

EKKEHARD FLUCK und ROSE MARIE REINISCH

**Die Reaktion von Phenylphosphin mit Dischwefeldichlorid**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

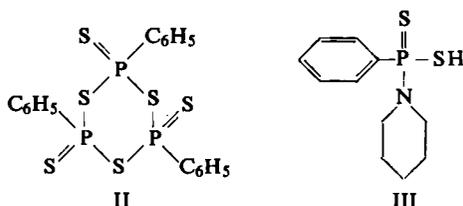
(Eingegangen am 25. November 1961)

Die Reaktion von Phenylphosphin mit Dischwefeldichlorid ergibt die Verbindung  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]_3$ . Mit Piperidin entsteht daraus das Piperidiniumsalz des Phenyl-dithiophosphonsäure-piperidids. Neben dem Silber- und Bleisalz wurde auch das freie Phenyl-dithiophosphonsäure-piperidid dargestellt.

Dischwefeldichlorid setzt sich mit primären Aminen zu cyclischen *N,N'*-Dialkyl-tetraschwefel-diimidin (I) um<sup>1,2)</sup>. Diese Verbindungsklasse wurde durch die Anwendung des RUGGLI-ZIEGLERSchen Verdünnungsprinzips<sup>2)</sup> besonders gut zugänglich. Wir versuchten nun die Frage zu klären, ob sich auch die primären Phosphine mit Dischwefeldichlorid zu cyclischen Verbindungen umsetzen. Läßt man Dischwefeldichlorid,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , der ätherischen Lösung von Phenylphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ , zutropfen, so setzt sofort HCl-Abspaltung ein. Die Reaktion verläuft exotherm. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag; die Lösung bleibt zunächst farblos. Sobald auf ein Mol Phenylphosphin ein Mol  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  hinzugefügt ist, hört die HCl-Entwicklung auf. Bei weiterer Zugabe von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  färbt sich die Lösung gelb. Der kristalline Niederschlag hat die Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]_3$ . Für die Einheitlichkeit des Mol.-Gewichtes der Substanz spricht die Tatsache, daß die bei verschiedenen Ansätzen erhaltenen Reaktionsprodukte immer den gleichen Schmelzpunkt haben. Bei der Hydrolyse von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]_3$  mit kochenden verd. Mineralsäuren entsteht Phenylphosphonsäure. Diesen Befunden wird Formel II gerecht. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



In Formel II bilden drei Schwefelatome Ringglieder, drei sind exocyclisch an Phosphor gebunden. Die Phosphor-Schwefel-Bindungen im Ring sollten sich durch ein sekundäres Amin, wie Piperidin, spalten lassen. Wir ließen II in der Hitze mit trockenem überschüss. Piperidin reagieren und erhielten das Piperidiniumsalz des Phenyl-dithiophosphonsäure-piperidids. Phenyl-dithiophosphonsäure-piperidid (III)



<sup>1)</sup> T. G. LEVI, Gazz. chim. ital. 61, 294 [1931].

<sup>2)</sup> M. BECKE-GOEHRING und H. JENNE, Angew. Chem. 70, 399 [1958].

selbst läßt sich isolieren, wenn man eine wäßrige Lösung des Piperidiniumsalzes mit verd. Salpetersäure versetzt. III fällt in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Auch das Silber- und das Bleisalz von III läßt sich durch doppelte Umsetzung des Piperidiniumsalzes mit Silbernitrat bzw. Bleiacetat herstellen.

Wahrscheinlich entsteht die von uns dargestellte Verbindung  $[C_6H_5PS_2]_3$  auch bei der Reaktion von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin mit überschüssigem Schwefel<sup>3)</sup>, sowie im Gemisch mit  $P_4S_7$  durch Reaktion von Benzol mit  $P_4S_{10}$  bei etwa 225°<sup>4)</sup>.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$[C_6H_5PS_2]_3$ : *Phenylphosphin* wurde durch Reduktion von *Dichlorphenylphosphin* mit *Lithiumalanat* erhalten<sup>3)</sup>. Für die Reaktion von  $C_6H_5PH_2$  mit  $S_2Cl_2$  verwendet man zweckmäßig einen Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Einleitrohr für das Schutzgas und Magnetrührer versehen ist. Die Reaktion wurde in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Man läßt der Lösung von 5.2 g *Phenylphosphin* in 30 ccm Äther eine Lösung von 6.4 g  $S_2Cl_2$  in 25 ccm Äther langsam zutropfen. Die HCl-Entwicklung setzt momentan ein, und nach kurzer Zeit beginnt der Äther zu sieden. Es scheiden sich gelbliche, derbe Kristalle ab, die nach Beendigung der Reaktion durch eine G2-Fritte abgesaugt, zweimal mit je 25 ccm Äther gewaschen und schließlich i. Vak. getrocknet werden. Die Verbindung kann aus Benzol umkristallisiert werden; sie ist gut löslich in Chloroform, Bromoform oder Tetrachloräthan, weniger gut in Benzol oder Dioxan. Ausb. an reinem  $[C_6H_5PS_2]_3$  5.0 g. Schmp. 235°.

$[C_6H_5PS_2]_3$  (516.6) Ber. C 41.85 H 2.90 P 17.99 S 37.24  
 Gef. C 41.95 H 3.00 P 17.5 S 36.9  
 Mol.-Gew. 487, 460, 450 (kryoskop.  
 in sorgfältig gereinigtem Bromoform<sup>5)</sup>)

Debye-Scherrer-Aufnahme von  $[C_6H_5PS_2]_3$  (Cu-K $\alpha$ -Strahlung)

2 $\theta$ °	geschätzte Intensität (1—10)	2 $\theta$ °	geschätzte Intensität (1—10)
6.2	10	15.6	6
7.4	2	16.6	1
9.0	1	17.0	1
9.8	5	17.9	1
11.0	8	18.8	3
12.1	5	19.6	1
13.1	2	20.4	1
14.1	1	21.5	3
14.9	8	22.9	2

Das IR-Spektrum<sup>6)</sup> weist eine breite Bande bei 658/cm auf, die wahrscheinlich der Bindung des exocyclischen Schwefels an den Ring-Phosphor zuzuordnen ist.

<sup>3)</sup> W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 [1958].

<sup>4)</sup> H. Z. LECHER, R. A. GREENWOOD, K. C. WHITEHOUSE und T. H. CHAO, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5018 [1956].

<sup>5)</sup> W. E. S. TURNER, J. chem. Soc. [London] T. **101**, 1923 [1912].

<sup>6)</sup> Das IR-Spektrum von  $[C_6H_5PS_2]_3$  soll in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

*Piperidiniumsalz des Phenyl-dithiophosphonsäure-piperidids*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Einleitungsrohr für trockenen Stickstoff versehen ist, wird 0.516 g  $[C_6H_5PS_2]_3$  in 10 ccm frisch über KOH dest. Piperidin gelöst. Die Lösung wird im schwachen Stickstoffstrom 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das überschüss. Piperidin i. Vak. abgedampft. Der schwach gelblich gefärbte, krist. Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert: Farblose Kristalle vom Schmp. 147°. Reinausb. 55%, bei Aufarbeitung der Mutterlauge über 90% d. Th.

$[C_5H_{10}NH_2][C_6H_5P(NC_5H_{10})S_2]$  (342.5) Ber. C 56.11 H 7.95 N 8.18 P 9.04 S 18.72  
Gef. C 55.74 H 7.65 N 8.16 P 8.85 S 19.04

*Phenyl-dithiophosphonsäure-piperidid (III)*: Das vorstehende Piperidiniumsalz wird in Wasser gelöst. Beim Ansäuern der Lösung mit verd. Salpetersäure fallen farblose, silberglänzende Blättchen aus, die abgesaugt und getrocknet werden. Ausb. 95% d. Th.

$C_6H_5P(NC_5H_{10})(S)SH$  (257.4) Ber. C 51.32 H 6.27 N 5.44 P 12.04 S 24.92  
Gef. C 51.57 H 6.33 N 5.15 P 12.02 S 24.84

*Silbersalz von III*: Das oben beschriebene Piperidiniumsalz von III wird in kochendem Wasser gelöst und mit einem geringen Unterschub einer 5-proz. Silbernitratlösung versetzt. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der von der heißen Lösung abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wird.

$C_6H_5P(NC_5H_{10})(S)SAg$  (364.2) Ber. C 36.27 H 4.15 Ag 29.62 N 3.85 P 8.50 S 17.61  
Gef. C 36.12 H 4.23 Ag 28.75 N 3.71 P 8.64 S 17.08

*Bleisalz von III*: Das oben beschriebene Piperidiniumsalz von III wird in heißem Wasser gelöst und mit überschüss. Bleiacetatlösung versetzt. Der sich sofort bildende farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen.

$[C_6H_5P(NC_5H_{10})(S)S]_2Pb$  (719.9) Ber. C 36.70 H 4.20 N 3.89 P 8.60 Pb 28.78 S 17.82  
Gef. C 36.61 H 4.47 N 4.15 P 8.82 Pb 28.69 S 18.05