

## LUCREȚIA ALMASI, ANDREI HANTZ und LADISLAU PASKUCZ

Über heteroorganische Verbindungen, VIII<sup>1)</sup>***O.O*-Diäthyl(bzw. Diphenyl)-*S*-[alkyl- bzw. arylmercapto]-dithiophosphate. Molekularrefraktionen und IR-Spektren**

Aus dem Chemischen Institut der Akademie  
der Rumänischen Volksrepublik, Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 22. August 1961)

Neue Vertreter der *O.O*-Diäthyl(bzw. Diphenyl)-*S*-[alkyl- bzw. arylmercapto]-dithiophosphate (III–V) werden beschrieben. Aus den Werten der Molekularrefraktionen wird der Wert der Bindungsrefraktion der S–S-Bindung dieser Verbindungsklasse berechnet. Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mit denen der entsprechenden *O.O*-Diäthyl-*S*-alkyl- bzw. aryl-dithiophosphate (entspr. I, II) verglichen.

*O.O*-Dialkyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphate wurden von M. I. KABATSCHNIK und Mitarbeitern<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Alkylschwefelchloriden auf die Natriumsalze der *O.O*-Dialkyl-dithiophosphorsäuren dargestellt. Die Autoren bestimmten die Werte der Gruppenrefraktion der drei Schwefelatome. Die entsprechenden *S*-Arylmercapto-Derivate wurden in einem Patent<sup>3)</sup> erwähnt, in dem die insektizide Wirkung des *O.O*-Diäthyl-*S*-[4-chlor-phenylmercapto]-dithiophosphates festgestellt wird. In einer neueren Arbeit<sup>4)</sup> wird über die Nitroderivate dieser Verbindungsklasse berichtet. *O.O*-Diphenyl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate (V) sind bisher unbekannt.



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Für die Derivate obiger SH-Verbindung  
mit Alkyl oder Aryl statt H gilt:

III: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = Alkyl

IV: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = Aryl

V: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = Aryl

I: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>      II\*): R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> statt H      R' statt H

R': <sup>a</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    <sup>b</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F(*p*)    <sup>c</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl(*p*)    <sup>d</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br(*p*)    <sup>e</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>(*p*)

R': <sup>f</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>(*p*)    <sup>g</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3.4)    <sup>h</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2.4)    <sup>i</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2.5)

R': <sup>k</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Cl(5)    <sup>l</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Cl(4)    <sup>m</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Cl(4)

R': <sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Br(4)    <sup>o</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Br(5)    <sup>p</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(2.5)

R': <sup>q</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(3.4)    <sup>r</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>    <sup>s</sup>i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

\*) Außer den Verbindungen mit R' entspr. f, l, n, r und s.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: L. ALMASI und A. HANTZ, Studii și Cercetări de Chimie Cluj 12, 129 [1961].

<sup>2)</sup> M. I. KABATSCHNIK, T. A. MASTRIUKOVA und E. I. GODINA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1954, 743.

<sup>3)</sup> Amer. Pat. 2828241; zit. nach C. A. 52, 11347 [1958].

<sup>4)</sup> HU PING-FANG und CHEN WAN-YI, Acta Chim. Sinica 25, 411 [1959].

Da nur ziemlich wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben sind, berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die Synthese neuer Vertreter, ihre Molekularrefraktion und ihre IR-Spektren. Die Synthese wurde nach vorstehender Umsetzung ausgeführt.

Die Reaktionen finden sowohl in polaren Lösungsmitteln — Äthyläther, Chloroform, Chlorbenzol — als auch in nicht polaren — Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Cyclohexan — statt. In den ersteren ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer als in den letzteren.

Die Molekularrefraktion phosphororganischer Verbindungen bietet im allgemeinen schwierigere Probleme als bei anderen Verbindungsklassen, da die Atomrefraktion des Phosphors von den benachbarten Atomgruppen stark beeinflusst wird und deswegen innerhalb eines relativ weiten Bereichs schwankt<sup>5)</sup>.

Die Molekularrefraktionen der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen wurden auf Grund der Additivität der von A. I. VOGEL und Mitarbb.<sup>6)</sup> und A. SAYRE<sup>7)</sup> bestimmten Bindungsrefraktionen unter Benützung der Mittelwerte der Bindungsrefraktionen für die D-Linie berechnet (Tab. 1).

Tab. 1. Mittelwerte der Bindungsrefraktionen für die D-Linie nach A. I. VOGEL und Mitarbb.<sup>6)</sup> und A. SAYRE<sup>7)</sup> in cm<sup>3</sup>

P=S	6.866	Car—Br	9.49
Car—Car	2.688	Car—S	5.45
P—S	7.583	C—H	1.676
P—O	3.102	C—O <sub>acetal</sub>	1.46
Car—C	1.59	C—C	1.296
Car—F	1.48	C—S	4.61
Car—Cl	6.64	S—S	8.11

Bei den *O.O*-Dialkyl-*S*-arylmercapto-dithiophosphaten IV stimmen die berechneten und die gefundenen Werte der Molekularrefraktionen nicht überein. Da wir in einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> für eine Reihe von *O.O*-Diäthyl-*S*-aryl-dithiophosphaten II gut übereinstimmende Werte der gefundenen und berechneten Molekularrefraktionen erhalten hatten, lag die Annahme nahe, daß der Wert 8.11 cm<sup>3</sup>, welcher der S—S-Bindungsrefraktion zugeschrieben wird<sup>6)</sup>, im Falle des Verbindungstyps IV nicht verwendbar ist.

Auf Grund unserer experimentellen Befunde schlagen wir als Refraktionsmittelwert für die S—S-Bindung in diesen Verbindungen den Wert 9.36 cm<sup>3</sup> vor. Bei Benützung dieses Wertes für die Bindungsrefraktion der S—S-Bindung stimmten die gefundenen und die berechneten Molekularrefraktionen befriedigend überein (in den Grenzen 0.01—0.26).

Bei den *O.O*-Dialkyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphaten III ist der Mittelwert 8.11 cm<sup>3</sup> für die Bindungsrefraktion der S—S-Bindung verwendbar, was die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte für die Molekularrefraktion

<sup>5)</sup> M. I. KABATSCNIK und T. A. MASTRIUKOVA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1954, 436.

<sup>6)</sup> A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. JEFFERY und J. LEICESTER, J. chem. Soc. [London] 1952, 514.

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 5438 [1958].

zweier Vertreter der *O.O*-Dialkyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphate III (r, s) zeigt. Ebenso ersieht man aus Tab. 3, daß die Literaturwerte<sup>2)</sup> für die gefundene Molekularrefraktion von *O.O*-Dialkyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphaten mit den von uns berechneten übereinstimmen.

Die *O.O*-Dialkyl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate IV sind hochsiedende grünliche Öle, von denen einige sehr schwer nach langem Aufbewahren kristallisieren. Sie wurden mit 60–70-proz. Ausbeute rein erhalten.

Die *O.O*-Diaryl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate V bilden leicht kristallisierende, farblose oder blaßgrüne Kristalle. Wohl infolge ihrer geringen Beständigkeit wurden sie nur mit 25–30-proz. Ausbeute erhalten. Ihre physikalischen Konstanten und die Analysendaten finden sich in Tab. 4.

Die *O.O*-Dialkyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphate III, mit 60-proz. Ausbeute erhalten, sind farblose Flüssigkeiten. Alle dargestellten Vertreter sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die IR- und Raman-Spektren von dithiophosphororganischen Verbindungen wurden verschiedentlich untersucht<sup>8–10)</sup>, jedoch nicht von solchen, die das Skelett  $\text{>P=S}$  enthalten. Nach E. M. POPOV und Mitarbb.<sup>9)</sup> wird die der  $\text{P=S}$ -Gruppe  $\text{S-S}$  zugeordnete Schwingung von den benachbarten Atomgruppen stark beeinflusst. Ihr Absorptionsmaximum besitzt deshalb keine so konstante Lage wie dasjenige der  $\text{P-O}$ -Gruppe. Die gleichen Autoren<sup>9)</sup> fanden, daß die  $\text{P-SR}$ -Gruppe ebenso wie die  $\text{P=S}$ -Gruppe in *O.O*-Dialkyl-dithiophosphorsäuren im Bereich 635–654/cm absorbiert.

Auf Grund von Messungen an aliphatischen Verbindungen der allgemeinen Formel



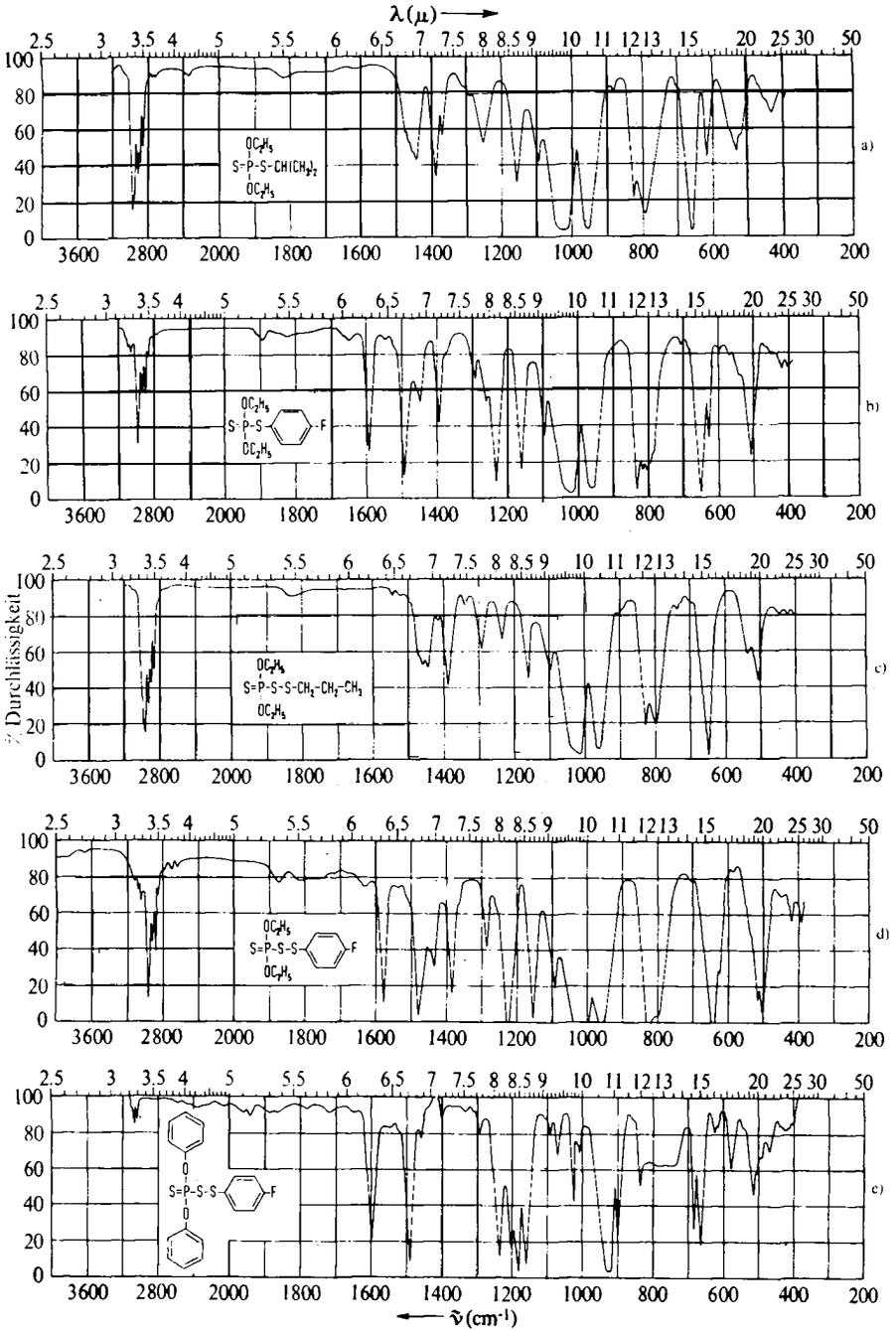
werden der  $\text{P=S}$ -Bindung die Frequenzen 650 und 660/cm zugeordnet<sup>9)</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden die IR-Spektren der *O.O*-Dialkyl-*S*-[alkyl- bzw. arylmercapto]-dithiophosphate III bzw. IV mit denen der entsprechenden Dithiophosphate I, II ( $\text{H} = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ) verglichen, um Aufschlüsse über den Einfluß der  $\text{S-S}$ -Bindung auf die Lage der Absorption der  $\text{P=S}$ -Atomgruppe zu erhalten und den Absorptionsbereich der  $\text{S-S}$ -Bindung in dithiophosphororganischen Verbindungen vom Typ III, IV und V festzustellen.

Ferner haben wir die IR-Spektren der dargestellten *O.O*-Diaryl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate V aufgenommen, um den Einfluß der  $\text{P-O-C}_{\text{ar}}$ -Atomgruppe auf die Absorption der  $\text{P=S}$ -Gruppe zu ermitteln.

<sup>8)</sup> R. A. McIVOR, G. A. GRANT und C. E. HUBLEY, *Canad. J. Chem.* **34**, 1611 [1956]; **37**, 869 [1959].

<sup>9)</sup> E. M. POPOV, T. A. MASTRIUKOVA, N. P. RADIONOVA und M. I. KABATSCNIK, *J. Obscei Khimii* **29**, 1998 [1959].

<sup>10)</sup> N. I. ZEMLIANSKI und L. K. KLIMOVSKAJA, *J. Obscei Khimii* **30**, 3056 [1960].



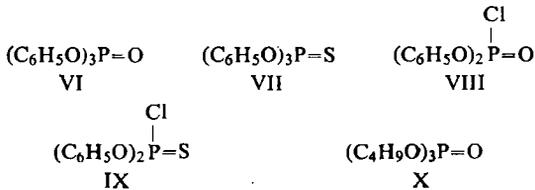
IR-Spektren a) von I, b) von IIb, c) von IIIr, d) von IVb und e) von Vb (Aufnahmebedingungen s. S. 1588)

Aus unseren IR-Spektren geht folgendes hervor:

Im Bereich 655–652/cm findet sich in allen IR-Spektren der Verbindungen I sowie II, a–e, g–k, n, o, p, eine sehr starke Bande, welche bei allen Vertretern der Klassen III und IV (III, r und s sowie IV, a–e, g–k, m, o und p) ein wenig gegen den langwelligen Bereich 648–645/cm verschoben ist.

Obwohl diese Verschiebung im Mittel bloß 5–6/cm beträgt, ist sie charakteristisch und ermöglicht die Unterscheidung der *O.O*-Diäthyl-dithiophosphate (entspr. I, II) von den entsprechenden *O.O*-Diäthyl-*S*-[alkyl- bzw. arylmercapto]-dithiophosphaten III bzw. IV.

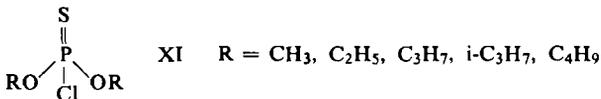
Bei den *O.O*-Diaryl-*S*-arylmercapto-dithiophosphaten  $V_k$  (a–d, f, g, i, k und m–q) finden wir im Bereich 650–700/cm zwei starke Absorptionsbanden, 665 und 680 bis 685/cm. Um zu prüfen, ob diese beiden Banden von der P=S-Gruppe verursacht werden, haben wir auch die IR-Spektren der Verbindungen VI–X aufgenommen:



Das IR-Spektrum von X hat keine Absorptionsbande im Bereich 650–700/cm. Alle anderen Verbindungen mit einer P=O-Gruppe (VI, VIII) enthalten in ihren IR-Spektren die starke Bande 680–685/cm. Daraus geht hervor, daß beim Verbindungstyp V diese Bande (680–685/cm) nicht durch die P=S-Gruppe hervorgerufen wird.

Die Bande 665/cm ist der P=S-Bindung zuzuschreiben, da sie in allen Spektren der *O.O*-Diaryl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate V (a–d, f, g, i, k und m–q) auftritt und bei denjenigen fehlt, die die P=O-Atomgruppe enthalten. Die drei letzteren absorbieren im Bereich 665–640/cm nicht.

In den Spektren der untersuchten *O.O*-Diaryl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate V ist die Bande der P=S-Gruppe, verglichen mit den *O.O*-Dialkyl-*S*-arylmercapto-dithiophosphaten IV, gegen den kurzwelligen Bereich verschoben (665/cm anstatt 648–645/cm). Eine gleichsinnige Verschiebung der P=S-Bande gegen den kurzwelligen Bereich ist auch bei den Verbindungen der Formel XI zu beobachten.



Bei XI absorbiert die P=S-Gruppe zwischen 667 und 656/cm<sup>9</sup>); ist R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IX), so liegt die Bande bei 672/cm, wie wir bei dieser Verbindung fanden.

Aus allen untersuchten IR-Spektren der Dithiophosphate II und der *S*-Arylmercapto-dithiophosphate IV, V ergibt sich, daß am Benzolkern befindliche Substituenten die Absorption der P=S-Gruppe nicht beeinflussen. Diese Tatsache stimmt überein mit früheren Befunden<sup>9</sup>), wonach Bindungen und Valenzwinkel, die mit den an

Phosphor gebundenen Atomen nichts Gemeinsames haben, ohne Einfluß auf die Schwingungen der P=S-Atomgruppe sind.

Es soll noch erwähnt werden, daß von sämtlichen IR-Spektren der untersuchten *O.O*-Diäthyl-dithiophosphate und *S*-[Alkyl- bzw. Arylmercapto]-dithiophosphate nur die Spektren von IIa und IVa im Bereich 640–670/cm ein Dublett aufweisen. POPOV und Mitarbb.<sup>9)</sup> berichten, daß die IR-Spektren der Verbindungen  $(C_2H_5O)_2P(S)SC_2H_5$  und  $(CH_3O)_2P(S)SCH_3$  Dublette mit den Frequenzen 655 und 666/cm haben.

In allen unseren IR-Spektren der die P–O–C<sub>ar</sub>-Gruppe enthaltenden Verbindungen (V a–d, f, g, i, k und m–q sowie IX) finden sich drei sehr starke Maxima bei 1160, 1180–1185 und 1200/cm mit Ausnahme der Spektren von VI–VIII, die in diesem Bereich nur zwei Maxima haben.

Über die IR-Absorption der P–O–C<sub>ar</sub>-Gruppe findet man verschiedene Hinweise<sup>11,12)</sup>. So wird festgestellt, daß die Bande 1200/cm der P–O–C<sub>ar</sub>-Gruppe zuzuschreiben ist<sup>11)</sup>. Auf Grund unserer 17 IR-Spektren der P–O–C<sub>ar</sub>-Gruppen enthaltenden Verbindungen können wir auch die scharfe, schmale Bande bei 900/cm dieser Gruppe zuschreiben, da sie in allen Spektren (V a–d, f, g, i, k und m–q sowie VI–IX) auftritt, unabhängig davon, ob die Verbindung eine P=O- oder eine P=S-Gruppe enthält, und immer dann fehlt, wenn ein aliphath. Rest am Sauerstoff sitzt.

Die fluorhaltigen Verbindungen IIb, IVb und Vb absorbieren stark im Bereich von 1235–1225/cm, bei welchen alle anderen entsprechenden Verbindungen kein Maximum zeigen, so daß diese Absorption wohl der C<sub>ar</sub>–F-Gruppe zuzuschreiben ist. Die IR-Banden der fluorhaltigen Verbindungen sind gegenüber denen der fluorfreien Verbindungen verstärkt.

Im Bereich 500–505/cm haben die *O.O*-Diäthyl-*S*-[alkyl- bzw. arylmercapto]-dithiophosphate III bzw. IV eine scharfe Absorptionsbande, die bei den Dithiophosphaten I, II fehlt und die der S–S-Bindung zuzuschreiben sein könnte. Aber dieses Maximum ist beim Verbindungstyp V nicht mehr so deutlich.

Da im allgemeinen die Absorption der P–SR-Gruppe<sup>9)</sup> in demselben Bereich (665–640/cm, sehr intensiv) erscheint wie die der P=S-Bindung, liegt es nahe, bei Verbindungen mit dem Skelett  $(RO)_2P=S$  nicht von der Absorption der P=S-Gruppe,



sondern der  $\begin{array}{c} \diagup \\ P=S-Gruppe \\ \diagdown \\ | \\ S- \end{array}$  zu sprechen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung der O.O-Diäthyl(bzw. Diphenyl)-S-arylmercapto-dithiophosphate (IV bzw. V) und O.O-Diäthyl-S-alkylmercapto-dithiophosphate (III):* In einem mit Tropftrichter, Zu- und Ableitungsrohr versehenen Dreihalskolben wurden  $1/10$  Mol der entsprechenden *Dithiophosphorsäure* in 10 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff eingetragen und tropfenweise  $1/10$  Mol *Alkyl- oder Arylschwefelchlorid* in 10 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff zugefügt, während

<sup>11)</sup> L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, S. 364, 1957 (Russ.-Ausgabe).

<sup>12)</sup> R. WOLF, R. MATHIS-NOËL und F. MATHIS, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 124.

ein trockener Luftstrom durch das Gemisch gesaugt wurde, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen. Alsdann erwärmte man 10 Min. auf 30–35° und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Die *O.O-Diaryl-S-arylmercapto-dithiophosphate V* kristallisieren leicht nach längerem Aufbewahren des Rückstandes in der Kälte. Einige Vertreter der *O.O-Dialkyl-S-arylmercapto-dithiophosphate IV* erhielten wir kristallin, die meisten aber als grünliche Öle, die unter vermindertem Druck destilliert wurden. Einige davon kristallisieren nach Abdestillieren und mehrmonatigem Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen.

Die Vertreter des Typs V wurden mit kaltem absol. Cyclohexan gewaschen und aus absol. Diäthyläther umkristallisiert.

Die *physikalischen Konstanten* der flüssigen Verbindungen wurden an den mehrmals destillierten Verbindungen bestimmt (vgl. die Tab. 2–5).

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Zeiss-UR-Spektrophotometer, Modell 10, mit KBr-, NaCl- und LiF-Optik im Bereich 400–3200/cm aufgenommen. Die Verbindungen IV, a–h, m–p, II, a–h und IIIr, s sowie I wurden in einer Flüssigkeitsküvette mit KBr-Fenster aufgenommen (Schichtdicke 0.02 mm). Die Verbindungen IV i, IIi, Va–d, f, g, i–k, m–q und X wurden in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung aufgenommen (Schichtdicke 0.6 mm, Konzentration der Lösung *m/25*).

Da der Apparat die Absorption des Tetrachlorkohlenstoffs nur teilweise kompensiert, erscheint bei den betreffenden Spektren eine breite Bande bei 740–800, die von der Absorption des CCl<sub>4</sub> herrührt.

In Tab. 6, in der die Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) angegeben sind, bedeuten sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh eine Schulter und br eine breite Bandenform.

Wir danken der Kollegin ERIKA HAMBURG für die Aufnahme der IR-Spektren. An dieser Stelle sei auch dem Kollektiv für Mikroanalyse des Instituts für die Ausführung der Analysen gedankt.

Tab. 2. Physikalische Konstanten von *O.O-Diäthyl-S-arylmercapto-dithiophosphaten* (IV, a–m, o, p)

IV	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$ gef.	$MR_D$ ber. ohne S–S- Bindung	$R_D$ der S–S- Bindung	$MR_D$ *) ber.
a		153°/2	1.5993	1.2263	82.05	72.88	9.17	82.24
b		126°/0.3	1.5827	1.2749	81.85	72.68	9.17	82.04
c		146–148°/0.6	1.6062	1.2970	87.46	77.84	9.62	87.20
d	24–25							
e	10–11	138.5°/0.2	1.5936	1.1975	87.34	77.82	9.52	87.18
f	50–51							
g		144–145°/0.4	1.5945	1.1858	92.34	82.76	9.58	92.12
h	28–29	138°/0.05	1.5895	1.1812	92.06	82.76	9.30	92.12
i	31–32	147°/0.4	1.5895	1.1827	91.93	82.76	9.17	92.12
k		161–162°/0.8	1.6015	1.2754	92.16	82.79	9.37	92.15
l		166°/0.6	1.6030	1.2792	92.07	82.79	9.28	92.15
m		157–158°/0.6	1.6026	1.2763	92.23	82.79	9.44	92.15
o	30	158°/0.3	1.6070	1.4079	95.07	85.64	9.43	95.00
p	7–8	153°/0.28	1.6118	1.3701	92.15	82.81	9.34	92.17

\*) Alle Molekularrefraktionen wurden berechnet auf Grund der Additivität der Bindungsrefraktionen unter Benützung des Mittelwertes 9.36 für die Bindungsrefraktion der S–S-Bindung.

Tab. 3. Physikalische Konstanten von *O,O*-Dialkyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphaten (entspr. III)

Verbindung	Sdp. °C/Torr	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$ gef.	$MR_D$ *)	Literatur- hinweise
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	106—107°/0.5	1.5370	1.1547	70.42	69.97	--
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> ( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	104°/0.2	1.5310	1.1370	74.67	74.62	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	100.5—101.5°/2.5	1.5500	1.2142	60.93	60.67	2)
( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	99—100°/2	1.5297	1.1471	70.09	69.97	2)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106—107°/3	1.5431	1.1810	65.76	65.32	2)
( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	117—118°/3.5	1.5240	1.1189	75.05	74.62	2)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	139.5—140°/3.5	1.5306	1.1246	75.33	74.62	2)
( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	129—130°/2.5	1.5183	1.0866	84.39	83.91	2)

\*) Alle Molarrefraktionen wurden berechnet auf Grund der Additivität der Bindungsrefraktionen unter Benützung des Wertes 8.11 für die Bindungsrefraktion der S—S-Bindung.

Tab. 4. Physikalische Konstanten und Analysen von *O,O*-Diphenyl-*S*-arylmercapto-dithiophosphaten (V, a—g, i, k, m—q)

V	Schmp. °C		Analysen					
			C		H		P	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
a	55—56	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (390.5)	55.37	55.57	3.87	3.91	—	—
b	62—63	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> FO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (408.5)	52.92	53.27	3.46	3.64	7.58	7.79
c	63—64	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (424.8)	50.89	50.82	3.32	3.48	—	—
d	81—82	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (469.4)	46.06	46.06	3.01	3.32	—	—
e	65	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (404.5)	56.42	56.38	4.23	4.24	7.66	7.62
f	75	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub> (420.5)	54.27	54.08	4.07	3.98	—	—
g	88—89	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (418.4)	57.40	57.20	4.55	4.73	—	—
i	98—99	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (418.4)	57.40	57.48	4.55	4.86	7.40	7.41
k	74—75	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (438.9)	51.99	51.85	3.67	3.66	—	—
m	106—107	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (438.9)	51.99	52.29	3.67	3.75	—	—
n	107—108	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> BrO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (483.4)	47.21	47.04	3.34	3.54	—	—
o	74—75	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> BrO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (483.4)	47.21	47.27	3.34	3.47	—	—
p	43—44	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (459.4)	47.06	47.04	2.85	3.01	—	—
q	84—85	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (459.4)	47.06	47.37	2.85	3.10	—	—

Tab. 5. Analysen der untersuchten *O,O*-Diäthyl-*S*-arylmercapto-dithiophosphate (IV, a—m, o, p) und *O,O*-Diäthyl-*S*-alkylmercapto-dithiophosphate (III, r, s)

		Analysen					
		C		H		P	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
IV a	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (294.4)	40.80	40.80	5.13	5.05	10.52	10.59
b	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> FO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (312.4)	38.45	38.77	4.51	4.60	9.91	9.88
c	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (328.8)	36.52	36.36	4.29	4.47	9.42	9.42
d	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> BrO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (373.3)	32.18	32.46	3.78	3.74	8.29	8.06
e	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (308.4)	—	—	—	—	10.04	10.04
f	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub> (324.4)	40.72	40.79	5.28	5.53	—	—
g	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (322.4)	44.71	44.72	5.94	5.90	9.61	9.76
h	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (322.4)	44.71	44.70	5.94	5.95	9.61	9.65
i	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (322.4)	44.71	45.04	5.94	5.94	9.61	9.70
k	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (342.9)	—	—	—	—	9.03	9.07
l	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (342.9)	38.53	38.80	4.70	4.74	9.03	9.19
m	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (342.9)	38.53	38.72	4.70	4.83	9.03	9.16
o	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BrO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (387.3)	34.11	34.12	4.16	4.26	7.99	7.71
p	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (363.3)	33.06	33.04	3.60	3.70	8.53	8.71
III r	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (260.4)	32.28	32.47	6.58	6.67	11.90	11.97
III s	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> (274.4)	35.01	34.87	6.98	6.93	11.29	11.07

Tab. 6. Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der IR-Spektren je eines charakteristischen Vertreters der Verbindungsklassen I—V<sup>13)</sup>

I	IIb	IIIr	IV b	V b
435 (w)	440 <sup>r</sup> (w)	505 (m)	425 (m)	470 (w)
520 (sh)	510 (s)	540 (w)	502 (ss)	480 (w)
535 (m)	550 (sh)	648 (ss)	515 (ss)	500 (sh)
615 (m)	570 (sh)	800 (s)	545 (sh)	515 (m)
659 (ss)	600 (sh)	820 (ss)	620 (sh)	575 (w)
800 (ss)	630 (s)	900 (sh)	645 (ss)	625 (w)
830 (ss)	652 (ss)	965 (ss)	700 (sh)	665 (ss)
880 (sw)	700 (sw)	1010 (ss, br)	825 (ss, br)	685 (s)
960 (ss)	800 (ss)	1100 (m)	960—80 (ss, br)	740 (sh)
1010—40 (ss, br)	810 (ss)	1160 (m)	1000—40 (ss, br)	830 (m)
1100 (m)	825 (ss)	1230 (w)	1090 (ss)	900 (s)
1160 (s)	965 (ss)	1290 (w)	1150 (ss)	922 (ss)
1255 (m)	1000—40 (ss, br)	1390 (m)	1225 (ss)	1010 (w)
1370 (m)	1100 (s)	1440 (w)	1290 (m)	1030 (m)
1390 (s)	1160 (ss)	1460 (w)	1390 (ss)	1070 (w)
1450 (m)	1232 (ss)	2860 (m)	1435 (s)	1090 (sw)
2860 (m)	1270 (sh)	2900 (m)	1480 (ss)	1160 (ss)
2900 (m)	1295 (sh)	2920 (s)	1580 (ss)	1185 (ss)
2920 (s)	1380 (sh)	2960 (ss)	1630 (w)	1200 (ss)
2960 (ss)	1390 (s)	2980 (s)	2850 (w)	1235 (ss)
2980 (ss)	1450 (m)		2890 (s)	1300 (sw)
	1490 (ss)		2930 (m)	1400 (sw)
	1590 (ss)		2975 (ss)	1460 (w)
	2860 (w)			1490 (ss)
	2900 (m)			1590 (ss)
	2930 (w)			
	2980 (s)			

<sup>13)</sup> Die IR-Spektren der übrigen in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, und Butterworths Sci. Publications, London) referiert werden.