

MAX SCHMIDT und FRANZ I. RANKL

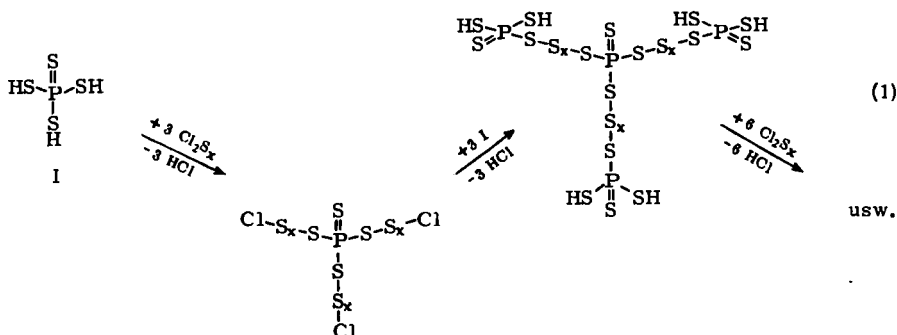
## Umsetzung von Tetrathiosphorsäure mit $\text{SCl}_2$ und $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 21. November 1963)

Tetrathiosphorsäure läßt sich bei  $-20^\circ$  in Äther mit den Chlorsulfanen  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  unter Chlorwasserstoffabspaltung zu neuartigen makromolekularen Phosphor-Schwefelverbindungen der Zusammensetzung  $(\text{PS}_x)_n$  kondensieren, bei denen es sich um durch die trifunktionelle  $\text{>PS}$ -Gruppe verknüpfte Schwefelketten handelt.

Die bis vor kurzem als nicht existenzfähig bezeichnete Tetrathiosphorsäure  $\text{H}_3\text{PS}_4$  (I), die den schon lange bekannten Tetrathiosphataten zugrunde liegt und heute präparativ darstellbar ist<sup>1)</sup>, sollte prinzipiell gleich wie Monothiosphorsäure<sup>2)</sup> mit Chlorsulfanen reagieren. Während in letzterem Fall unter Chlorwasserstoffabspaltung die niedermolekularen Sulfan-diphosphonsäuren<sup>2)</sup> entstehen, sind bei der Polykondensation von I mit Chlorsulfanen jedoch makromolekulare Phosphor-Schwefelverbindungen zu erwarten, weil das Ausgangsmaterial ja drei kondensationsfähige HS-Gruppen im Molekül enthält. Unsere Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Unter Wasserausschluß und Kühlung reagieren die Komponenten in organischen Lösungsmitteln nach dem Schema

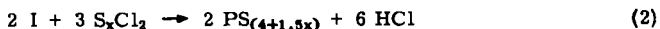


unter Bildung unlöslicher Produkte der Zusammensetzung  $(\text{PS}_x)_n$ , die sich wesentlich von den bisher bekannten Phosphorsulfiden unterscheiden. Es handelt sich um Sulfanderivate, also um unverzweigte, gewinkelte Schwefelketten, die durch trifunktionelle  $\text{>PS}$ -Gruppen miteinander verknüpft sind. Ob die endständigen Schwefelatome der Polykondensate durch Wasserstoff oder durch Chlor abgesättigt sind, hängt, ebenso wie die Molekülgröße, naturgemäß weitgehend vom stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsmaterialien und von den Reaktionsbedingungen ab.

<sup>1)</sup> M. SCHMIDT und M. WIEBER, Z. anorg. allg. Chem. 326, 182 [1963].

<sup>2)</sup> M. SCHMIDT, A. FÄSSLER und F. I. RANKL, Chem. Ber. 97, 1075 [1964], vorstehend.

Arbeitet man bei  $-78^\circ$  in verdünnten ätherischen Lösungen mit den nach



erforderlichen Mengenverhältnissen, so entsteht mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Wird dieser nach beendeter Chlorwasserstoffabspaltung abgesaugt, dann erhält man nach mehrstündigem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff (wobei nur Spuren von Schwefel in Lösung gehen) ein bei Raumtemperatur schwach plastisches Pulver der Zusammensetzung  $(\text{PS}_{8.25})_n$  (ber.  $\text{PS}_7$ ). Das in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Produkt geht beim Kochen mit wäßrigen Laugen oder Sulfitlösungen durch nucleophilen Abbau in Lösung. Setzt man die schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Verbindung längere Zeit der Luft aus, so zerfließt sie langsam. Das Produkt enthält etwa 0.5% Chlor. Offensichtlich liegen Endgruppen der Art  $-(\text{S})\text{P}-\text{S}_x-\text{Cl}$  vor, die auch den zu hohen Schwefelwert bedingen.

Führt man die Umsetzung nicht bei  $-78^\circ$ , sondern bei  $-20^\circ$  durch, so verläuft sie äußerlich gleich. Das entstandene, schwach plastische, gelbe Produkt hat jedoch fast die erwartete Zusammensetzung  $(\text{PS}_7)_n$  (gef.  $(\text{PS}_{7.1})_n$ ) und enthält nur Spuren von Chlor. Offensichtlich erfolgen bei der höheren Temperatur nicht nur die Kondensationsreaktionen nach (1) rascher, sondern scheiden sich auch erst höherkondensierte Produkte aus der Lösung ab.

Verwendet man anstelle von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  Schwefeldichlorid, dann erhält man ebenfalls einen hellgelben Niederschlag, der in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen Produkt entspricht. Das in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkt hat die Zusammensetzung  $(\text{PS}_{5.74})_n$  (ber.  $\text{PS}_{5.5}$ ), enthält nur Spuren von Chlor und ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Von kochender Natronlauge wird es langsam gelöst ( $\sim 1$  Stde.). Es riecht schwach nach Schwefelwasserstoff und zerfließt an der Luft sehr langsam zu einer hochviskosen Masse.

Höhere Chlorsulfane reagieren mit I analog wie  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SCl}_2$  unter Bildung makromolekularer Phosphor-Schwefelverbindungen, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Dem „FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE“ und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{H}_3\text{PS}_4$  (I) in Äther: 3 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Äther werden mit 70 ccm Äther in einem mit Trockenrohr und Rührer versehenen Kolben auf  $-78^\circ$  abgekühlt. Im Verlauf einiger Stdn. setzt man unter Rühren überschüss., feingepulvertes  $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (dargestellt aus  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{S}_5$  nach E. GLATZEL<sup>3)</sup>) und umkristallisiert aus wäßr.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung) in kleinen Anteilen zu, bis die klare Lösung chloridfrei ist. Sie wird über eine Umkehrfritte von Eis,  $\text{NaCl}$  und überschüss. Tetrathiosphat abgesaugt und bei  $-78^\circ$  aufbewahrt. 1 ccm der Lösung enthält 4.8 mg P und 19.7 mg S, entsprech. einem Gehalt von 25 mg  $\text{H}_3\text{PS}_4$ /ccm Lösung. Atomverhältnis P : S = 1.00 : 3.96 (ber. 1 : 4).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 44, 65 [1905].

Zur Darstellung größerer Mengen *I* in organischen Lösungsmitteln eignet sich das an anderer Stelle beschriebene „Abschreckverfahren“<sup>1)</sup>.

*I* und  $S_2Cl_2$  bei  $-78^\circ$ : Die Lösung von 1.42 g *I* in 57 ccm Äther wird bei  $-78^\circ$  unter Rühren langsam mit 1.05 ccm  $S_2Cl_2$  in 10 ccm Äther versetzt, wobei sich rasch ein hellgelber Niederschlag bildet. Nach 2 Stdn. wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt (Chlorwasserstoffentwicklung) und weitere 3 Stdn. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Bei 6 stdg. Extrahieren mit  $CS_2$  lösen sich nur Spuren von Schwefel. Erweichungsbereich  $220-240^\circ$ .

$(PS_7)_n$   $(255.4)_n$  Ber. P 12.1 S 87.9 Cl 0.0  
Gef. P 10.5 S 88.5 Cl 0.5 P:S = 1.00:8.25

*I* und  $S_2Cl_2$  bei  $-20^\circ$ : Analog oben werden 1.6 g *I* mit 1.2 g  $S_2Cl_2$  in 75 ccm Äther bei  $-20^\circ$  umgesetzt.

$(PS_7)_n$   $(255.4)_n$  Ber. P 12.1 S 87.9 Cl 0.0  
Gef. P 11.8 S 86.9 Cl 0.2 P:S = 1.0:7.1

*I* und  $S_2Cl_2$  bei  $-20^\circ$ : Wie oben werden 1.63 g *I* mit 0.96 ccm  $S_2Cl_2$  bei  $-20^\circ$  in 70 ccm Äther umgesetzt. Die hellgelbe Verbindung erweicht oberhalb  $215^\circ$  (Zers.) und liefert bei  $240^\circ$  eine klare Schmelze.

$(PS_{5.5})_n$   $(207.3)_n$  Ber. P 14.9 S 85.1 Cl 0.0  
Gef. P 14.4 S 85.4 Cl 0.2 P:S = 1.00:5.74