

ROBERT KLEMENT, HANS-DIETER HAHNE<sup>1)</sup>,  
HANS SCHNEIDER<sup>2)</sup> und ALFRED WILD

## Trisulfan-bis-thiophosphonsäure-tetrabromid und -tetraäthylester

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 6. Februar 1964)

$P_4S_3$ ,  $P_4S_5$  und  $P_4S_7$  bilden mit Brom die Verbindung  $P_2S_5Br_4$ , aus der mit Äthanol der Ester  $P_2S_5(OC_2H_5)_4$  entsteht. Mit Hilfe von IR- und Raman-Spektren werden die beiden Verbindungen als Derivate der Trisulfan-bis-thiophosphonsäure  $(HO)_2(S)P-S_3-P(S)(OH)_2$  erkannt. Bei der Ammonolyse von  $P_2S_5(OC_2H_5)_4$  wird die Trisulfankette abgebaut und  $NH_4PS_2(OC_2H_5)_2$  gebildet.

Nach A. MICHAELIS<sup>3)</sup> soll durch Bromierung von „Dreifachschwefelphosphor“ („ $P_2S_3$ “) das Trithiodiphosphorsäure-tetrabromid  $Br_2(S)P-S-P(S)Br_2$  entstehen. Aus diesem läßt sich mit Äthanol der Trithiodiphosphorsäure-tetraäthylester  $P_2S_3(OC_2H_5)_4$  darstellen, den G. SCHRADER, W. LORENZ und R. MÜHLMANN<sup>4)</sup> auf anderem Wege synthetisiert haben. Nun ist aber die Existenz des „Dreifachschwefelphosphors“ als Ausgangsmaterial keineswegs gesichert. Schon W. D. TREADWELL und CH. BEELI<sup>5)</sup> fanden, daß das aus Schwefel und Phosphor im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis erhaltene Produkt ein Gemisch verschiedener Phosphorsulfide sein müsse. Nach A. R. PITOCHELLI und L. F. AUDRIETH<sup>6)</sup> gibt es die Verbindungen  $P_2S_3$  bzw.  $P_4S_6$  mit Sicherheit nicht, es handelt sich vielmehr um ein Gemisch von  $P_4S_7$  mit  $P_4S_5$ .

Da in allen jetzt als gesichert bekannten Sulfiden des Phosphors ( $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$  und  $P_4S_{10}$ ) der Phosphor mit Ausnahme des  $P_4S_{10}$  eine niedrigere Oxydationszahl als 5 aufweist, könnte aus  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$  oder  $P_4S_7$  mit Brom das gesuchte Trithiodiphosphorsäure-tetrabromid  $P_2S_3Br_4$  entstehen, aus dem wir das entsprechende Tetramid gewinnen wollten. Wir haben also die genannten Phosphorsulfide analog zur Vorschrift von MICHAELIS<sup>4)</sup> mit Brom umgesetzt und auch versucht, das aus Phosphor und Schwefel im geeigneten Mengenverhältnis hergestellte „ $P_2S_3$ “ zu bromieren.

Die Bromierung erfolgt durch Zutropfenlassen von Brom in  $CS_2$  zum Phosphorsulfid in  $CS_2$  unter Eiskühlung. Wegen der großen Empfindlichkeit der Phosphorthiobromide gegen Feuchtigkeit muß diese sorgfältig ausgeschlossen werden. Nach Aufarbeitung erhält man einen schwach gelblichen, bei 117–120° schmelzenden Stoff. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Summenformel  $P_2S_5Br_4$ . Die Ver-

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarb., Univ. München 1962.

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarb., Univ. München 1963.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **164**, 22 [1872].

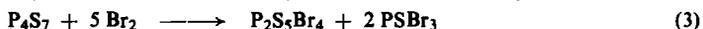
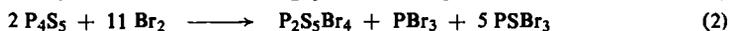
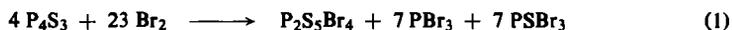
<sup>4)</sup> Angew. Chem. **70**, 692 [1958].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta **18**, 1161 [1935].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **81**, 4458 [1959].

bindung entsteht aus  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$  und  $P_4S_7$  in reiner Form, während sie aus „ $P_2S_3$ “ nicht sauber zu erhalten ist. Sie ist in  $CS_2$  und  $CCl_4$  gut löslich und an der Luft für kurze Zeit beständig, dann wird sie klebrig und zersetzt sich unter Schwefelausscheidung. Unter Feuchtigkeitsausschluß läßt sie sich pulverisieren. — Die bei der Behandlung des zähflüssigen Rohproduktes anfallende ätherische Lösung liefert bei der Aufarbeitung  $PBr_3$  und  $PSBr_3$ .

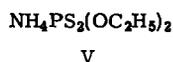
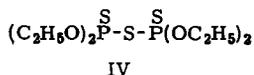
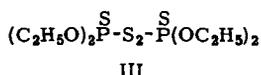
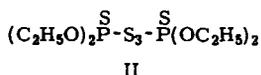
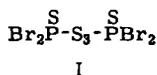
Aus den Stoffbilanzen der Umsetzungen lassen sich die summarischen Gleichungen ableiten:



Da „ $P_2S_3$ “ bzw. „ $P_4S_6$ “ als Gemisch aus  $P_4S_5$  und  $P_4S_7$  anzusehen ist, gelten für deren Umsetzungen (2) und (3) sinnentsprechend.

L. F. BLACKMAN und M. J. S. DEWAR<sup>7)</sup> beschreiben die Herstellung von  $P_2S_3Br_4$  Sdp.<sub>0.5</sub> 50–52°) nach J. W. MELLOR<sup>8)</sup>. Aber schon A. E. VAN ARKEL und F. J. LEBBINK<sup>9)</sup> fanden bei der Nacharbeitung der Vorschrift von MICHAELIS<sup>3)</sup> keinen konstanten Siedepunkt für das  $P_2S_3Br_4$  und halten es deshalb für ein Gemisch aus  $PBr_3$ ,  $PSBr_3$  und Schwefel. — Der Versuch, das gewünschte  $P_2S_3Br_4$  nach  $P_4S_{10} + 8 PSBr_3 \rightarrow 6 P_2S_3Br_4$  durch Umsetzung im Bombenrohr darzustellen, wie dies E. ROTHER<sup>10)</sup> mit  $P_4O_{10}$  und  $PSCl_3$  zur Bildung von  $P_2O_2S_2Cl_4$  beschrieben hat, ist auch erfolglos geblieben.

$P_2S_5Br_4$  (I) löst sich in Äthanol unter Erwärmung schnell auf. Hierbei wird in fast stöchiometrischer Ausbeute die Verbindung  $P_2S_5(OC_2H_5)_4$  (II) gebildet, die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt werden kann. Aus Hexan umkristallisiert schmilzt sie bei 75° und ist an der Luft beständig. Während verdünnte Säuren sie nicht angreifen, erfolgt in alkalischer Lösung Zersetzung unter Schwefelabscheidung. Beim Zerreiben läßt sich das Pulver wie Schwefel elektrostatisch auf. Bei der Umsetzung von I mit Phenol in Gegenwart von Pyridin erhält man ein gelbes, viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, dessen Analyse aber auf die Verbindung  $P_2S_5(OC_6H_5)_4$  schließen läßt. Es wurde nicht genauer untersucht.



Die Konstitution von I und II untersuchten wir IR- und Raman-spektroskopisch. Hierzu eignet sich das sehr hygroskopische und zersetzliche I nicht. Da aber daraus in glatter Reaktion und mit bester Ausbeute das an der Luft beständige II entsteht,

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1957, 169.

<sup>8)</sup> Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 8, 1077 [1928].

<sup>9)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 208 [1937].

<sup>10)</sup> Chem. Ber. 93, 2217 [1960].

dürften die an II gewonnenen Ergebnisse ohne weiteres auf I übertragen werden können. Zum Vergleich werden die IR- und Raman-Spektren des Disulfan- (III) und des Monosulfan-bis-thiophosphorsäure-tetraäthylesters (IV) (Trithiodiphosphorsäure-tetraäthylester) herangezogen<sup>11, 12</sup> (Tab. 1). Man erkennt im NaCl-Bereich die weitgehende Übereinstimmung aller Sulfanspektren, die hauptsächlich durch die Anwesenheit der Äthoxygruppen bedingt ist. Dagegen machen sich die Unterschiede der Verbindungen in der Schwefelkette erst im CsBr-Bereich bemerkbar. — Die verschiedenen P=S-Valenzschwingungen 825, 829, 834 und 805, 799, 804/cm entsprechen der Gruppierung  $-P=S$ , während der Gruppierung  $S=P-(S)_n$  die Wellenzahlen 649, 639, 633/cm zukommen. In diesem Gebiet fanden A. R. PITOCHELLI und L. F. AUDRIETH<sup>6</sup> für die Phosphorsulfide folgende Wellenzahlen:  $P_4S_5$  674–668,  $P_4S_7$  689–672,  $P_4S_{10}$  686/cm. Die im Vergleich hierzu kleineren Wellenzahlen der Ester können durch einen größeren P–S-Abstand in der P=S-Bindung oder durch den Einfluß der beiden Äthoxygruppen am Phosphor bedingt sein. Die Frequenzen der P–S-Einfachbindung liegen bei 501, 497 und 490/cm. Die S–S-Valenzschwingungen mit den Werten 462 und 358 bei II und 398/cm bei III fehlen erwartungsgemäß bei IV. — Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung der nicht so zahlreichen Linien der Raman-Spektren mit den zugehörigen Molekülschwingungen<sup>12</sup>).

Aus der guten Übereinstimmung der IR-Frequenzen, die man den Gruppierungen  $\text{>P-OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{>P=S}$ ,  $S=\text{>P-(S)}_n$  und  $\text{>P-S-}$  zuordnen kann, sowie den schwachen bzw. fehlenden Absorptionen für die S–S-Bindung bei III und IV darf mit einiger Sicherheit auf die Struktur des Esters II und damit auch auf die des Bromids I als

$\text{Derivate einer Trisulfan-bis-thiophosphorsäure}$	X	X
geschlossen werden.	SP-S-S-S-PS (X = Br, OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	X
	X	X

Hingewiesen sei noch auf den niedrigen Schmelzpunkt des Disulfans III in der Reihe der Verbindungen II (Schmp. 73.5°), III (< 15°) und IV (50°).

Der Ester II ist schon von MICHAELIS<sup>3</sup>) dargestellt worden, und er bildet sich häufig bei der Umsetzung von Diäthylthiophosphorsäure mit halogenierenden Mitteln (briefl. Mittel. von Dr. G. SCHRADER).

Die Bildung einer Trisulfankette in I aus den Phosphorsulfiden, in denen — wie aus der röntgenographischen Strukturbestimmung bekannt ist — nur P–S–P-, –P=S- und P–P-Gruppierungen vorliegen, erscheint recht befremdlich. Es könnte angenommen werden, daß ein Teil der P–S–P-Gruppierungen bei der Einwirkung von Brom so aufgespalten wird, daß P–S-Bindungen erhalten bleiben, während ein anderer Teil unter Freisetzung von Schwefel zerfällt, aus dem dann mit Brom SBr<sub>2</sub> entstehen könnte. Die Bruchstücke des Phosphorsulfid-Moleküls, die P–S-Bin-

<sup>11</sup>) III und IV hat uns freundlicherweise Herr Dr. G. SCHRADER, Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Elberfeld, zur Verfügung gestellt. Hierfür und für Ratschläge sei ihm auch hier bestens gedankt. — III stellten wir außerdem aus Diäthoxythiophosphorsäure (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH (Geschenk von Dr. SCHRADER) durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> her.

<sup>12</sup>) Für die Anfertigung der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer Modell 21 danken wir Fräulein H. HUMMEL, für die Raman-Spektren mit dem Spektrographen Modell E 612 von Hilger and Watts Fräulein A. BÜHLER und für die Hilfe bei der Auswertung Herrn Priv.-Doz. Dr. H. P. FRITZ.

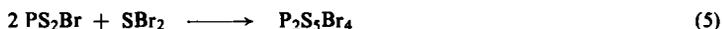
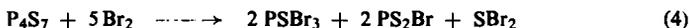
Tab. 1. IR-Spektren von Polysulfan-bis-thio-phosphonsäure-tetraäthylestern ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{P}_2\text{S}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (II)	$\text{P}_2\text{S}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (III)	$\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (IV)	Zuordnungen
3012 st	3003 st	3012 st	} CH-Valenzschwingung
2967 s	2950 s	2959 s	
2924 s	2916 s	2924 s	
2128 s			
2075 s			
		1842 s	
1815 s	1815 s	1818 s	
1473 m	1473 m	1475 m	asymm. } -C-CH <sub>3</sub> -
1439 s	1443 m	1445 m	Deformations-
1387 st	1390 st	1391 st	} schwingung
1287 s	1289 s	1279 s	
1157 m	1159 st	1155 m	P-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
1100 s	1095 m	1104 s	
1047 s	1037 s	1038 s	
1002 st	1009 sst	1018 st	} P-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Valenz-
962 st	969 sst	973 st	
825 st	829 st	834 st	} P=S-Valenzschwingung
805 m	799 m	804 st	
773 s			
649 sst	639 sst	633 sst	S=P-(S) <sub>n</sub> -Valenzschwingung
	540 s	534 m-st	
501 st	497 st	490 sst	-P-S-Valenzschwingung
475 s			
462 st	398 s		} -S-S-Valenzschwingung
358 s			

Tab. 2. Raman-Spektren von Polysulfan-bis-thiophosphonsäure-tetraäthylestern ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{P}_2\text{S}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (II)	$\text{P}_2\text{S}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (III)	$\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (IV)	Zuordnungen
	2970 m	2983 m	
	2928 m	2937 st	
		2900 s	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		2895 m	
	1450 s		
(800 m?)			
657 st	662 st	672 st	P=S-Valenzschwingung
		525 m	
485 st	486 st		P-S-Valenzschwingung
	167 s	(172 S?)	
		167 m	
		(162 S?)	
	153 s		

dungen enthalten, könnten  $\text{PSBr}_3$  und (hypothetisches)  $\text{PS}_2\text{Br}$  bilden. Aus  $\text{PS}_2\text{Br}$  und  $\text{SBr}_2$  könnte dann I entstehen. Insgesamt ließen sich die Vorgänge so formulieren:



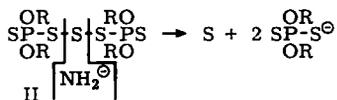
Analoge Reaktionen gälten für die Bildung von I aus  $\text{P}_4\text{S}_3$  bzw.  $\text{P}_4\text{S}_5$ .

Ähnliche Reaktionsabläufe, bei denen Schwefelchloride eine Rolle spielen, finden bei der Polysulfanbildung nach F. FEHÉR und W. KRUSE<sup>13)</sup> oder der Kondensation von Thiophosphorsäure nach M. SCHMIDT<sup>14)</sup> statt:



Wir haben auch das Verhalten der Ester II und III gegen flüssiges  $\text{NH}_3$  untersucht. Wie R. KLEMENT und A. WILD<sup>15)</sup> fanden, werden an Phosphor gebundene Alkoxy- bzw. Phenoxygruppen in flüssigem  $\text{NH}_3$  abgespalten und durch  $\text{ONH}_4^-$  bzw.  $\text{NH}_2^-$ -Gruppen ersetzt. Ester kondensierter Phosphorsäuren, wie z. B. von Diphosphorsäure, werden auch an der  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Brücke aufgespalten, wobei an das eine P-Atom eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe tritt, während an dem anderen eine  $\text{ONH}_4$ -Gruppierung ausgebildet wird.

Läßt man auf II unter den in l. c.<sup>15)</sup> angegebenen Bedingungen flüssiges  $\text{NH}_3$  einwirken, so färbt sich die Mischung rotbraun. Nach 4 Wochen bei Raumtemperatur ist die flüssige Phase durch kolloidalen Schwefel dunkelblau gefärbt. Beim Abdestillieren des  $\text{NH}_3$  färbt sie sich zunehmend rotbraun, dann zinnoberrot, und schließlich hinterbleibt nach Entfernen der letzten Reste  $\text{NH}_3$  i. Vak. und Aufbewahren des Umsetzungsproduktes über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  eine hellgelbe Masse. Aus dieser läßt sich mit  $\text{CS}_2$  Schwefel extrahieren. Die zurückbleibenden farblosen Kristalle bestehen aus Ammonium-diäthylthiophosphat  $\text{NH}_4\text{PS}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (V). — Wird III ebenso mit flüssigem  $\text{NH}_3$  behandelt, so treten die gleichen Erscheinungen wie bei II auf, und als Reaktionsprodukte lassen sich Schwefel und V isolieren. — Die Polysulfan-bis-thiophosphorsäure-tetraäthylester spalten also bei der Ammonolyse mit flüssigem  $\text{NH}_3$  an der Schwefelbrücke auf, während eine Abspaltung von Alkylgruppen nicht beobachtet wird. Im Falle von II läßt sich vorstellen, daß durch den primären Angriff des nucleophilen  $\text{NH}_2^-$ -Ions auf die Schwefelkette das mittlere Schwefelatom herausgespalten wird, so daß das am Phosphor gebundene S-Atom der Kette an diesem verbleibt:



Im Falle von III ist die Reaktion weniger gut verständlich.

<sup>13)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **293**, 302 [1958].

<sup>14)</sup> Angew. Chem. **73**, 396 [1961].

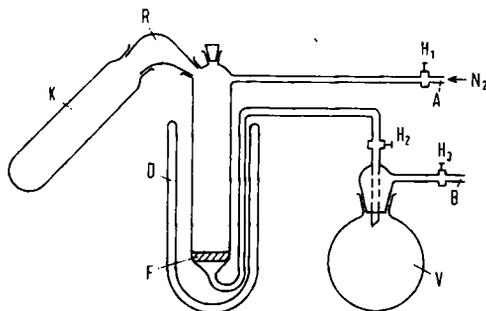
<sup>15)</sup> Chem. Ber. **96**, 1916 [1963].

Wie wir nachträglich erfahren haben, hat Dr. G. SCHRADER das hier beschriebene Bromid und den Äthylester schon 1943 in Händen gehabt, deren Konstitution aber anders aufgefaßt (Interner Bericht der I. G. Farbenindustrie, Werk Wuppertal-Elberfeld).

Für materielle Unterstützung der Untersuchung sei dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE auch an dieser Stelle bestens gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Allgemeines:* Wegen der großen Empfindlichkeit der Phosphorhalogenverbindungen und auch der Phosphorsulfide gegen Wasser müssen alle Lösungsmittel sorgfältig absolutiert werden. — Alle Handhabungen wie Umfüllen, Vorbereitung zur Analyse usw. erfolgen in einem „Stickstoffkasten“ mit Schleuse (glove-box). — Zur Abtrennung von unlöslichen Stoffen dient die in der Abbild. gezeigte Apparatur. Bei A wird Stickstoff eingeleitet, der durch ein 1-m-Rohr mit Linde-Molekularsieb (4 Å) zur Trocknung geströmt ist. Dann wird die gegebenenfalls vorher gekühlte Falle K mit Lösung und Niederschlag angesetzt. Bei B ist eine Wasserstrahlpumpe über Trockenrohre mit  $P_4O_{10}$  angeschlossen. Wenn das Frittengefäß F gekühlt ist, wird Hahn  $H_1$  geschlossen. Durch Drehen von K mit dem Übergangsstück R gelangt der Inhalt von K auf die Fritte. Die Lösung wird nun bei geöffneten Hähnen  $H_2$  und  $H_3$  in die Vorlage V gesaugt. Nach Entfernen von K bei geöffnetem Hahn  $H_1$  kann nach Belieben eine andere Falle mit Waschflüssigkeit an R angesetzt werden. Die Vorlage V kann bei entsprechender Stellung der Hähne ebenfalls ausgewechselt werden. Der auf der Fritte befindliche Niederschlag kann entweder durch ein passendes Lösungsmittel gelöst und die Lösung nach V zur weiteren Verarbeitung gebracht werden, oder das Gefäß F wird nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. in den Stickstoffkasten gebracht, wo der Niederschlag herausgekratzt wird.



Apparatur zur Abtrennung von Niederschlägen aus tiefgekühlten Lösungen (Beschreibung im Text)

Zur *quantitativen Bestimmung* von Phosphor und Schwefel werden die Stoffe in der Wurzschmitt-Bombe mit  $Na_2O_2$  aufgeschlossen. Um explosionsartige Reaktionen vor dem Verschließen der Bombe zu vermeiden, werden die Stoffe in sehr kleine, dünnwandige Glasnäpfchen mit passenden Verschlusskappen eingefüllt, in gut schließenden Wägegäsern ausgewogen und dann in die wie üblich beschickte Bombe eingestellt, die nun mit  $Na_2O_2$  gefüllt und verschraubt wird. Da die Näpfchen beim Aufschluß größtenteils aufgelöst werden, muß die angesäuerte Analysenlösung mehrmals mit Säure abgedampft werden, um die Kieselsäure quantitativ zu entfernen.

*Phosphor* wird gravimetrisch nach v. LORENZ, *Schwefel* als  $BaSO_4$  bestimmt. Zur *Brom-*Bestimmung wird das Näpfchen mit abgewogener Substanz unter  $Na_2O_2$ -Lösung zerstoßen.

Die aufgekochte Lösung wird mit Eisessig angesäuert, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und mit Silbernitratlösung nach FAJANS titriert.

2. Die *Phosphorsulfide* werden nach bekannten Verfahren hergestellt und gereinigt.

3.  $P_2S_5Br_4$  (I): In einem Schließkolben wird das gereinigte *Phosphorsulfid* unter Stickstoff in etwa 150 ccm  $CS_2$  gelöst oder suspendiert. Dazu wird unter Eiskühlung und gutem Rühren langsam *Brom*, das mit etwa 3 Voll.  $CS_2$  verdünnt ist, getropft. Anfangs verschwindet die Bromfarbe fast augenblicklich. Man wartet nach jedem Zusatz Aufhellung der Lösung ab und fährt so lange fort, bis die rötliche Farbe bestehen bleibt (etwa 3 Stdn.).

14.2 g  $P_4S_3$  verbrauchen etwa 82 g  $Br_2$  und liefern etwa 12 g rohes I

28.4 g  $P_4S_5$  verbrauchen etwa 81 g  $Br_2$  und liefern etwa 24 g rohes I

14.7 g „ $P_4S_6$ “ verbrauchen etwa 40 g  $Br_2$

10.5 g  $P_4S_7$  verbrauchen etwa 25 g  $Br_2$  und liefern etwa 8 g rohes I

Der Kolbeninhalt wird in eine große Kühlfalle übergeführt und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der zurückbleibende zähflüssige, gelborange gefärbte Rückstand wird in etwa 150 ccm Äther gelöst. Unter Kühlung auf  $-78^\circ$  beginnt nach etwa 1 Stde. die Bildung eines blaßgelben Niederschlages, der sich über Nacht stark vermehrt und in Krusten an den Wänden haftet. Man saugt die zerkleinerte Masse in der unter 1. beschriebenen Apparatur ab und wäscht sie in der Falle bzw. auf der Fritte mit auf  $-78^\circ$  gekühltem Äther gut aus. Die äther. Lösung liefert bei der fraktionierten Destillation  $PBr_3$  und  $PSBr_3$ . — Der in Äther unlösliche, fast farblose Niederschlag wird 2mal kurz mit gekühltem  $CCl_4$  gewaschen. Mit der so vorge-reinigten Substanz stellt man eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung in  $CCl_4$  her (etwa 30 g/l). Über Nacht kristallisiert bei etwa  $-30^\circ$  reines  $P_2S_5Br_4$  aus, das in der Kälte abgesaugt und i. Vak. getrocknet wird. Schmp.  $118^\circ$ .

$Br_4P_2S_5$  (541.9) Ber. Br 58.99 P 11.43 S 29.58

Gef. Br 59.14 P 11.21 S 29.19 (aus  $P_4S_3$ )

59.03 11.24 29.16 (aus  $P_4S_7$ )

Mol.-Gew. (ebullioskop. in  $CS_2$ ): 501, 538 (aus  $P_4S_3$ )

513, 535, 507 (aus  $P_4S_7$ )

4.  $P_2S_5(OC_2H_5)_4$  (II): 6.0 g I werden mit 50 ccm *Äthanol* geschüttelt, wobei unter leichter Erwärmung in wenigen Min. Lösung erfolgt. Der durch Zusatz von Wasser kristallin ausgefallte Ester II wird abgesaugt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach Trocknung i. Vak. Ausb. 4.2 g, aus Hexan oder Benzol seidenglanzende Schuppen, aus Äthanol bis 2 cm lange Nadeln, Schmp.  $75^\circ$ .

$C_8H_{20}O_4P_2S_5$  (402.5) Ber. C 23.87 H 5.01 P 15.39 S 39.83

Gef. C 24.47 H 4.91 P 15.25 S 36.62

15.15 39.50

Mol.-Gew. 400, 399, 401, 406 (kryoskop. in Benzol)

5. *Ammonolyse von II und III zu  $NH_4PS_2(OC_2H_5)_2$  (V)*: 1.5 g II werden mit flüss.  $NH_3$  4 Wochen bei Raumtemperatur im Bombenrohr stengelassen. Der nach dem Abdestillieren des  $NH_3$  verbleibende orangegelbe Rückstand wird nach Trocknen i. Vak. über  $P_4O_{10}$  5 mal mit je 15 ccm absol.  $CS_2$  digeriert. Nach Absaugen und Auswaschen mit  $CS_2$  wird der nun farblose Rückstand in 30 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, kurze Zeit geschüttelt, abgesaugt und in 30 ccm absol. Äthanol gelöst. Das Filtrat wird i. Vak. auf etwa 15 ccm eingeengt und mit Äther versetzt. Es fallen farblose Blättchen von V aus. Schmp.  $180-182^\circ$ . — 8 g III werden in gleicher Weise behandelt.

$C_4H_{14}NPS_2$  (203.3) Ber. N 6.89 P 15.25 S 31.55

Gef. N 7.51 P 14.18 S 29.34 (aus II)

7.74 14.52 30.18 (aus III)