

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] X: L. GRAF & S. FALLAB, *Experientia* **20**, 46 (1964).
 [2] F. BÜRKI & L. JENNY, *Helv.* **30**, 1750 (1947); E. F. KLUCESKY & L. B. WAKEFIELD, *Ind. engng. Chemistry* **41**, 1768 (1949); K. TÄUFEL & H. ROTHE, *Fette u. Seifen* **53**, 381 (1951); E. M. BICKOFF *et al.*, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* **29**, 445 (1952).
 [3] J. CIHALIK, *Chem. Listy* **49**, 1167 (1953).
 [4] D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, London 1958.
 [5] H. Y. LEE & R. N. ADAMS, *Analyt. Chemistry* **34**, 1587 (1962).
 [6] O. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 356 (1889).
 [7] K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Chimia* **17**, 356 (1963).
 [8] J. BJERRUM, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Kopenhagen 1941.
 [9] S. FALLAB, *Reaktionswege des Sauerstoffs*, *Z. naturw.-med. Grundlagenforsch.* **7**, 333 (1963).

157. Organische Phosphorverbindungen XIII.

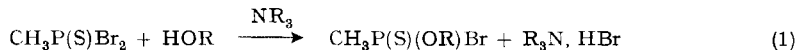
Über einige Reaktionen des Methylthiophosphonsäure-dibromids $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ und verwandter Verbindungen [1]¹⁾

von Ludwig Maier

(2. VI. 64)

In der Reaktion des CH_3PBr_2 mit Schwefel bei erhöhter Temperatur entsteht $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ in fast quantitativer Ausbeute [2]. Da nach neueren von uns kürzlich entwickelten Synthesen [3] [4] [5] nun auch andere Thiophosphonsäure-dihalogenide und Thiophosphinsäurehalogenide sehr leicht zugänglich sind, benützten wir diese Produkte als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Insektiziden, die eine P-C-Bindung enthalten. Die ausserordentlich grosse Zahl an Arbeiten, die in den letzten Jahren über dieses Gebiet erschienen sind [6], zeigt das ständig zunehmende Interesse an diesen Schädlingsbekämpfungsmitteln an. Dass bisher erst drei Insektizide auf dem Markt sind, die eine P-C-Bindung besitzen, nämlich EPN²⁾: O-Äthyl-O-(*p*-nitrophenyl)-phenylthionophosphonat; Diptorex³⁾: O, O-Dimethyl-(1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl)-phosphonat und Armin [9]: O-Äthyl-O-(*p*-nitrophenyl)-äthylphosphonat, liegt wohl daran, dass bis vor kurzem keine wirtschaftlichen Synthesen für die als Ausgangsprodukte benötigten Thiophosphonsäure- und Thiophosphinsäure-halogenide vorlagen.

A. *Darstellung von O-Alkyl-alkyl- und -aryl-thionophosphonsäurehalogeniden und O,O-dialkyl-alkyl- und -aryl-thionophosphonaten.* Ähnlich der Darstellung von $\text{CH}_3\text{P(S)(OR)Cl}$ aus $\text{CH}_3\text{P(S)Cl}_2$ und Alkohol in Gegenwart eines tertiären Amins als HCl-Acceptor, erhält man bei der analogen Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ die O-Alkyl-methylthionophosphonsäurebromide (Gl. 1) in etwa 60–70% Ausbeute.

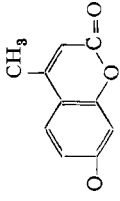


¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1459.

²⁾ Warenzeichen der E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co [7].

³⁾ Warenzeichen der Farbenfabriken BAYER AG. [8].

Tabelle 1. *Physikalische Daten der dargestellten O-Alkyl-alkyl- und -aryl-thionophosphonsäurehalogenide und O,O-Dialkylthionophosphonate (R'O)(R)P(S)X*

R	R'	X	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	μ_P chem. Versch. in ppm. (85-proz. H ₃ PO ₄ Ref.)	Koppl. konst. in cps
CH ₃	C ₂ H ₅	Br	86-87/20		1,5290	1,4678	-69,4	
CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Br	73-74/5					
CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Br	135-138/20					
ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	Cl	106-110/0,005		1,5908		-84,3	
<i>o</i> -/ <i>p</i> -FC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	Cl	101-105/0,4				-86,7	12,8
CH ₃	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ O	160-165/0,005	37-39 ^a)	1,5569 ^b)	1,2527 ^c)	-94,3	12,3
CH ₃	C ₂ H ₅			73-74 ^d)	1,5763 ^e)	1,2518 ^c)	-94,2	13,0
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ SCH ₂ CH ₂ O	101-105/0,1 ^f)		1,5102			
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	58,5-60/1,5 ^g)		1,4655		-94,3 ^h)	
<i>o</i> -/ <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ O	195-205/0,005		1,6061		-83,4	
<i>o</i> -/ <i>p</i> -FC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ O	^f)				-82,6	

^a) Lit. [10]: Smp. 35-36°; ^b) n_D^{40} ; ^c) d_4^{25} ; ^d) Lit. [10]: Smp. 72-73; ^e) n_D^{25} ; ^f) Lit. [10]: Sdp. 107-109/3 Torr, $n_D^{20} = 1,5050$ und [11]: 88°/0,6 Torr, $n_D^{20} = 1,5027$; ^g) Lit. [10]: Sdp. 70-71/11 Torr, $n_D^{20} = 1,4645$; ^h) Lit. [12]: -94,3 ppm; ⁱ) lässt sich nicht unzerlegt destillieren.

Tabelle 2. Vergleich der insektiziden Aktivität von Parathion (E 605⁴) und Systox⁴ mit derjenigen von Verbindungen, in denen eine C₂H₅O-Gruppe durch eine Methylgruppe, direkt an Phosphor gebunden, ersetzt ist

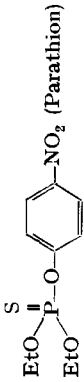
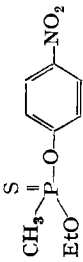


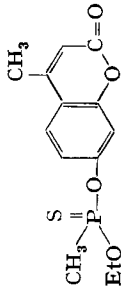
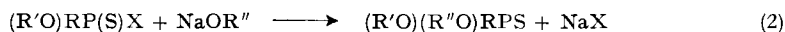
		Minimum Konzentration, die noch 100% Tötung ergibt					
Struktur		Mosquito ppm. (<i>Aedes aegypti</i>)	Mehlwürmer % (<i>Tribolium castaneum</i>)	Pflaumenrüsselkäfer % (<i>Conotrachelus nenuphar</i>)	S. Army worm % (<i>Prodenia evadania</i>)	Spinnmilben % (<i>Tetranychus telarius</i>)	
I		0,01	0,004		0,025	0,05	
II		0,02	0,002	0,004	0,006	0,006	
III		1,3	0,02		>0,1	0,0004	
IV		0,6	0,25	0,13	>0,1	0,0008	
V		0,04	0,06	0,02	0,01	0,006	

Tabelle 2 (Forts.) *Systemische Aktivität*

	Bohnenkäfer % (<i>Epilachna varivestis</i>)	S. Army worm % (<i>Prodenia eridania</i>)	Blattläuse % (<i>Aphis gossypii</i>)	Spinnmilben % (<i>Tetranychus telarius</i>)
I	>0,004	>0,004	>0,004	>0,004
II	0,0003	0,0005	0,0003	0,001
III	0,0003	>0,004	0,0005	0,0003
IV	0,0003	>0,004	>0,004	0,0005
V	0,001	>0,004	>0,004	>0,002

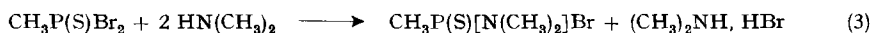
Diese Halbesther reagieren mit Natriumalkoholat oder mit Alkohol in Gegenwart von K_2CO_3 unter Bildung von Thionophosphonaten in mittelmässiger Ausbeute nach Gl. (2). Die physikalischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 angegeben.



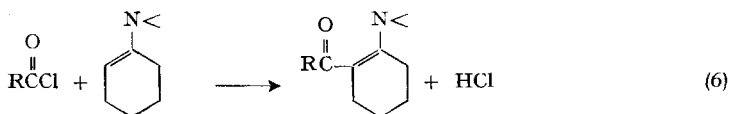
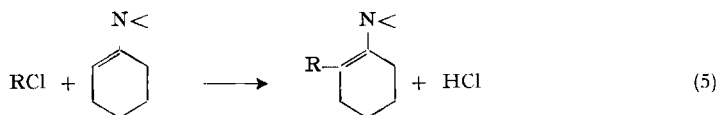
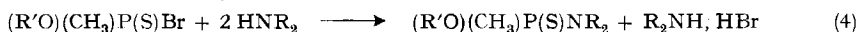
Besonders interessant ist der Vergleich der insektiziden Aktivität der Thionophosphonate gegenüber den entsprechenden Thionophosphaten, d. h. also gegenüber den Estern, die statt der direkt an Phosphor gebundenen Methylgruppe noch eine Äthoxygruppe haben (E 605 (Parathion), E 838 (Potasan) und Systox⁴) (s. Tabelle 2).

Die eine CH_3 -P-Gruppe enthaltenden Verbindungen sind in vielen Fällen den entsprechenden Diäthoxyverbindungen an Aktivität überlegen. Von besonderem Interesse ist das CH_3 -P-Analoge von E 605⁴) wegen seiner hohen Rückstands- und systemischen Aktivität gegenüber dem Southern Armyworm (*Prodenia eridania*).

B. *Darstellung von Methylthiophosphonsäure-dimethylamido-bromid und O-Alkyl-methylthiophosphonsäure-dialkylamiden.* Die Umsetzung von Thiophosphonsäurechloriden mit primären und sekundären Aminen, die zur Bildung von Thiophosphonsäure-amidochloriden oder Thiophosphonsäure-diamiden führt, ist seit langem bekannt [13]. In gleicher Weise reagiert auch Methylthiophosphonsäure-dibromid. So wurde Methylthiophosphonsäure-dimethylamido-bromid nach Gl. (3) in 75-proz. Ausbeute erhalten.

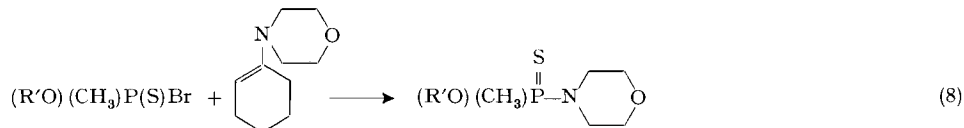
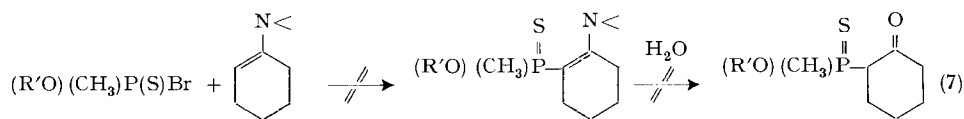


Gemischte Ester-Amide der Methylthiophosphonsäure wurden erhalten, wenn die nach Gl. (1) hergestellten O-Alkyl-methylthiophosphonsäurebromide mit sek. Aminen umgesetzt wurden (Gl. 4).



⁴) Warenzeichen der Farbenfabriken BAYER A. G.

In der Literatur ist beschrieben, dass sich Cyclohexanon in Form seines Pyrrolidino- oder Morpholino-enamines sehr leicht alkylieren [14] und acylieren [15] lässt (Gl. 5 und 6). Ein Versuch, diese Reaktion auf die Phosphorylierung mit O-Alkylmethylthionophosphorsäurebromid (Gl. 7) zu übertragen, misslang. Anstatt des nach der Hydrolyse zu erwartenden Ketons wurde O-Alkyl-methylthionophosphorsäuremorpholid erhalten (Gl.8).



Die Konstitution dieses Produktes wurde durch unabhängige Synthese aus O-Alkylmethylthionophosphorsäurebromid und Morpholin (Gl. 9) sichergestellt. Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3 angegeben.

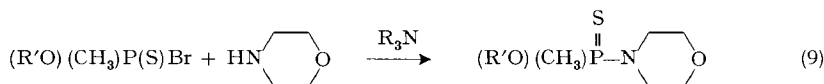


Tabelle 3. *Physikalische Daten der dargestellten Dialkylamido-methylthiophosphorsäurebromide und O-Alkyl-methylthionophosphorsäure-dialkylamide, (CH₃)(R₂N)P(S)X*

R	X	Sdp. °C/Torr	Smp.	³¹ P chem. Versch. in ppm (85-proz. H ₃ PO ₄ Ref.)
CH ₃	Br	120–125°/10	40	– 77,2 (in CCl ₄)
CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅ O	91–96/0,05	38–40	
CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇ O	67–73/2		

C. *Ester von unsymmetrischen Dialkylphosphinsäuren und Dialkylthiophosphinsäuren.* Durch Umsetzung der jetzt leicht zugänglichen unsymmetrischen Dialkylphosphinsäurechloride [3] [16] und Dialkylthiophosphinsäurechloride [3] [4] [17] mit Alkoholen in Gegenwart von K₂CO₃ oder mit Natriumalkoholaten (Gl. 10) werden



die Ester der unsymmetrischen Dialkylphosphinsäuren und unsymmetrischen Dialkylthiophosphinsäuren in glatter Reaktion erhalten. Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 4 angegeben.

D. *Über unsymmetrische Dialkylphosphinsäureanhydride und deren Thioderivate.* In der Literatur sind bisher nur sehr wenige Phosphinsäureanhydride mit 2 asymmetrischen Phosphoratomen synthetisiert worden [18]. Diese Verbindungen sollten, ähnlich wie die asymmetrischen Biphosphindisulfide [19], in Racemat- und *meso*-Form auftreten. Bei dem von uns nach einer Methode von KOSOLAPOFF & WATSON [20]

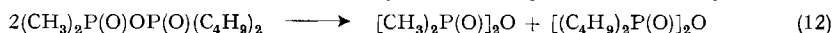
Tabelle 4. *Physikalische Daten der dargestellten unsymmetrischen Phosphinsäure- und Thionophosphinsäure-ester, (CH₃)(R)P(X)OR'*

R	R'	X	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	n _D ²⁰	³¹ P chem. Versch. in ppm
C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	O		65,5-67		
C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	S		69-70		
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	94-98/17		1,4337	
<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	S	99-101/2		1,4859	- 97,8 und - 54,4 ^{a)}

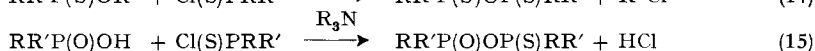
^{a)} Das zweite Signal (- 54,4 ppm) ist der isomerisierten Verbindung (P(O)-Gruppierung) zuzuordnen.

dargestellten Methyläthylphosphinsäureanhydrid (Gl. 11) konnte eine Auftrennung durch fraktionierte Destillation jedoch nicht erreicht werden. Im Gegensatz zu (CH₃)(C₂H₅)P(O)OC₂H₅ + Cl(O)P(C₂H₅)(CH₃) → [(CH₃)(C₂H₅)P(O)]₂O + C₂H₅Cl (11)

der unsymmetrischen Verbindung (CH₃)₂P(O)OP(O)(C₄H₉)₂, die unbeständig ist und zu der symmetrischen Verbindung dismutiert (Gl. 12) [20], sind die Phosphinsäureanhydride mit 2 asymmetrischen Phosphoratomen jedoch beständig. Die ent-



sprechenden Thioderivate wurden entweder in analoger Weise aus Thiophosphinsäurechloriden (Gl. 13, 14) oder aber durch Erhitzen von Phosphinsäure mit Thiophosphinsäurechlorid in Gegenwart eines tertiären Amines dargestellt (Gl. 15).



Da all diese Verbindungen zwei asymmetrische Phosphoratome enthalten, sollten sie in diastereomeren Formen auftreten. Es war aber nur im Falle von (CH₃)(C₂H₅)P(O)OP(S)(CH₃)(C₂H₅) durch fraktionierte Destillation möglich, 2 Fraktionen zu erhalten, die wahrscheinlich die beiden möglichen Racemate darstellen. Dass in den gemischten Thiophosphinsäureanhydriden eine P-O-P-Bindung und nicht eine P-S-P-Bindung vorhanden ist, konnte durch ³¹P-kernmagnetische Resonanzmes-

Tabelle 5. *Physikalische Daten der dargestellten unsymmetrischen Phosphinsäureanhydride und deren Thioderivate, (R')(R)P(X)-O-(Y)P(R)(R')*

R'	R	X	Y	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	n _D ²⁰	³¹ P chem. Versch. in ppm
CH ₃	C ₂ H ₅	O	O	189-193/15		1,4701	
CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	S	S	191-192/1,7		1,5052	
CH ₃	C ₂ H ₅	O	S	124-127/0,2 und 137-142/0,2 ^{a)}		1,5051	- 98,1 und - 54,0 ^{b)}
CH ₃	C ₆ H ₅	O	S	188-192/0,01			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	S	S		196,5-197,5 ^{c)}		- 79,3 (in CH ₂ Cl ₂)

^{a)} Diastereomere Formen.

^{b)} Das Signal bei - 98,1 ppm ist der P(S)- und das bei - 54,0 der P(O)-Gruppierung zuzuordnen.

^{c)} Lit. [22]: Smp. 197-198°.

Tabelle 6. IR.-Spektren einiger Verbindungen (Frequenzen in cm^{-1})^{a)}
Zuordnung (Bereich 3100–1115 cm^{-1})

	C=C						
	CH-Valenz	C-NO ₂	Stretch	CH ₂ , CH ₃ , CH Deformation	P-CH ₃	P-O-Aryl	P-O-Et
(EtO)CH ₃ PSBr (I) (in CCl ₄ 1%)	3000m, 2960s 2925			1478s, 1448s, 1410m 1394m	1296st (sh 1303)		1162m
(EtO)(ClC ₆ H ₄)PSCI (IV) (in Subst. 0,015 mm Dicke)	3055s, 2975m 2925s, 2875s		1580st 1562m	1482st, 1455, 1442m 1425s, 1392st, 1297s 1255s, 1180s			1158m 1131m
(EtO)(FC ₆ H ₄)PSCI (V) ^{b)} (Subst. 0,015 mm Dicke)	3040s, 2925st 2850m			1462m, 1405s, 1377m 1370s, 1308s			1160m 1147m
(EtO)(p-NO ₂ C ₆ H ₄ O)CH ₃ PS (VI) (in CCl ₄ 1%)	3100s, 3000m 2958s, 2920s	1495st 1350st	1615m	1448s, 1413s 1393s	1305st	1219st	1160st
(EtO)(O-β-Umbelliferon)CH ₃ PS (VII) ^{c)} (in CCl ₄ 1%)	3080s, 3000m 2950s, 2920s		1627st 1610st 1500m	1444m, 1422m, 1412m 1390st, 1369m, 1325s	1303st	1265st 1220s	1147st 1131st
(EtO)(EtSCH ₂ CH ₂ O)CH ₃ PS (VIII) ^{d)} (in CCl ₄ 1%)	3000m, 2955m 2900s			1415s, 1395s 1380s	1304st		1164s
(EtO)(p-NO ₂ C ₆ H ₄ O)ClC ₆ H ₄ PS (X) (Subst. 0,015 mm Dicke)	3080s, 2980m 2925s, 2900m 2855s	1522st 1346sst	1612st 1588sst 1562m	1488sst, 1455m, 1392st 1346sst, 1320m 1280m, 1263m		1215sst 1180s	1160st 1120st
[(CH ₃) ₂ N]CH ₃ PSBr (XII) (Subst. 0,015 mm Dicke)	3000s, 2960m 2915m, 2840s 2800s			1457st, 1414m 1405m	1295st		1170st 1145s
(EtO)(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ N)CH ₃ PS (XIII) (in CCl ₄ und CS ₂)	3000m, 2922m 2878st			1525m, 1480s, 1455m 1422s, 1415s, 1393m 1375s, 1254m, 1215s	1300st		1165m 1118sst
Ph ₂ P(S)-O-(S)PPh ₂ (XXIII)	3075s		1588s 1575s	1485m, 1443st, 1390s 1335s, 1312m, 1292s, 1255m, 1160m			

Tabelle 6 (Fortsetzung) (Bereich 1115–635 cm⁻¹)

	C-C und N $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix}$	Skelett	C-C und P-O-C	R und CH ₃ (Rocking)	Skelett Vibration P-C und C-C	P=S
I	1100 <i>m</i>		1030 <i>ssst</i>	955 <i>ssst</i> , 908 <i>st</i> 888 <i>ssst</i>	720 <i>s</i> , 656 <i>st</i>	
IV	1115 <i>st</i> 1085 <i>st</i>		1022 <i>ssst</i> 1012 <i>ssst</i>	960 <i>st</i>	820 <i>st</i> , 790 <i>ssst</i> , 766 <i>ssst</i> 720 <i>st</i> , 703 <i>st</i> , 675 <i>st</i>	
V	1111 <i>m</i> 1091 <i>m</i>		1065 <i>st</i>	960 <i>st</i> , 887 <i>st</i> 842 <i>st</i>	790 <i>st</i> , 725 <i>s</i> , 670 <i>m</i>	
VI			1036 <i>ssst</i>	953 <i>st</i> , 905 <i>ssst</i> 850 <i>m</i>		635 <i>st</i>
VII	1095 <i>s</i> 1066 <i>st</i>		1037 <i>ssst</i> 1010 <i>st</i>	955 <i>st</i> , 905 <i>st</i> 850 <i>st</i>	672 <i>m</i>	638 <i>st</i>
VIII	1100 <i>s</i>		1039 <i>ssst</i>	955 <i>st</i> , 907 <i>st</i>	710 <i>s</i>	
X	1110 <i>st</i> 1087 <i>ssst</i>		1027 <i>ssst</i> 1013 <i>st</i>	958 <i>st</i> , 905 <i>ssst</i> 858 <i>m</i>	820 <i>m</i> , 787 <i>st</i> , 706 <i>ssst</i> (<i>sh</i> 697), 683 <i>st</i> , 670 <i>st</i>	
XII	1056 <i>st</i>		1028 <i>ssst</i>	905 <i>st</i> , 882 <i>st</i>	780 <i>st</i> , 752 <i>s</i> , 720 <i>st</i> 702 <i>s</i>	
XIII	1080 <i>st</i> 1072 <i>s</i>		1040 <i>ssst</i>	961 <i>ssst</i> , 925 <i>ssst</i> 898 <i>m</i> , 885 <i>st</i> , 844 <i>s</i>	778 <i>st</i> , 757 <i>s</i> 697 <i>m</i>	
XXIII ^{e)}	1110 <i>ssst</i> 1070 <i>m</i> , 1030 <i>m</i> 1000 <i>m</i> , 977 <i>m</i>				770 <i>ssst</i> , 755 <i>st</i> , 750 <i>st</i> 735 <i>ssst</i> , 718 <i>ssst</i> , 695 <i>ssst</i> 688 <i>st</i> , 658 <i>st</i>	

a) *s* = schwach, *m* = mittel, *st* = stark, *ssst* = sehr stark, *sh* = Schulter; b) C-F bei 1255*ssst* (*sh* 1235); c) C=O bei 1745*ssst*; d) P=O bei 1263*m* und 1230 (vgl. Text S. 1457); e) P-O-P bei 915*ssst* (*sh* 930) breit.

sungen eindeutig sichergestellt werden. So zeigte $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ zwei Signale mit gleicher Intensität bei $-98,1$ ppm (P-S-Gruppierung) und $-54,0$ ppm (P-O-Gruppierung). Wäre die Struktur durch eine P-S-P-Bindung gekennzeichnet, so würde man nur *ein* Signal erwarten. Eine ähnliche Struktur wurde auch für $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{S})\text{Et}_2$ [21] nachgewiesen. Auch Diphenylthiophosphinsäureanhydrid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{O}-(\text{S})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, dessen Struktur durch Hydrolyse nicht aufgeklärt werden konnte [22], besitzt eine P-O-P-Bindung und nicht eine P-S-P-Bindung, denn die Verbindung gibt im ^{31}P -kernmagnetischen Resonanzspektrum nur *ein* Signal bei $-79,3$ ppm. Auch das IR.-Spektrum deutet eine P-O-P-Bindung durch 2 starke Banden bei 928 und 915 cm^{-1} an. Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 5 angegeben und die IR.-Spektren einiger Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Ich danke den Herren H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren und DONALD J. BAUER für einige ^{31}P -NMR.-Daten. Die Bestimmung der insektiziden Aktivität der dargestellten Verbindungen wurde von Dr. G. LUDVIK durchgeführt. Für die Erlaubnis, diese Ergebnisse hier publizieren zu dürfen, bin ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet.

Experimenteller Teil⁵⁾

(mitbearbeitet von H. Pfister und K. Munz)

A. Darstellung von O-Alkyl-alkyl- und -aryl-thionophosphorsäurehalogeniden und O,O-Dialkyl-alkyl- und -aryl-thionophosphonaten

1. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (I). Zu einer Lösung von 21 g (0,456 Mol) Alkohol und 50 g (0,495 Mol) Et_3N in 400 ml Benzol tropft man langsam eine Lösung von 109 g (0,495 Mol) CH_3PSBr_2 [2]. Nach 4-stdg. Rühren bei Zimmertemperatur saugt man das entstandene Aminalsalz ab, wäscht gut mit Benzol aus und fraktioniert das Filtrat. Man erhält 69 g (74,3%) I vom Sdp. $86-87^\circ/20$ Torr (Tab. 1).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{OBrSP}$ (203,05) Ber. C 17,75 H 3,97 Br 39,36% Gef. C 16,82 H 3,73 Br 40,19%
2. $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (II). Aus 20 g (0,084 Mol) CH_3PSBr_2 , 5,1 g (0,085 Mol) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 9 g (0,089 Mol) Et_3N und 120 ml Benzol wie in I. Ausbeute 11,5 g (63,2%) II, Sdp. $73-74^\circ/5$ Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OBrSP}$ (217,08) Ber. C 22,14 H 4,64% Gef. C 21,57 H 4,21%

3. $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (III). Aus 20 g (0,084 Mol) CH_3PSBr_2 , 6,2 g (0,085 Mol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 9 g (0,089 Mol) Et_3N und 120 ml Benzol wie in I. Ausbeute 7 g (36%) III, Sdp. $135-138^\circ/20$ Torr.

4. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(o\text{-}p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (IV). Aus 24,6 g (0,1 Mol) $o\text{-}p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$ [4b], 4,6 g (0,1 Mol) Alkohol, 10,1 g (0,1 Mol) Et_3N und 130 ml Benzol wie in 1. Ausbeute 17 g (66,6%) III, Sdp. $106-110^\circ/0,005$ Torr (Tab. 1).

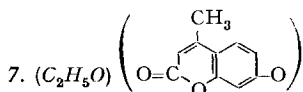
$\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}_2\text{SP}$ (255,1) Ber. C 37,66 H 3,56 Cl 27,80% Gef. C 37,46 H 3,68 Cl 29,41%

5. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(o\text{-}p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (V). Aus 21,9 g (0,096 Mol) $o\text{-}p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$ [4b], 4,4 g (0,096 Mol) Alkohol, 9,7 g (0,096 Mol) Et_3N und 100 ml Benzol wie in I, aber 14 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute 18 g (75,6%) V, Sdp. $101-104^\circ/0,4$ Torr (Tab. 1).

6. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CH}_3)\text{PS}$ (VI). Aus 40 g (0,194 Mol) I, 39,5 g (0,246 Mol) $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ und 250 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wie in I. Die Farbe des Reaktionsgemisches wechselt von gelb nach weiss. Nach 1 Std. Rückfluss wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und 3mal mit Na_2CO_3 -Lösung gewaschen. Nach Trocknung wird die benzolische Lösung fraktioniert. Man erhält neben 4 g Vorlauf 17,5 g (44,5%) VI, schwach gelbes Öl, vom Sdp. $160-165^\circ/0,005$ Torr, Smp. $37-39^\circ$ (Tab. 1).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NSP}$ Ber. C 41,38 H 4,63 P 11,85 S 12,27%
(261,23) Gef. „ 40,72 „ 4,66 „ 12,37 „ 12,88%

⁵⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-Ritter, Brugg AG, ausgeführt.



7. $(C_2H_5O) \left(O-C \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{Benzolring} \\ | \\ O \end{array} -O \right) (CH_3)_2PS$ (VII). Aus 30 g (0,148 Mol) I, 29,3 g (0,148 Mol) des Natriumsalzes von β -Umbelliferon und 250 ml Alkohol wie in VI. Nach Abdestillieren von 6 g I kristallisiert der Rückstand beim Kühlen mit festem CO_2 und gibt 13 g (39,8%) VII vom Smp. 72–73° (Tab. 1).

$C_{13}H_{15}O_4SP$ (298,3) Ber. C 52,34 H 5,07 S 10,75% Gef. C 51,64 H 5,28 S 10,66%

8. $(C_2H_5O)(C_2H_5SCH_2CH_2O)(CH_3)_2PS$ (VIII). Aus 30 g (0,148 Mol) I, 24 g K_2CO_3 , 57 mg Kupfer, 17 g (0,160 Mol) $EtSCH_2CH_2OH$ und 50 ml Benzol wie in VI. Die benzolische Lösung wird mit 150 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniak gewaschen und nach Trocknung destilliert. Nach einem Vorlauf von 6 g (Sdp. 38–85°/0,05 Torr) erhält man 18 g (66,7%) VIII, eine schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 101–105°/0,1 Torr, $n_D^{20} = 1,5102$ (Lit. [10]: Sdp. 107–109°/3 Torr, $n_D^{20} = 1,5080$, und Sdp. 88°/0,6 Torr [23]).

$C_7H_{17}O_2S_2P$ (228,3) Ber. C 36,83 H 7,51 S 28,08% Gef. C 36,71 H 7,45 S 27,22%

Nach HOFFMANN und Mitarb. [23] ist der Brechungsindex des reinen Thionoesters $n_D^{20} = 1,5027$, während der des Thioesters (vollständig isomerisiert) bei $n_D^{20} = 1,5136$ liegt. Danach ist VIII bei der Destillation zu 69% isomerisiert. Ein Beweis für die eingetretene Isomerisation sind auch die P=O-Banden im IR.-Spektrum bei 1263 und 1230 cm^{-1} .

9. $(C_2H_5O)_2(CH_3)_2PS$ (IX). Aus 10 g (0,042 Mol) CH_3PSBr_2 und Natriumalkoholat (2 g Na und 40 g Alkohol) wie in VI. Ausbeute 5,5 g (79,2%) IX vom Sdp. 58,5–60°/1,5 Torr (Tab. 1).

10. $(C_2H_5O)(p-NO_2C_6H_4O)(o-/p-ClC_6H_4)PS$ (X). Aus 12,7 g (0,05 Mol) IV, 10 g (0,06 Mol) $p-NO_2C_6H_4ONa$ und 70 ml Alkohol wie in VI. Ausbeute 2,4 g (12,9%) X, leicht gelbes Öl, Sdp. 195–205°/0,005 Torr (Tab. 1).

$C_{14}H_{13}O_4NCISP$ (357,7) Ber. Cl 9,91% Gef. Cl 9,84%

11. $(C_2H_5O)(p-NO_2C_6H_4O)(o-/p-FC_6H_4)PS$ (XI). Aus 12 g (0,05 Mol) V, 10 g (0,06 Mol) $p-NO_2C_6H_4ONa$ und 70 ml Alkohol wie in VI. Ausbeute 12 g (70%) XI, eine ölige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann.

$C_{14}H_{13}O_4NFSP$ (341,3) Ber. C 49,27 H 3,84 N 4,11% Gef. C 47,56 H 4,18 N 4,20%

B. Darstellung von Methylthiophosphonsäure-dimethylamido-bromid und O-Alkyl-methylthionphosphonsäure-dialkylamiden

1. $[(CH_3)_2N](CH_3)P(S)Br$ (XII). Zu 119 g (0,5 Mol) CH_3PSBr_2 in 300 ml Et_2O werden unter Rühren und Eiskühlung 45 g (1 Mol) $(CH_3)_2NH$, gelöst in 300 ml Et_2O , getropft. Nach $\frac{1}{2}$ Std. Rückfluss wird das Aminsalz abfiltriert und das Filtrat fraktioniert. Man erhält 76 g (75%) XII, Sdp. 120–125°/10 Torr, Smp. 40° (Tab. 4).

C_3H_9NBrSP (202,07) Ber. C 17,83 H 4,49 N 6,93% Gef. C 17,81 H 4,52 N 7,25%

2. $(C_2H_5O)(CH_2CH_2OCH_2CH_2N)(CH_3)_2PS$ (XIII). Aus 20,2 g (0,1 Mol) I, 8,7 g (0,1 Mol) Morpholin, 12 g (0,12 Mol) Et_3N und 80 ml $CHCl_3$ wie in XII. Die $CHCl_3$ -Lösung wird 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 11,5 g (55,3%) XIII, Sdp. 91–96°/0,05 Torr, Smp. 37–40°.

$C_7H_{16}O_2NSP$ (209,2) Ber. C 40,18 H 7,71 N 6,69% Gef. C 39,97 H 7,68 N 7,17%

Verbindung XIII wird auch bei folgender Reaktion erhalten: 20,2 g (0,1 Mol) I in 50 ml $CHCl_3$ werden unter Rühren innerhalb von 30 Min. bei 35° zu einer Lösung von 16,6 g (0,1 Mol) 1-Morpholinocyclohexen und 12 g (0,12 Mol) Et_3N in 13 ml $CHCl_3$ getropft. Dann wie oben verfahren. Ausbeute 7 g (33,5%) XIII, Sdp. 92–97°/0,05 Torr, Smp. 38–40°, Misch-Smp. 38–40°. Die IR.-Spektren stimmen vollständig überein.

3. $[(CH_3)_2N](i-C_3H_7O)(CH_3)_2PS$ (XIV). Aus 8 g (0,037 Mol) II, 5 g (0,11 Mol) $(CH_3)_2NH$ und 45 ml Et_2O wie in XII. Ausbeute 5 g (74,6%) XIV, Sdp. 67–73°/2 Torr.

$C_6H_{16}ONSP$ (181,24) Ber. C 39,76 H 8,90 N 7,73% Gef. C 39,28 H 8,82 N 8,18%

C. Ester unsymmetrischer Phosphinsäuren und Thiophosphinsäuren

1. $(CH_3)(C_2H_5)(p-NO_2C_6H_4O)PO$ (XV). Aus 3 g (0,024 Mol) $(CH_3)(C_2H_5)POCl$ [16], 4,7 g (0,033 Mol) $p-NO_2C_6H_4ONa$ und 25 ml Alkohol wie in VI. Nach Abdestillieren des Benzols kristallisiert der Rückstand: 1,4 g (25,7%) XV, Smp. 65,5–67° (aus Petroläther umkristallisiert). $C_9H_{12}O_4NP$ (229,18) Ber. C 47,16 H 5,28 N 6,11% Gef. C 46,71 H 4,79 N 6,29%

2. $(CH_3)(C_2H_5)(p-NO_2C_6H_4O)PS$ (XVI). Aus 2,8 g (0,02 Mol) $(CH_3)(C_2H_5)PSCl$ [17], 4 g (0,025 Mol) $p-NO_2C_6H_4ONa$ und 25 ml Alkohol wie in VI. Ausbeute 3 g (62,2%) XVI, Smp. 69–70° (aus Petroläther unkristallisiert).

$C_9H_{12}O_3NSP$ (245,24) Ber. C 44,08 H 4,93 N 5,71% Gef. C 43,68 H 4,57 N 6,30%

3. $(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5O)PO$ (XVII). Aus 5 g (0,04 Mol) $(CH_3)(C_2H_5)POCl$ [16], 2,8 g (0,041 Mol) C_2H_5ONa und 70 ml Benzol wie in VI. Ausbeute 3,9 g (72,5%) XVII, Sdp. 94–98°/17 Torr.

$C_5H_{13}O_2P$ (136,13) Ber. C 44,11 H 9,62% Gef. C 44,06 H 9,46%

4. $(CH_3)(n-C_4H_9)(C_2H_5O)PS$ (XVIII). Aus 7 g (0,041 Mol) $(CH_3)(n-C_4H_9)PSCl$ [17], 2,8 g (0,041 Mol) $NaOC_2H_5$ und 100 ml Benzol wie in VI. Ausbeute 5,2 g (70,3%) XVIII, Sdp. 99–101°/2 Torr (Tab. 5).

$C_7H_{17}OSP$ (180,25) Ber. C 46,64 H 9,57% Gef. C 46,75 H 9,41%

D. Darstellung unsymmetrischer Phosphinsäureanhydride und deren Thioderivate

1. $[(CH_3)(C_2H_5)P(O)]_2O$ (XIX). Eine Mischung aus 2,5 g (0,0184 Mol) XVII und 2,3 g (0,0184 Mol) $(CH_3)(C_2H_5)POCl$ wird auf 145–160° erhitzt bis C_2H_5Cl -Entwicklung aufhört (~ 45 Min.). Bei der Destillation erhält man 2,2 g (61,2%) XIX, Sdp. 189–193°/15 Torr (Tab. 6).

$C_6H_{16}O_3O_2$ (198,15) Ber. C 36,37 H 8,14% Gef. C 36,48 H 8,05%

2. $[(CH_3)(n-C_4H_9)P(S)]_2O$ (XX). Aus 4,2 g (0,023 Mol) XVIII und 4 g (0,023 Mol) $(CH_3)(n-C_4H_9)PSCl$. Damit C_2H_5Cl -Entwicklung eintrat, war Erhitzen bis auf 200–220° nötig (2½ Std.). Die Destillation ergab 5 g Ausgangsprodukte und 1 g (15%) XX, Sdp. 191–192°/1,7 Torr (Tab. 6).

$C_{10}H_{24}OS_2P_2$ (286,37) Ber. C 41,94 H 8,45% Gef. C 42,06 H 8,46%

3. $(CH_3)(C_2H_5)P(O)O(S)P(C_2H_5)(CH_3)$ (XXI). Aus 4,8 g (0,035 Mol) XVII und 5 g (0,035 Mol) $(CH_3)(C_2H_5)PSCl$ wie in XIX. Man erhält 6,0 g (79,5%) XIX, eine gelbe Flüssigkeit, Sdp. 131–150°/0,35 Torr. Bei sorgfältiger Fraktionierung ist es möglich, die Fraktion in die beiden diastereoisomeren Formen mit den Sdp. (1) 124–127°/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5051$ (3,5 g) und (2) 137–142°/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5041$ (0,9 g) aufzutrennen (Tab. 6).

$C_6H_{16}O_2SP_2$ (214,2) Ber. C 33,64 H 7,53 S 14,97% Gef. (1) C 32,93 H 7,36 S 14,32%
Gef. (2) „ 33,17 „ 7,44 „ 14,76%

4. $(CH_3)(C_6H_5)P(O)O(S)P(C_6H_5)(CH_3)$ (XXII). Man tropft 3,4 g (0,0179 Mol) $(CH_3)(C_6H_5)PSCl$ [17] zu 2,8 g (0,0179 Mol) $(CH_3)(C_6H_5)P(O)OH$ [17] und 5 g (0,0495) Et_3N in 50 ml Äther. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Aminsalz abfiltriert und das Filtrat destilliert. Ausbeute 4,0 g (69,3%) XII, Sdp. 188–192°/0,01 Torr.

$C_{14}H_{16}O_2SP_2$ (310,29) Ber. C 54,19 H 5,20 S 10,33% Gef. C 54,02 H 5,02 S 10,17%

5. $[(C_6H_5)_2P(S)]_2O$ (XXIII). Analog XXII aus 8,15 g (0,035 Mol) $(C_6H_5)_2P(S)OH$ [22], 8,8 g (0,035 Mol) $(C_6H_5)_2P(S)Cl$ [4b], 5 g Pyridin und 100 ml Toluol. Aus dem Filtrat wurden 8,8 g (56%) XXIII erhalten, Smp. 196,5–197,5° (Lit. [22]: Smp. 197–198°): ^{31}P chem. Versch. (in CH_2Cl_2): – 79,3 ppm.

$C_{24}H_{20}OS_2P_2$ (466,5) Ber. C 64,0 H 4,48 S 14,23% Gef. C 64,04 H 4,36 S 14,42%

SUMMARY

Several insecticides containing a P–C bond have been prepared. The physical properties and the insecticidal activity of these compounds are reported. The structure of phosphinothioic anhydrides has been elucidated.

MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XII. Mitteilung: L. MAIER & J. J. DALY, *Chimia*, **18**, 217 (1964)
- [2] L. MAIER, *Helv.* **46**, 2667 (1963).
- [3] L. MAIER, *J. inorg. nucl. Chemistry* **24**, 1073 (1962).
- [4] a) L. MAIER, *Helv.* **47**, 27 (1964); b) *ibid.* **47**, 120 (1964).
- [5] L. MAIER, *Helv.* **46**, 2026 (1963).
- [6] G. SCHRADER, *Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester*, Verlag Chemie, 3. Auflage, 1963.
- [7] U. S. Pat. 2503390 (1948), Erf. A. G. JELINEK.
- [8] U.S. Pat. 2701225 (1952), Erf. W. LORENZ.
- [9] A. I. RAZUMOV, E. A. MARKOVICH & H. D. RESHETNIKOVA, *Ž. obšč. Chim.* **27**, 2394 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 7194a (1958).
- [10] A. I. RAZUMOV, O. A. MUKHACHEVA, I. V. ZAIKONNIKOVA, N. N. GODOVNIKOVA & N. I. RIZPOLOZHENSKU, *Akad. Nauk SSSR., Trudy I-oi Konferents 1955*, 205; *Chem. Abstr.* **52**, 237, 293e (1958).
- [11] F. W. HOFFMANN & D. A. WADSWORTH, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3945 (1958).
- [12] H. FINEGOLD, *Ann. New York Acad. Sci.* **70**, 875 (1958); *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2641 (1960).
- [13] G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 316.
- [14] G. STORK & H. K. LANDESMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2029 (1954); **78**, 5128 (1956).
- [15] S. HÜNIG, E. BENZING & E. LÜCKE, *Chem. Ber.* **90**, 2833 (1957).
- [16] L. MAIER, *Chem. Ber.* **94**, 3056 (1961).
- [17] L. MAIER, *Chem. Ber.* **94**, 3051 (1961).
- [18] K. MOEDRITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4381 (1961).
- [19] L. MAIER, *Chem. Ber.* **94**, 3043 (1961).
- [20] G. M. KOSOLAPOFF & R. M. WATSON, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5466 (1951).
- [21] R. A. Y. JONES, A. R. KATRITZKY & J. MICHALSKI, unveröffentlicht, zitiert von R. A. Y. JONES & A. R. KATRITZKY, *Angew. Chem.* **74**, 60 (1962), Ref. 25.
- [22] T. R. HOPKINS & P. W. VOGEL, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4447 (1956).
- [23] F. W. HOFFMANN & T. R. MOORE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1150 (1958).

158. Über die Struktur des Chartreusins I

von E. Simonitsch, W. Eisenhuth, O. A. Stamm und H. Schmid

(5. VI. 64)

Chartreusin ist ein aus verschiedenen *Streptomyces*-Arten erhaltliches Antibiotikum, das sich aus einem aromatischen Aglykon-Teil sowie D-Fucose und D-Digitalose zusammensetzt [1] [2]¹⁾. In einer früheren, vorläufigen Mitteilung [3] haben wir Versuche und Argumente vorgebracht, die zur Ableitung der Strukturformel IV des Chartreusin-Aglykons führten. Die vorliegende Arbeit enthält die Beschreibung der der ersten Mitteilung zugrunde liegenden Experimente²⁾. Auf eine Wiederholung der Diskussion wird verzichtet. Nur einige Umwandlungen sowie der Verlauf der katalytischen Hydrierung des Chartreusin-Aglykons, zu der neue Versuche hinzukamen, werden näher besprochen. In einer nachfolgenden Mitteilung [4]

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1474.

²⁾ Die Verbindungen werden mit denselben Nummern bezeichnet wie in der vorläufigen Mitteilung [3].