Fig. 2. ^{19}F n.m.r. of $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPF}_2)_2$ (B) and its redistribution products, $\text{Ni}(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPF}_2)_3$ (A) and $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPF}_2)$ (C).

$\text{Ni}(\text{CO})(\text{R}_2\text{NPF}_2)_3$ respectively, whereby X = fluorine, A = phosphorus) is facilitated by the difference in their fluorine chemical shifts (about 1.4 p.p.m.). The

phosphorus-phosphorus coupling constant $^2J_{\text{PMP'}}$ in all the $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ complexes ($n = 2, 3$) is very close to zero³.

The ^{19}F n.m.r. spectrum of the bis(dimethylamino)-fluorophosphine complex, $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PF}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, also showed similar evidence of a chemical change on storage, but in this case the spectrum contained, in addition, a simple doublet at $\varphi_{\text{F}} + 83.3$ p.p.m. of separation $^1J_{\text{P-F}}$ 947 Hz, which is assigned to the oxidized ligand, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POF}$ (lit. values⁵, $\varphi_{\text{F}} + 82.9$ p.p.m., $^1J_{\text{P-F}}$ 942 Hz).

Our observations are related to those reported for $\text{Ni}(\text{PF}_3)_n(\text{CO})_{4-n}$ complexes by CLARK⁶ who was able to separate the various species by vapour phase chromatography. However, the rate of rearrangement of the dialkylaminodifluorophosphine complexes is very much slower, suggesting that a dissociative process to form carbon monoxide or the fluorophosphine occurs less readily.

⁵ R. SCHMUTZLER, *Advances in Fluorine Chemistry* **5**, 31 [1965].

⁶ R. J. CLARK and E. O. BRIMM, *Inorg. Chem.* **4**, 651 [1965].

Thio-phosphorigsäure-O,O-dimethylester und Organo-thio-phosphonigsäure-methylester

R. SCHLIEBS

Farbenfabriken Bayer AG

(Z. Naturforsch. **25 b**, 111—112 [1970]; eingegangen am 23. August 1969)

Herrn Prof. Dr. KURT HANSEN zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung der Thio-phosphorigsäure-O,O-dialkylester (z. B. **1**) wird eine Reihe von Verfahren beschrieben¹: Austausch des Phosphoryl-Sauerstoffs in Dialkyl-phosphiten durch Schwefel mit Hilfe von Phosphorpentasulfid, Reaktion von Phosphorigsäure-diesterchloriden oder -amiden mit Schwefelwasserstoff und Reaktion von niederen Phosphorsulfiden mit Alkoholen.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß man den Thio-phosphorigsäure-O,O-dimethylester **3** nur schwierig und in schlechter Ausbeute erhält. Für die Herstellung technischer Mengen von **3** kommen die Verfahren nicht in Frage. Organo-thiophosphonigsäure-methylester wurden anscheinend bis heute nicht beschrieben.

ACHMETSCHANOW² beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Thio-phosphorigsäure-O,O-diäthylester **1** durch Reaktion von Triäthyl-phosphit mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin.

Die Reaktion dauert bei 10 °C 50 Std., anschließend wird bei Temperaturen unter 90 °C im Vakuum Thio-phosphorigsäure-diäthylester in 92-proz. Ausbeute gewonnen. Beim Versuch der Destillation unter Normaldruck (Temperatur 130—140 °C) erfolgt heftige Bildung von Diäthylphosphit und Äthylmercaptan. Der Autor diskutiert ein ionisches Zwischenprodukt **2**

das sich bei der Destillation je nach Temperatur zu Thio-phosphorigsäure-diäthylester oder Diäthylphosphit zersetzt.

Eigene Versuche, dieses Verfahren auf die Synthese von **3** zu übertragen, scheiterten vollständig. Läßt man Trimethylphosphit, Schwefelwasserstoff und Triäthylamin unter den genannten Bedingungen reagieren, so erhält man beim Versuch der Destillation unabhängig von der Temperatur als Destillat nur Gemische von Methylmercaptan und Methanol, es hinterbleibt ein übelriechender, viskoser Rückstand.

Es wurde zunächst vermutet, daß das Scheitern der **3**-Synthese auf eine Alkylierung des Triäthylamins durch gebildetes **3** zurückzuführen sei:

¹ K. SASSE, in: *Methoden der org. Chemie*, Band **XII/2**, S. 84. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

² I. S. ACHMETSCHANOW, R. N. SAGIDULIN u. M. G. IMAEW, *Ber. Akad. Wiss. Armen SSR*, **163**, 362 [1965].

Ein Ersatz des Triäthylamins durch das kaum alkylierbare Äthyl-diisopropylamin führte aber zu den gleichen Zersetzungsprodukten.

Auch ACHMETSCHANOW war es nicht möglich, **3** herzustellen; er führt aber das Scheitern der Versuche auf die zu große Flüchtigkeit von Trimethylphosphit und Triäthylamin im Schwefelwasserstoffstrom zurück³.

Überraschend zeigte sich aber nun, daß der Ersatz des Triäthylamins (pK_a 11,0) durch das viel weniger basische Diäthylanilin (pK_a 6,61) zum Ziel führte. **3** wurde in Ausbeuten zwischen 80 und 90% d. Th. erhalten. Reaktionstemperaturen zwischen 40 und 70 °C waren möglich. Statt Diäthylanilin können auch andere Basen, deren pK_a -Werte etwa zwischen 4 und 7 liegen, verwandt werden. Beispiele sind die anderen niederen Dialkyl-aniline, aber auch Anilin und, mit etwas weniger guten Ausbeuten an **3**, Pyridin und Pyridin-Derivate.

Läßt man den Äthan-phosphonigsäure-dimethylester bzw. den Benzol-phosphonigsäure-dimethylester unter gleichen Bedingungen reagieren, so erhält man den Äthan-thiophosphonigsäure-monomethylester, $Sdp_{1,5} = 31$ °C, in 85-proz. Ausbeute und den Benzol-thiophosphonigsäure-monomethylester $Sdp_1 = 100$ °C in 84-proz. Ausbeute.

Es ist zu vermuten, daß in Gegenwart der stärker basischen organischen Amine eine intermolekulare Alkylierung von **3** am Thionoschwefel stattfindet. Einen

³ I. S. ACHMETSCHONOW, J. Obschtsch. Chim. **38**, 1090 [1968].

Hinweis darauf gibt die folgende Beobachtung: Läßt man **3** allein oder in Gegenwart von Diäthylanilin oder Pyridin 12 Stdn. bei 40 °C stehen, so ist **3** nach dieser Zeit unverändert. Gibt man dagegen Triäthylamin zu, so enthält die Probe nach 12 Stdn. einen braunen Niederschlag, die Lösung zeigt im IR-Spektrum eine starke P—O-Absorption.

Aufarbeitung: 248 g (2 Mole) Trimethylphosphit, 150 g Diäthylanilin (1 Mol) und 82 g Schwefelwasserstoff (2,4 Mole) werden in einem 1-l-Edelstahlautoklaven 24 Stdn. auf 50 °C gehalten. Der Anfangsdruck von 24 atm fällt nach 18 Stdn. auf 6, nach 24 Stdn. auf 4,8 atm ab. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum fraktioniert. Nach Abdestillieren des Methanols (61 g = 95% d. Th.), das wenig Methylmercaptan enthält, destillieren bei $Sdp_2 = 21$ °C 203 g **3** (80,5% d. Th.) über. Im Sumpf verbleiben 159 g Rückstand, der zu 94% aus Diäthylanilin besteht. Die Reinheit von **3** liegt nach gaschromatographischer Bestimmung zwischen 97 und 99% d. Th., der Rest ist zur Hauptsache Dimethylphosphit. Zweckmäßiger ist folgende Art der Aufarbeitung: Man löst das abreagierte Reaktionsgemisch in 600 ml Methylenchlorid und extrahiert das Diäthylanilin bei –5 °C mit einer Mischung von 650 ml Wasser und 78 ml konz. Salzsäure. Anschließend wird bei 0 °C die organische Phase 3-mal mit 200 ml Wasser gewaschen, das Methylenchlorid wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Bei $Sdp_{12} = 49$ °C gehen 209 g = 83% d. Th. **3** über. Das Produkt ist zu 99,5% rein (gaschromatische Bestimmung).

Änderung des Chlorophyllspektrums bei Bildung und Zerfall des Photolyten

OTTO WARBURG, EDMUND BIRKICHT
und GÜNTER PAHLKE

Max-Planck-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforsch. **25 b**, 112–113 [1970]; eingeg. am 20. Dezember 1969)

Unser Versuchsobjekt war *Ulva lactuca*, für die wir der Helgoländer Biologischen Anstalt danken. Die Alge blieb monatelang im Seewasser-Aquarium des Instituts funktionsfähig. Möglichst junge Pflanzen sind älteren Pflanzen vorzuziehen.

Zur Dauerlüftung der Becken diente Luft. 16 Stdn. vor der Verwendung wurde die Alge in Versuchsflaschen von 250 cm³ Inhalt gebracht und hier in Seewasser mit Luft, der 1 Vol.% CO₂ beigemischt war, schnell durchströmt.

Bei Versuchen mit der Ulbrichtschen Kugel wurden zwar bei Änderung des CO₂-Drucks Andeutungen von Änderungen in der Transmission beobachtet, aus denen aber nichts Entscheidendes zu schließen war. Dagegen ergab das empfindlichere Aminco-Chance-Gerät („double beam Monochromator“) erhebliche Änderungen in der Transmission des Chlorophylls, wenn die Kohlensäuredrucke in der Luft bei der Durchlüftung der *Ulva* geändert wurden.

Zwei möglichst gleiche *Ulva*-Streifen, deren Fläche etwa je 3 cm² deren Trockengewicht etwa je 8 mg und deren Chlorophyllgehalt etwa 2 Gew.% betrug, wurden in die beiden Küvetten des Aminco-Geräts gegeben. Die Küvetten waren mit Seewasser gefüllt. Die *Ulva*-Streifen waren in Glasrahmen eingespannt. Die Küvetten* waren durch eingeschlifene Helme verschlossen, in die Kapillaren zur Gasdurchströmung eingeschmolzen waren.

Zunächst wurden beide Küvetten bei gleicher Belichtung mit Luft durchströmt und auf gleiche Transmission justiert. Dann wurde in der einen der beiden Küvetten der Luftstrom durch 10 Vol.% CO₂-Luft ersetzt, wobei erhebliche Änderungen der Transmission auftraten, die vom Schreiber registriert wurden. In den 4 folgenden Abb. sind 4 Versuchsbeispiele wiedergegeben.

Die Bedeutung der Größen $\frac{\Delta T}{T}$ in den Abb. ist:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{Luft}} - \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{CO}_2\text{-Luft}}}{\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{Luft}}}$$

* Der Glasbläser des Instituts PETER OSTENDORF hat die Rahmen und Küvetten hergestellt.