch Umsetzung mit organischen Bleiverbindungen erreicht werden<sup>1)17)</sup>.



In diesem Zusammenhang erschien es interessant, auch die Umsetzung des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit Triphenylsilyllithium zu untersuchen. Wie erwartet bildete sich hierbei das Bis-triphenylsilyl-methyl-phosphin (Gl. 16). In ähnlicher Weise reagierten auch Alkylbromarsine mit Triphenylsilyllithium, unter Bildung von triphenylsilyl-substituierten Alkylarsinen.



Als wir unsere Untersuchungen begannen, war neben den unsubstituierten  $\text{H}_3\text{SiPH}_2$  und  $\text{H}_3\text{SiAsH}_2$ <sup>18)</sup> nur eine einzige substituierte Silylphosphin-Verbindung bekannt, die KUCHEN & BUCHWALD<sup>19)</sup> nach Gl. 17 dargestellt hatten. Nach dieser Methode wurde inzwischen eine ganze Anzahl von Verbindungen mit einer Si-P-Bindung hergestellt<sup>20)</sup>. Bisher ist aber noch keine alkylsubstituierte Silylarsin-Verbindung bekannt geworden.



Die physikalischen Eigenschaften der von uns dargestellten Silylphosphin- und Silylarsin-Verbindungen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. *Smp. und Analysendaten der dargestellten Silylphosphin- und Silylarsin-Verbindungen*

Substanz	R	Smp. °C	Analyse					
			Ber. Si%	Gef. Si%	Ber. P%	Gef. P%	Ber. As%	Gef. As%
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{RCH}_3$	P	80	9,95	9,79	5,49	5,41		
	As	166	9,19	9,47	—	—	12,27	12,16
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiAsR}_2$	$\text{CH}_3$	53	7,71	7,23			20,56	21,0
	$\text{C}_2\text{H}_5$	127						

**E. Verschiedene Reaktionen des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ .** -  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  reagiert in ätherischer Lösung mit Brom quantitativ unter Bildung von Methyltetrabromphosphoran, einem weissen Pulver, das extrem feuchtigkeitsempfindlich ist und bei 200° unter Zersetzung schmilzt:



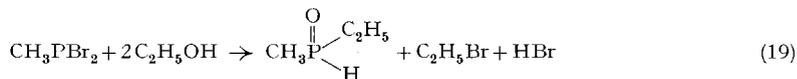
<sup>17)</sup> L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry 24, 1073 (1962).

<sup>18)</sup> A. McDIARMID, Quarterly Reviews X, 208 (1956).

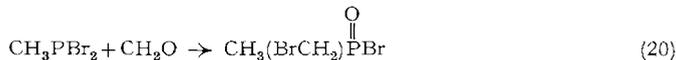
<sup>19)</sup> W. KUCHEN & H. BUCHWALD, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

<sup>20)</sup> A. McDIARMID in «Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry», edited by H. J. EMELEUS & A. G. SHARPE, Academic Press Inc., New York 1961, Seite 246. Siehe auch G. FRITZ & G. POPPENBURG, Angew. Chem. 75, 297 (1963), und Lit. dort referiert.

Mit Alkohol, in Gegenwart von Triäthylamin, reagiert  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  ähnlich wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2^{21)}$ , unter Bildung von O-Äthylmethylphosphinat (Gl. 19). Diese Verbindung zeigt im IR.-Spektrum Banden bei 2340 (P-H), 1238 (P=O), 1165 ( $\text{POC}_2\text{H}_5$ ) und 1050 (P-O-C)  $\text{cm}^{-1}$ .



Im Gegensatz zu  $\text{PCl}_3^{22)}$  und  $\text{RPCl}_2^{23)}$ , die erst bei  $200^\circ$  mit Paraformaldehyd reagieren, reagiert  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  schon bei Zimmertemperatur exotherm mit Paraformaldehyd, unter Bildung von Methyl-brommethyl-phosphinsäurebromid (Gl. 20).



Ich danke den Herren Dr. J. J. DALY für die kristallographischen Daten, H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren und DONALD J. BAUER für einige  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Daten.

### Experimentelles <sup>24)</sup>

(mitbearbeitet von H. PFISTER und K. MUNZ)

**A. Darstellung von  $\text{CH}_3\text{P(X)Br}_2$  (X = O, S, Se). - 1.  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$  (Ozonmethode).** Durch 20,6 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  wird ein ozonisierter Sauerstoffstrom (10–15%  $\text{O}_3$ ) von 50 l/Std. geleitet. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach  $1\frac{1}{2}$  Std. ist die Umsetzung beendet. Bei der fraktionierten Destillation erhält man (nach 1,5 g Vorlauf: Mischung von  $\text{PBr}_3$  und  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$ , Sdp.  $169\text{--}191^\circ/728$  Torr) 6,7 g (30,2% d. Th.)  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$  als wasserklare hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit dem Sdp.  $191\text{--}195^\circ/728$  Torr. IR. (in Substanz; 0,015 mm Dicke): Banden bei 2980 *st*, 2892 *st*, 1400 *st*, 1318 *ss*, 1290 *st*, 1250 *sst* (breit, P=O), 880 *sst* (breit), 746 *sst*, 682 *s* ( $\text{cm}^{-1}$ ).



Bei einem Versuch,  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  in  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$  zu oxydieren, schied sich unter exothermer Reaktion viel weisser Niederschlag aus. Die fraktionierte Destillation ergab ein Gemisch, das laut  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum aus  $\text{PBr}_3$  ( $\sim 60\%$ ),  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  ( $\sim 18\%$ ) und  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$  ( $\sim 22\%$ ) bestand.

In einem weiteren Versuch wurden 36,6 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_4$ , in  $\text{CCl}_4$  suspendiert, mit  $\text{SO}_2$  umgesetzt. Nach 10 Std. Kochen unter Rückfluss und Durchleiten von  $\text{SO}_2$  wurde eine rotbraune Lösung erhalten. Die fraktionierte Destillation ergab 13,5 g einer fast farblosen Flüssigkeit mit dem Sdp.  $195\text{--}197^\circ/717$  Torr. Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum bestand sie hauptsächlich aus  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$  ( $\sim 88\%$ ), neben etwas  $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$  ( $\sim 8\%$ ) und Spuren von  $\text{P(O)Br}_3$  ( $\sim 2,5\%$ ) und  $\text{P(S)Br}_3$  ( $\sim 1,5\%$ ).

Die partielle Hydrolyse von  $\text{CH}_3\text{PBr}_4$  mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  lieferte kein  $\text{CH}_3\text{P(O)Br}_2$ , sondern nur eine dunkelbraune, hochviskose Masse, die nicht näher untersucht wurde.

**2.  $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ .** 100 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  werden mit 16 g Schwefel 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Bei der fraktionierten Destillation erhält man Methylthiophosphonsäuredibromid (109 g; 94,5%) als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp.  $203\text{--}204^\circ/720$  Torr, die nach einiger Zeit kristallisiert; Smp.  $31\text{--}32^\circ$  (Tabelle 1). IR. (in Substanz, 0,015 mm Dicke): Banden bei 2978 *m*, 2890 *m*, 1396 *st*, 1302 *s*, 1284 *st*, 950 *s*, 903 *sst*, 885 *sst*, 763 *sst*, 717 *m*, 648 *st* ( $\text{cm}^{-1}$ ).



Führt man die Reaktion in Xylol durch, so erhält man  $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$  in 65-proz. Ausbeute.  $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$  löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

<sup>21)</sup> B. A. ARBUZOV & N. I. RIZPOLOSHENSKII, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1952, 956.

<sup>22)</sup> G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMANN & P. RUCKSTUHL, Helv. 32, 1175 (1949); Mh. Chem. 87, 202 (1950).

<sup>23)</sup> M. I. KABACHNIK & E. S. SHEPELEVA, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1953, 763.

3.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{Se})\text{Br}_2$ . 20,6 g (0,1 Mol)  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  werden mit 8 g rotem Selen 15 Min. unter Rückfluss erhitzt und dann fraktioniert. Hierbei erhält man Methylselenphosphonsäuredibromid als gelbe Flüssigkeit, Sdp. 63–65°/8 Torr (23 g; 80,5%), die sich nach einiger Zeit bei Luftzutritt unter Selenabscheidung zersetzt. Im eingeschmolzenen Rohr (unter Stickstoff) ist die Substanz stabil (Tabelle 1). IR. (in Substanz, 0,015 mm Dicke): Banden bei 2978 s, 2895 s, 1400 st, 1305 s, 1278 st, 1253 s, 950 s, 895 sst (breit), 862 sst, 743 m, 682 st ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{PSe}$  (284,8) Ber. C 4,22 H 1,06 Br 56,12% Gef. C 4,34 H 0,92 Br 55,73%

Schwarzes Selen und metallisches Tellur reagierten bei 140° nicht mit  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ .

### B. Darstellung von Bis-dialkylamino-methylphosphinen und einige ihrer Reaktionen.

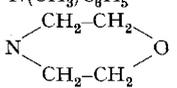
1.  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Zu einer Lösung von 35 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  in 150 ml Äther werden 25 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ , gelöst in 100 ml Äther, langsam getropft ( $\text{CO}_2$ -Kühler). Unter exothermer Reaktion beginnt sofort die Ausscheidung von Dimethylamin-hydrobromid. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt und dann  $\frac{1}{2}$  Std. zum Rückfluss erwärmt. Dann wird das Aminalsalz abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und das Filtrat fraktioniert: 12 g (73,5%)  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  vom Sdp. 62–63°/45 Torr oder 56–58°/38 Torr oder 137–141°/720 Torr.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$  (134,15) Ber. C 44,76 H 11,27 N 20,88% Gef. C 44,47 H 11,24 N 19,88%

Bei Verwendung von  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  anstelle von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  erhält man  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  in 80-proz. Ausbeute.

Die in Tabelle 2 angegebenen Methyl-bis-dialkylamino-phosphine wurden analog dargestellt (Analysendaten s. Tabelle 5).

Tabelle 5. Analysendaten der Methyl- und Phenyl-aminophosphine  $\text{XPZ}_2$

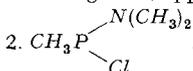
X	Z	Ber. C%	Gef. C%	Ber. H%	Gef. H%	Ber. N%	Gef. N%
$\text{CH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	44,76	44,47	11,27	11,24	20,88	19,88
	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{11}$	66,62	65,95	11,56	11,04	10,36	10,69
	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	61,65	60,84	10,82	10,28	13,07	13,23
	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	69,75	69,43	7,41	7,68	10,85	10,58
		49,53	48,94	8,77	8,87	12,84	12,47
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	61,2	60,77	8,73	8,64	14,28	14,73
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$	73,35	73,44	7,03	7,28	6,11	6,40

$\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  reagiert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  unter Bildung des Phosphoniumsalzes  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2]^+\text{J}^-$ , nach Umkristallisieren aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  Smp. 270°.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{JP}$  (276,8) Ber. J 45,97% Gef. J 45,54%

Versetzt man eine alkoholische Lösung von  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2]^+\text{J}^-$  mit einer alkoholischen Lösung von  $\text{HgJ}_2$ , so erhält man das grünstichige Phosphoniumsalz  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2]^+\text{HgJ}_3^-$ , Smp. 295–296° (Zers.).

$\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  lagert Schwefel schon bei Raumtemperatur in stark exothermer Reaktion an unter quantitativer Bildung von  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  vom Sdp. 245–247°/725 Torr.  $^{31}\text{P}$  Chemische Verschiebung – 83,3 ppm (Kupplungskonstante 12,3 cps).



Zu 13,4 g (0,1 Mol)  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  werden langsam unter Rühren 11,7 g

(0,1 Mol)  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  getropft<sup>9)</sup>. Unter exothermer Reaktion scheidet sich etwas gelber Festkörper ab. Die frakt. Destillation ergibt 20,8 g (83%) reines  $\text{CH}_3\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  vom Sdp. 138–144°/720 Torr. Chemische Verschiebung – 150,7 ppm.

3.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ . Eine Mischung aus 33 g  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  und 16 g  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird auf 70–90° erwärmt, bis die Aminentwicklung aufhört. Die fraktionierte Destillation gibt 20,2 g (75,9%)

<sup>24)</sup> Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg (AG), durchgeführt.

$\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  vom Sdp. 62–65°/300 Torr (Lit. 61°/295 Torr<sup>11</sup>),  $n_D^{20} = 1,4172$ . Chemische Verschiebung –200,8 ppm (Kupplungskonstante  $P_{\text{CH}_3}$  8,3 cps,  $P_{\text{OCH}_3}$  10,9 cps). IR. (0,015 mm Dicke): Banden bei 2920 *st*, 2818 *st*, 1455 *st*, 1414 *st*, 1300 *s*, 1280 *st*, 1235 *m*, 1176 *st*, 1035 *sst* (breit, POC), 865 *sst* (breit), 715 *sst* (breit), 683 *st* ( $\text{cm}^{-1}$ ).

4. *Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$* : 41 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  (0,2 Mol), gelöst in 500 ml Tetrahydrofuran, werden zu 46 g (0,4 Mol),  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ , gelöst in 1000 ml Tetrahydrofuran, getropft. Unter exothermer Reaktion beginnt die Ausscheidung des Aminhydrobromids. Nach 1 Std. Rühren bei Zimmertemperatur wird das Salz abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der orange gefärbte zähe Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die laut Analyse der Formel  $[-\text{P}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-]_x$  entspricht; Mol.-Gew. (kryoskopisch in Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-3-on bestimmt) 1081; 1089. Danach wäre  $x$  also 7 (Mol.-Gew. ber. 1121,4).

$(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P})_x$  (160,21) Ber. C 52,4 H 10,7 N 17,49% Gef. C 50,64 H 9,44 N 16,28%

**C. Darstellung von  $\text{CH}_3\text{PX}_2$  [ $\text{X} = -\text{CN}, -\text{NCO}, -\text{NCS}$ ].** – 1.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ . 20,6 g (0,1 Mol)  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  werden mit 27 g (0,2 Mol) AgCN in 100 ml Acetonitril 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wird das ausgeschiedene AgBr unter Argon abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der gelblichbraune Rückstand wird mit Acetonitril-Äther extrahiert. Nach dem Abfiltrieren von etwas unlöslichem, braunem, amorphem Festkörper wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert und der gelbe kristalline Rückstand aus Petroläther (Sdp. 40°)/Benzol umkristallisiert: 3,2 g (32,6%)  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$  in schön ausgebildeten weissen Kristallen vom Smp. 72–73°. Löslich in Acetonitril, Benzol, Xylol. Chemische Verschiebung (in Acetonitril) +81,4 ppm.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{P}$  (98,05) Ber. C 36,75 H 3,08% Gef. C 36,47 H 3,22%

Einkristalle wurden durch Sublimation im Hochvakuum bei 50–60° erhalten: monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ , Zelldimensionen  $a = 9,93 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,99 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,18 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90,6^\circ$ . – IR. (KBr-Pressling): Banden bei 2915 *s*, 2840 *s*, 2305 *s* (P–H durch Hydrolyse), 2210 *s* ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1685 (breit), 1412 (breit), 1312 *s*, 1209 *sst*, 1118 *st*, 1028 *sst*, 970 *st*, 898 *st*, 806 *m*, 774 *sst*, 675 *s* ( $\text{cm}^{-1}$ ).

2.  $\text{P}(\text{CN})_3$ . Um die chemischen Verschiebungen von  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$  und  $\text{P}(\text{CN})_3$  vergleichen zu können, wurde  $\text{P}(\text{CN})_3$  ähnlich dem  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$  aus  $\text{PBr}_3$  und AgCN in Acetonitril hergestellt.  $\text{P}(\text{CN})_3$  ist in Acetonitril löslich. Es wurde nach dem Abfiltrieren des AgBr und Abdestillieren des Acetonitrils durch Hochvakuumsublimation gereinigt, wobei die Sublimation im Hochvakuum bereits langsam bei 50° beginnt; unter Normaldruck beginnt sie bei 160°. Im zugeschmolzenen Röhrchen verfärbt sich  $\text{P}(\text{CN})_3$  zwischen 180–200° orange und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Chemische Verschiebung (in Äther gelöst) +135,7 ppm.

$\text{C}_3\text{N}_3\text{P}$  (109,03) Ber. C 33,04 N 38,54 P 28,41% Gef. C 32,76 N 38,14 P 28,36%

3.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{NCS})_2$ . Man kocht 30 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit 70 g  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  in 200 ml  $\text{CCl}_4$  unter Rühren 8 Std. unter Rückfluss, filtriert von den unlöslichen Quecksilbersalzen ab und fraktioniert das Filtrat. Man erhält nach einem Vorlauf von 1 g (Sdp. 67–85°/4 Torr) 6 g (25,5%)  $\text{CH}_3\text{P}(\text{SCN})_2$ , Sdp. 90–101°/3 Torr.

$\text{CH}_3\text{P}(\text{SCN})_2$  kann auch durch Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  mit  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Ausbeute 15%), mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Ausbeute 20%) oder mit AgSCN in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Ausbeute 10,8%) hergestellt werden.

Durch Destillation einer grösseren Menge von  $\text{CH}_3\text{P}(\text{SCN})_2$  wurde für die reine Substanz Sdp. 55–57°/0,1 Torr gefunden (Tabelle 3). IR. (in Substanz, 0,015 mm Dicke): Banden bei 3865 *s*, 2982 *m*, 2907 *m*, 2570 *m*, 2507 *m*, 1950 *sst* (asym. NCS, sehr breit, von 2000 bis 1900), 1404 *st*, 1297 *st*, 1265 *s*, 1025 *sst* (sym. NCS), 900 *sst*, 888 *sst*, 784 *sst*, 670 *sst* ( $\text{cm}^{-1}$ ). Chemische Verschiebung –37,9 ppm (Kupplungskonstante 15,8 cps).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{PS}_2$  Ber. C 22,22 H 1,86 N 17,28 P 19,10%  
(162,17) Gef. „ 21,48 „ 1,90 „ 16,68 „ 18,77%

4.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{NCO})_2$ . 90 g (0,6 Mol) AgCNO werden mit 61,5 g (0,3 Mol)  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  in 300 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  5 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann werden die Silbersalze abfiltriert und das Filtrat fraktioniert: 4 g (10,3%)  $\text{CH}_3\text{P}(\text{NCO})_2$ , Sdp. 33–36°/6 Torr. Polymerisierte sich beim Stehen zu einer festen, unlöslichen hygroscopischen Masse.

**D. Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{AsBr}_2$  mit metallorganischen Verbindungen zu Phosphinen, Silylphosphinen und Silylarsinen.** – 1.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 5 g Mg und 31 g Brombenzol in 90 ml Äther werden langsam 20 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ , gelöst in 50 ml Äther, getropft. Nach 1 Std. Rückfluss wird mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nach Trocknung fraktioniert. Man erhält 11 g (56%)  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$  vom Sdp. 140–150°/10 Torr oder 80–83°/0,05 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{P}$  (200,2) Ber. C 78,0 H 6,54% Gef. C 78,23 H 6,15%

2.  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Zur GRIGNARD-Lösung aus 9 g Mg und 47 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  in 120 ml Äther werden bei Zimmertemperatur 50 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  in 200 ml Äther getropft. Dann wird noch 3 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nach Trocknung fraktioniert. Man erhält 15,8 g (27,4%)  $\text{CH}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  vom Sdp. 95–124°/0,2 Torr. Das Phosphin wurde zur Charakterisierung mit Luftsauerstoff oxydiert. Das Oxid schmolz nach der Umkristallisation aus Benzol-Petroläther bei 131–134° (Lit. Smp. 133,5–134°<sup>25</sup>).

3.  $\text{CH}_3\text{P}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  und entsprechende Arsine. Zu 5 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  wird langsam eine Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}^{26)}$  (dargestellt aus 14,7 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  und 1,4 g Li in 80 ml Tetrahydrofuran) in 80 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 Std. Rückfluss wird vom ausgeschiedenen LiBr abfiltriert, das Filtrat eingengt und in Benzol aufgenommen. Es scheidet sich wieder etwas LiBr aus. Dieses wird abfiltriert und vom Filtrat das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird aus Tetrahydrofuran-Petroläther umkristallisiert. Man erhält eine kleine Menge  $\text{CH}_3\text{P}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  in weissen, sehr wasser- und sauerstoffempfindlichen Kristallen vom Smp. 80°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{PSi}_2$  (564,79) Ber. Si 9,95 P 5,49% Gef. Si 9,79 P 5,41%

Verwendet man anstelle von  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$   $\text{CH}_3\text{AsBr}_2$ , so erhält man nach der oben beschriebenen Methode  $\text{CH}_3\text{As}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  in gut ausgebildeten Kristallen vom Smp. 166° (Tabelle 4).

Nach der gleichen Methode wurde auch  $(\text{CH}_3)_2\text{AsSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , Smp. 53°, und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , Smp. 127°, hergestellt.

**E. Verschiedene Reaktionen des  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ .** – 1. *Darstellung von  $\text{CH}_3\text{PBr}_4$ .* Zu 10 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ , gelöst in 40 ml Äther, werden langsam 8 g Brom getropft. Unter heftiger exothermer Reaktion fällt sofort ein weisser Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion wird  $\text{CH}_3\text{PBr}_4$  abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet: 17 g (94%) stark hygroskopisches Pulver vom Smp. 200° (Zers.).

$\text{CH}_3\text{Br}_4\text{P}$  (365,69) Ber. Br 87,33% Gef. Br 87,03%

2. *Darstellung von  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}$ .* Zu 100 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und 32 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  werden 30 g  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ , gelöst in 50 ml Äther, getropft. Die Reaktion ist exotherm. Nach 1 Std. Rückfluss wird das Aminalsalz abfiltriert und das Filtrat fraktioniert. Man erhält 10 g  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}$  vom Sdp. 65–69°/10 Torr.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2\text{P}$  (108,08) Ber. C 33,33 H 8,39% Gef. C 32,20 H 8,19%

IR. (in  $\text{CCl}_4$ -Lösung): Banden bei 3000 *m*, 2920 *s*, 2340 *m* (P–H), 1480 *ss*, 1447 *s*, 1415 *s*, 1395 *s*, 1303 *st*, 1238 *st* (P=O), 1165 *s* ( $\text{POC}_2\text{H}_5$ ), 1100 *s*, 1050 *st* (POC) ( $\text{cm}^{-1}$ ).

3. *Darstellung von  $\text{CH}_3(\text{BrCH}_2)\text{P}(\text{O})\text{Br}$ .* Zu 3 g (0,1 Mol) Paraformaldehyd werden 20 g (0,1 Mol)  $\text{CH}_3\text{PBr}_2$  getropft. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach 15 Min. Erwärmen auf 80° erhält man eine schwach gelbe, klare Lösung. Die Destillation ergibt neben 9 g Destillat, Sdp. 28–160°/1,5 Torr, viel Rückstand. Bei nochmaliger Destillation des Destillates erhält man 3,7 g (16,1%) reines  $\text{CH}_3(\text{BrCH}_2)\text{P}(\text{O})\text{Br}$  vom Sdp. 97–101°/0,1 Torr. Die Substanz kristallisiert bei Zimmertemperatur und schmilzt dann bei 35–36°. Chemische Verschiebung –52,1 ppm (Kuppelungskonstante 6,7 cps).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr}_2\text{P}$  (235,89) Ber. C 10,18 H 2,14 Br 67,77% Gef. C 10,18 H 2,31 Br 67,14%

Daneben erhält man noch eine kontinuierlich zwischen 105 und 204°/0,2 Torr übergehende Fraktion.

<sup>25</sup>) W. J. BAILEY & S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 79, 3567 (1957).

<sup>26</sup>) H. GILMAN, D. J. PETERSON & D. WITTENBERG, Chemistry & Ind. 1958, 1479.

## SUMMARY

The reactions of methyl dibromophosphine ( $\text{CH}_3\text{PBr}_2$ ) with oxygen, ozone, sulfur, selenium, tellurium, primary and secondary amines, silver salts [ $\text{AgX}$ ;  $\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}$ ], GRIGNARD and silylmetallic compounds, alcohol and paraformaldehyde have been studied. The synthesis of  $\text{CH}_3\text{P}(\text{X})\text{Br}_2$  [ $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ] and  $\text{CH}_3\text{PR}_2$  [ $\text{R} = \text{alkyl}, \text{aryl}, \text{SiR}_3, \text{R}_2\text{N}, \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}$ ] is reported. The preparation of methyl-bromomethylphosphinic bromide,  $\text{CH}_3(\text{BrCH}_2)\text{P}(\text{O})\text{Br}$ , and O-ethylmethylphosphinate,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{H}$ , is also described.

MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45

### 301. Recherches sur la biochimie des cyclitols VIII Sur la biosynthèse du méso-inositol et du scyllitol chez le Rat

par Th. Posternak, W. H. Schopfer †, Brigitte Kaufmann-Boetsch  
et Susi Edwards

Dédié au Professeur D. MONNIER pour son 60<sup>e</sup> anniversaire

(24 IX 63)

On sait que des interconversions de glucose et de *méso*-inositol s'effectuent dans l'organisme du Rat. Le mécanisme de la transformation de l'inositol en glucose, découverte déjà en 1946<sup>1)</sup>, a pu être éclairci en grande partie<sup>2)</sup>, mais nous sommes beaucoup moins bien renseignés quant à la transformation inverse.

Une biosynthèse, chez le Rat, de l'inositol à partir du glucose a été mise en évidence par l'emploi de sucre marqué au <sup>14</sup>C. DAUGHADAY et coll.<sup>3)</sup> injectaient à des jeunes rats du glucose-<sup>14</sup>C uniformément marqué, alors que HALLIDAY & ANDERSON<sup>4)</sup> opéraient sur des rats adultes au moyen de glucose-[1-<sup>14</sup>C]. L'inositol total isolé ensuite à partir des animaux était radioactif. Une biosynthèse notable par la flore intestinale était peu probable car l'incorporation de la radioactivité dans l'inositol n'était pas diminuée lors d'expériences dans lesquelles le contenu intestinal avait été rejeté, ou encore, l'animal avait été préalablement caecotomisé, puis traité *per os* durant 3 jours par des agents bactériostatiques. Le fait que la biosynthèse du cyclitol a lieu essentiellement dans les tissus de l'animal fut encore confirmé par FREINKEL & DAWSON<sup>5)</sup> qui montrèrent qu'après administration de glucose-[1-<sup>14</sup>C] l'incorporation de la radioactivité dans l'inositol était du même ordre de grandeur chez le Rat à intestin stérile (germ free rat) que chez le Rat normal. Plus récemment, HAUSER<sup>6)</sup> étudia la formation d'inositol libre et d'inositol phospholipidique chez le Rat après injection de glucose-[6-<sup>14</sup>C]; son travail porte sur certains tissus et il n'indique pas les incorporations totales, mais seulement les radioactivités spécifiques des divers échantillons d'inositol.

1) M. R. STETTEN & D. STETTEN JR., J. biol. Chemistry 164, 85 (1946).

2) TH. POSTERNAK, W. H. SCHOPFER & D. REYMOND, Helv. 38, 1283, 1660 (1955); 41, 235 (1958); L. ANDERSON & R. H. COOTS, Biochim. biophys. Acta 28, 666 (1958).

3) W. H. DAUGHADAY, J. LARNER & C. HARNETT, J. biol. Chemistry 212, 869 (1955).

4) J. HALLIDAY & L. ANDERSON, J. biol. Chemistry 217, 797 (1955).

5) N. FREINKEL & R. M. C. DAWSON, Biochem. J. 81, 250 (1961).

6) G. HAUSER, Biochim. biophys. Acta 70, 278 (1963).