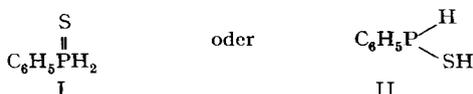


204. Organische Phosphorverbindungen VII. Zur Kenntnis der Reaktion von Phenylphosphin mit Schwefel¹⁾

von Ludwig Maier

(6. XI. 62)

A. *Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:1.* Die Umsetzung von primären Phosphinen mit Schwefel scheint in den letzten 85 Jahren nicht untersucht worden zu sein. Der einzige in der Literatur vorgefundene Bericht, der die Reaktion von Phenylphosphin mit Schwefel beschreibt, ist der von KÖHLER & MICHAELIS aus dem Jahre 1877²⁾. Sie berichteten, dass beim Erhitzen von Phenylphosphin mit einem Äquivalent Schwefel auf 100° C unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff eine viskose gelbe Flüssigkeit entsteht, die eine kleine Menge Kristalle enthält. Flüssigkeit und Kristalle wurden durch Extraktion mit Äther getrennt, in dem die Kristalle unlöslich waren. Abdampfen des Äthers ergab Phenylphosphinsulfid (eine gelbe viskose Flüssigkeit), für das die Strukturen I und II vorgeschlagen wurden²⁾.



Wir beobachteten, dass beim Erwärmen von Phenylphosphin mit einem Äquivalent Schwefel auf 50° unter Entwicklung von grösseren Mengen Schwefelwasserstoff eine heftige Reaktion einsetzt. Die Reaktion verläuft etwas milder, wenn Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Es bildet sich eine gelbe viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen schwach gelbe Kristalle ausscheidet. Nach Abfiltrieren der Kristalle erhält man eine gelbe viskose Flüssigkeit, die im Infrarot-Spektrum Absorption bei 2285 cm⁻¹ (P—H) und 645 cm⁻¹ (P=S) zeigt, aber keine Bande in der Gegend von 2600–2550 cm⁻¹ (S—H) aufweist. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Flüssigkeit um Phenylphosphin-monosulfid, das jedoch nicht rein dargestellt werden konnte. Es spaltet bei Zimmertemperatur laufend Schwefelwasserstoff ab. Dem Infrarot-Befund nach zu schliessen, besitzt Phenylphosphin-monosulfid Struktur I und nicht Struktur II und stimmt damit mit der Struktur des Phenylphosphinoxids³⁾, Diphenylphosphinoxids⁴⁾ und Diphenylphosphinsulfids⁵⁾ überein. KÖHLER & MICHAELIS²⁾ teilten den bei dieser Reaktion als Nebenprodukt erhaltenen Kristallen auf Grund der Analyse die Summenformel C₁₈H₁₆P₃S (Ber. C 60,7, H 4,21%; Gef. C 61,09, H 4,87%) zu und schlugen für diese Substanz Struktur III vor. Diese Struktur erscheint jedoch unwahrscheinlich, da zu erwarten ist, dass unter den Reaktionsbedingungen eine Isomerisierung unter Verschiebung des Schwefels

¹⁾ VI. Mitteilung; L. MAIER, *Helv.* 45, 2381 (1962).

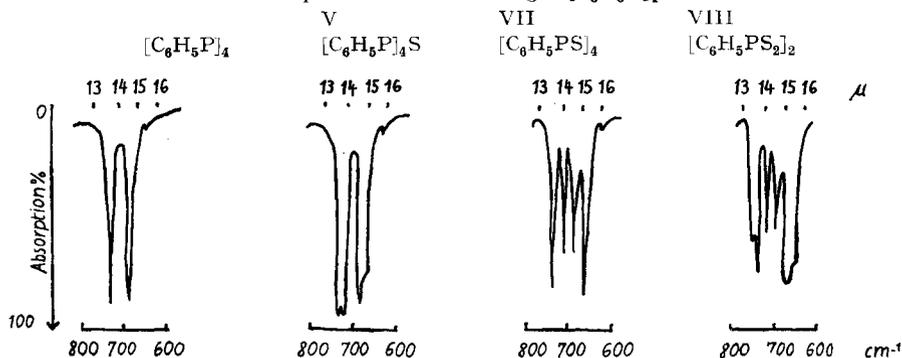
²⁾ H. KÖHLER & A. MICHAELIS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 807 (1877).

³⁾ S. A. BUCKLER & M. EPSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2076 (1960).

⁴⁾ K. D. BERLIN & G. B. BUTLER, *Chem. Reviews* 60, 243 (1959).

⁵⁾ G. PETERS, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4751 (1960).

Ausschnitt aus dem IR.-Spektrum der Verbindungen $[C_6H_5P]_4$, V, VII und VIII



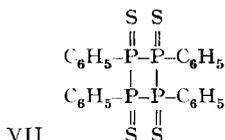
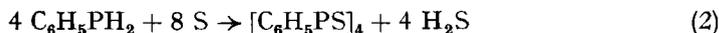
überein. Damit darf die für dieses Produkt vorgeschlagene Struktur V als gesichert angesehen werden⁸⁾.

Das Infrarotspektrum von V ist dem des Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphins sehr ähnlich. Die Banden bei 13,59 und 14,53 μ zeigen aber in V je einen Satelliten bei 13,70 und 14,62 μ , die im Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin nicht vorhanden sind. Beim Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid (VII) sind in diesem Bereich vier starke Banden sichtbar (Figur und Tabelle I).

Da bei der Zersetzung von Phenylphosphin-monosulfid neben dem kristallinen Produkt V und H_2S auch immer kleine Mengen Phenylphosphin isoliert wurden, nehmen wir an, dass die Zersetzung nach Gleichung (1) verläuft⁹⁾.



B. Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:2. Beim Erwärmen von einem Äquivalent Phenylphosphin mit zwei Äquivalenten Schwefel in benzolischer Lösung tritt bei 60° eine heftige Reaktion unter H_2S -Entwicklung ein. Beim Einengen der benzolischen Lösung scheiden sich farblose Kristalle aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 148° schmelzen. Auf Grund von IR.-Spektrum (es deckt sich mit dem einer authentischen Probe¹⁰⁾), Schmelzpunkt ($[C_6H_5PS]_4$: Smp. 150,5°¹⁰⁾), Misch-Smp. mit einer authentischen Probe und Analyse handelt es sich um Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid (VII), das nach Gleichung (2) entstanden ist.



⁸⁾ Die Reaktion von aliphatischen primären Phosphinen verläuft anders. Darüber werden wir in Kürze berichten.

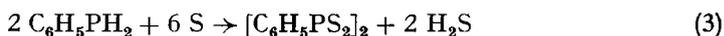
⁹⁾ Die von KÖHLER & MICHAELIS²⁾ beschriebene Zersetzung des Phenylphosphinsulfides bei längerem Erhitzen nach



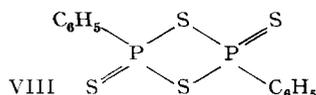
konnte von uns nicht beobachtet werden.

¹⁰⁾ W. KUCHEN & H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2296 (1958).

C. *Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:3*. Erwärmt man eine Mischung von Phenylphosphin und Schwefel im Molverhältnis 1:4 (Überschuss an Schwefel) in Toluol, so erhält man ein gelbes kristallines Produkt der Zusammensetzung $C_6H_5PS_2$, das nach mehrmaligem Extrahieren mit CS_2 (Entfernung des überschüssigen Schwefels) bei $231\text{--}236^\circ$ schmilzt. Nach röntgenographischen Untersuchungen¹¹⁾ kristallisiert diese Substanz im monoklinen System mit den Zelldimensionen: $a = 6,673 \text{ \AA}$, $b = 14,679 \text{ \AA}$, $c \sin \beta = 7,743 \text{ \AA}$; Zellvolumen $758,4 \text{ \AA}^3$. Berechnete Dichte 1,508; gefundene Dichte 1,5642. Raumgruppe $P2_1/C$. Es sind 2 Molekeln des Dimeren in der Einheitszelle. Das Dimere besitzt ein Symmetriezentrum und liegt daher analog dem dimeren Methylthiophosphonsäureanhydrid¹²⁾ in der *trans*-Form vor (VIII)¹³⁾. Die Umsetzung geht also nach Gleichung (3) vor sich:

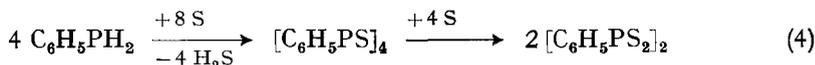


Mit noch mehr Schwefel reagiert Phenylphosphin nicht.



FAY & LANKELMA¹⁴⁾ formulierten das bei der Umsetzung von Cyclohexen mit P_4S_{10} erhaltene dimere Δ^2 -Cyclohexen-dithiophosphonsäureanhydrid in der *cis*-Konfiguration. Wahrscheinlich besitzt aber auch dieses Produkt die *trans*-Konfiguration.

Die Bildung des Phenyl-dithiophosphonsäureanhydrids verläuft mit Sicherheit über die Zwischenstufe des Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfids, da diese Verbindung isoliert werden konnte, wenn Phenylphosphin mit Schwefel im Verhältnis 1:3 nur 30 Minuten auf 60° erwärmt wurde. Ausserdem wird VII auch gebildet, wenn Phenylphosphin mit zwei Äquivalenten Schwefel behandelt wird (siehe B). Dass Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid (VII) mit weiterem Schwefel unter Bildung von Phenyl-dithiophosphonsäureanhydrid zu reagieren vermag, ist bereits bekannt; allerdings wurde dem hierbei erhaltenen Produkt eine polymere Struktur zugeschrieben¹⁰⁾. Aber sicherlich kommt auch diesem Produkt die dimere Struktur zu.



¹¹⁾ P. J. WHEATLEY, Privatmitteilung.

¹²⁾ P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. 1962, 300.

¹³⁾ P. E. NEWALLIS, J. P. CHUPP & L. D. C. GROENWEGHE (J. org. Chemistry) 27, 3829 (1962) fanden für die Dithiophosphonsäureanhydride, RPS_2 , mit $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5$ und C_6H_{11} , die durch Umsetzung von $RP(S)Cl_2$ mit H_2S erhalten werden (A. M. KINNEAR & E. A. PERREN, J. chem. Soc. 1952, 3437, und R. CÖLLN & G. SCHRADER, DPA 1099535 (Februar 1961)) das doppelte Molekulargewicht. Damit besitzen diese Verbindungen ebenfalls die dimere Struktur. Ferner zeigte das Protonenresonanzspektrum der Methylverbindung nur 2 Banden. Auch daraus ergibt sich, dass diese Verbindung reine *trans*-Konfiguration besitzt.

¹⁴⁾ P. FAY & H. P. LANKELMA, J. Amer. chem. Soc. 74, 4933 (1952).

Kürzlich wurde berichtet, dass bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit S_2Cl_2 ein Produkt von der Zusammensetzung $[C_6H_5PS_2]_3$ entsteht, dem eine Sechsringsstruktur (IX) zugeschrieben wurde¹⁵). Der Schmelzpunkt und die in dieser Arbeit angegebenen Intensitäten der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen stimmen mit denjenigen unserer Substanz auf das beste überein (Tabelle II). Wir glauben daher, dass auch dieser Substanz die Vierringstruktur VIII zukommt. Auch das bei der Umsetzung von Benzol mit P_4S_{10} bei 225° im Gemisch mit P_4S_7 erhaltene Produkt dürfte Vierringstruktur VIII besitzen¹⁶).

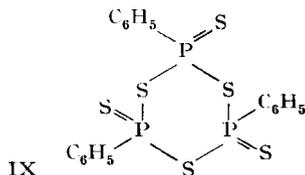


Tabelle II. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme von $[C_6H_5PS_2]_2$ (VIII) (Cu- K_α -Strahlung)

VIII θ°	Lit. ¹⁵⁾ θ° *)	Intensität		VIII θ°	Lit. ¹⁵⁾ θ° *)	Intensität	
		VIII [1-100]	Lit. ¹⁵⁾ [1-10]			VIII [1-100]	Lit. ¹⁵⁾ [1-10]
6,15	6,2	100	10	14,6	14,9	29	8
6,55	—	42	—	15,05	} 15,6 (?)	19	} 6
6,7	—	10	—	15,95		1	
7,36	7,4	10	2	16,5	16,6	4	1
8,45	—	3	—	16,92	} 17,0	4	} 1
9,1	9,0	9	1	17,15		1	
9,76	9,8	39	5	17,9	17,9	1	1
10,46	—	10	—	18,76	18,8	3	3
10,92	} 11,0 (?)	38	} 8	19,0	—	2	—
11,16		33		19,55	19,6	2	1
11,63	—	7	—	20,4	20,4	2	1
12,05	12,1	23	5	20,65	—	2	—
12,31	—	4	—	21,0	—	3	—
12,55	—	7	—	21,25	—	2	—
13,15	13,1	12	2	21,46	21,5	3	3
13,51	—	2	—	21,73	—	3	—
13,66	—	2	—	22,0	—	2	—
13,9	—	2	—	22,75	—	2	—
14,08	14,1	6	1	22,98**) 22,9	—	2	2

*) Die von FLUCK & REINISCH¹⁵⁾ zitierten Werte sind die θ -Werte und nicht die 2θ -Werte wie in der Originalliteratur angegeben (E. FLUCK, Privatmitteilung).

**) Zusätzliche Banden mit der Intensität 1 wurden beobachtet bei 23,35; 23,78; 24,0; 24,25; 24,45; 24,7; 25,55; 26,45.

Das IR.-Spektrum von VIII weist im Bereich von 13 bis 16μ sechs starke Banden auf, die in der Figur (siehe auch Tabelle I) wiedergegeben sind. Die Bande bei $15,17\mu$

¹⁵⁾ E. FLUCK & R. M. REINISCH, Chem. Ber. 95, 1388 (1962).

¹⁶⁾ H. Z. LECHER, R. A. GREWOOD, K. C. WHITEHOME & T. H. CHAO, J. Amer. chem. Soc. 78, 5018 (1956).

ist wahrscheinlich der Bindung des exocyclischen Schwefels an den Ring-Phosphor zuzuordnen¹⁵⁾.

Ich danke den Herren Dres. P. J. WHEATLEY, J. J. DALY und E. D. PIERRON für die kristallographischen Daten.

Experimenteller Teil¹⁷⁾

(mitbearbeitet von Kurt Munz und Heini Pfister)

Die Schmelzpunkte wurden in einem CULATTI-Apparat bestimmt und sind nicht korrigiert. Alle Reaktionen wurden unter sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt.

A. Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:1. – *Phenylphosphinmonosulfid (I)*: Eine Mischung von 11 g $C_6H_5PH_2$ (0,1 Mol) und 3,2 g Schwefel (0,1 Mol) wird in 100 ml Benzol auf 50° erwärmt. Es setzt rasche Reaktion unter H_2S -Entwicklung ein. Die nach 30 Min. entstandene klare Lösung wird noch 45 Min. bei Zimmertemperatur gerührt. Die bisher entwickelte H_2S -Menge beträgt 1,53 g (als CdS bestimmt). Nach dem Abziehen des Benzols unter vermindertem Druck erhält man eine gelbe viskose Flüssigkeit, die im Infrarot-Spektrum Absorption bei 2285 cm^{-1} (P–H) und 645 cm^{-1} (P=S) zeigt. Die Substanz riecht stark nach Phosphin und H_2S . Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur beginnt die Flüssigkeit zu kristallisieren und ist nach einem Tag fast vollständig fest. Smp. des Rohproduktes 142–144° (Lit. 138°²⁾). Nach mehrmaligem Waschen mit CS_2 und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man nach der Trocknung im Vakuum 4 g reines V, Smp. 154–156°.

$C_{24}H_{20}P_4S$	Ber.	C 62,07	H 4,34	S 6,90	P 26,68%
(V)	Gef.	„ 62,03	„ 4,60	„ 6,98	„ 26,47%
M.-G.		464,32 (kryosk., C_6H_6)	460,8;	464,0;	472,9

Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-monosulfid (V): Bessere Ausbeuten an V erhält man, wenn man folgendermassen verfährt: 11 g $C_6H_5PH_2$ (0,1 Mol) und 3,2 g S (0,1 Mol) werden langsam auf 50° erwärmt. Es setzt eine heftige Reaktion unter H_2S -Entwicklung ein. Nach deren Abklingen wird noch kurz auf 100° erwärmt. Man erhält eine klare, etwas bräunliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen kristallisiert: Ausbeute 10,4 g vom Smp. 142–144°. Nach zweimaligem Waschen mit CS_2 , dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Trocknen im Vakuum erhält man 7 g reines V (= 75%, berechnet nach Gl. (1)), Smp. 153–155,5°.

B. Umsetzung von Phenylphosphin mit 2 Äquivalenten Schwefel. – *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid (VII)*: Eine Mischung von 11 g $C_6H_5PH_2$ (0,1 Mol) und 6,4 g S (0,2 Mol) wird in 100 ml Benzol langsam auf 60° erwärmt. Es tritt heftige Reaktion unter H_2S -Entwicklung ein. Anschliessend wird noch 30 Min. bei Zimmertemperatur gerührt und dann der Hauptteil des Benzols unter reduziertem Druck abdestilliert. Nach Zugabe von etwas Äther wird aufs Eis gestellt. Man erhält 9,5 g (= 68%) VII, das nach Umkristallisieren aus Benzol bei 148° schmilzt (Lit. 150,5°¹⁰⁾). Misch-Smp. mit einer authentischen Probe: 148°.

$C_{24}H_{20}P_4S_4$ (560,5)	Ber.	C 51,42	H 3,59	S 22,87%	Gef.	C 52,12	H 3,14	S 23,06%
------------------------------	------	---------	--------	----------	------	---------	--------	----------

C. Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:3. – *Dimeres Phenyl-dithiophosphonsäureanhydrid (VIII)*: Eine Mischung von 5,5 g $C_6H_5PH_2$ (0,05 Mol) und 6,4 g S (0,2 Mol) (Schwefelüberschuss) wird in 50 ml Toluol unter Rückfluss gekocht. Es setzt eine heftige Reaktion unter H_2S -Entwicklung ein. Nach 18 Std. Rückfluss kristallisieren beim Abkühlen gelbe Kristalle aus (Smp. des Rohproduktes 215–230°), die nach mehrmaligem Waschen mit CS_2 (Entfernung des überschüssigen Schwefels) und Trocknung im Vakuum bei 231–236° schmelzen. Ausbeute an VIII 7,0 g (= 81,5% d. Th.).

$C_{12}H_{10}P_2S_4$ (344,4)	Ber.	C 41,84	H 2,92	S 37,23%	Gef.	C 42,11	H 3,20	S 36,85%
------------------------------	------	---------	--------	----------	------	---------	--------	----------

Die Dichte von VIII wurde durch Flotation im Lösungsmittelgemisch $CCl_4-CH_2Cl_2$ zu 1,5642 bestimmt. Daraus und aus dem Molekularvolumen von 379,2 Å³ errechnet sich ein Molekulargewicht von 357,7; theoretischer Wert: 344,4.

¹⁷⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg (Aargau), ausgeführt.

Als bei einem Versuch 11,0 g $C_6H_5PH_2$ (0,1 Mol) und 10,0 g S (0,31 Mol) in 120 ml Benzol für 30 Min. auf 60° erwärmt wurden, wurden nach dem Abdampfen des Benzols und mehrmaligem Waschen des gelben kristallinen Rückstandes mit CS_2 10 g (= 71,5%) Tetraphenyl-cyclo-tetra-phosphin-tetrasulfid (VII) erhalten, Smp. 147–148°.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:1 bildet sich Phenylphosphinsulfid, dem die Thionostruktur $C_6H_5P(S)H_2$ und nicht die isomere Thiolstruktur $C_6H_5P(SH)H$ zukommt. Phenylphosphinsulfid ist instabil und zersetzt sich unter Bildung von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-monosulfid, $[(C_6H_5)P]_4S$, Schwefelwasserstoff und Phenylphosphin.

Die Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:2 führt zur Bildung von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetrasulfid $[C_6H_5PS]_4$.

Schliesslich wird noch die Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel im Molverhältnis 1:3 beschrieben. Hierbei entsteht fast quantitativ das dimere Phenyl-dithiophosphonsäureanhydrid $[C_6H_5PS_2]_2$, das eine Vierringstruktur mit *trans*-Konfiguration besitzt.

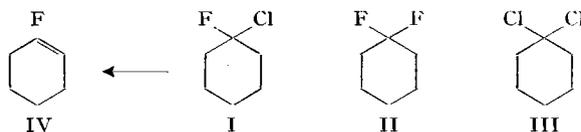
MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45

205. Über die Herstellung von 1,1-Chlorfluorcylohexen und 1-Fluorcylohexen

von H. Hopff und G. Valkanas

(28. V. 63)

Nach CUTHBERTSON¹⁾ setzt sich 1-Chlorcylohexen mit Fluorwasserstoff zu einer Mischung aus 1,1-Dichlor-, 1,1-Difluor- und 1-Chlor-1-fluorcylohexanen um. Wir fanden, dass diese Reaktion in ätherischer Lösung sehr einheitlich verläuft und 1-Chlor-1-fluorcylohexan (I) mit 96-proz. Ausbeute liefert. Dabei werden nur Spuren von 1,1-Difluorcylohexan gebildet. Ebenso ist fast keine Verharzung festzustellen.



Mit einem Überschuss an Fluorwasserstoff bei -5 bis 0° in Abwesenheit von Äther entsteht ausser dem 1-Chlor-1-fluor-cyclohexan in der Hauptsache 1,1-Difluor-cyclohexan (II) neben geringen Mengen 1,1-Dichlorcyclohexan (III) und Verharzungsprodukten. Für die präparative Herstellung von 1,1-Difluorcylohexan ist dieses Verfahren der Darstellung aus Schwefeltetrafluorid und Cyclohexanon²⁾ überlegen.

¹⁾ F. CUTHBERTSON & W. K. R. MUSGRAVE, J. appl. Chemistry 1957, 99.

²⁾ W. R. HASEK, W. C. SMITH & V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. 82, 543 (1960).