

14. Organische Phosphorverbindungen. XI.

Arylierung von PSCl_3 in Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Aktivatoren.

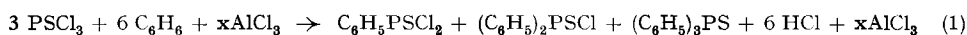
Ein neues Verfahren zur Darstellung von Thiophosphonsäuredihalogeniden, Thiophosphinsäurehalogeniden und tertiären Phosphinsulfiden [1]¹⁾

von Ludwig Maier

(8. XI. 63)

A) Darstellung von Thiophosphonsäuredichloriden, Thiophosphinsäurechloriden und von tertiären Phosphinsulfiden. – Die Arylierung von PCl_3 in Gegenwart von AlCl_3 ist seit langem bekannt [2], hat aber erst in neuerer Zeit Eingang ins Labor gefunden, nachdem es gelungen war, die Ausbeuten an Phenylphosphordichlorid wesentlich zu steigern [3]. Die Arylierung von PSCl_3 in Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Aktivatoren scheint noch kaum untersucht worden zu sein. In einer Notiz beschreibt MICHAELIS [4] die Umsetzung von Toluol mit PSCl_3 in Gegenwart von kleinen Mengen AlCl_3 . Er erhielt hierbei Tolythiophosphonsäuredichlorid und Ditolythiophosphinsäurechlorid. Die Ausbeuten werden nicht angegeben. Bei dem von MICHAELIS angegebenen Verhältnis der Reaktionspartner $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = 1 : 0,192 : 1,85$ wurde von uns ein 30-proz. Umsatz des eingesetzten PSCl_3 erreicht, und mit Benzol war der Umsatz bei diesem Verhältnis nur 23%. (Siehe auch Tabelle I und Fig. 2.) Es schien von Interesse, diese Reaktion näher zu untersuchen, da die erhaltenen Verbindungen wichtige Ausgangssubstanzen für die Darstellung von hochaktiven Insektiziden darstellen [5].

Bei der Reaktion von PSCl_3 mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 (1) hängen Ausbeute und Zusammensetzung des Reaktionsproduktes stark vom angewandten Molverhältnis der Reaktionspartner, aber auch von der Reaktionszeit und der Temperatur ab (Ergebnisse s. Tabelle I und Fig. 1 und 2).



Die Monophenylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$, ist am schwierigsten herzustellen, während die Di- und die Tri-phenyl-Verbindungen unter bestimmten Bedingungen sehr rein und fast quantitativ anfallen. Phenylthiophosphonsäuredichlorid wird am besten (Ausbeute ca. 50%) bei einem Molverhältnis von $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 2 : 1$ und einer Reaktionszeit von $\frac{1}{4}$ Stunde bei 80° dargestellt (Vers. 21, Tabelle I). Daneben werden aber auch gleich grosse Mengen an der Diphenylphosphorverbindung gebildet (Fig. 1). Etwa gleich grosse Mengen an Mono- und Di-phenylphosphor-Verbindung werden auch in Vers. 6, 9 und 11 (s. Tabelle I) erhalten, aber wegen der hier zu geringen AlCl_3 -Menge werden dabei nur zwischen 10 und 30% des PSCl_3 umgesetzt (Fig. 2), während bei Vers. 21 (Tabelle I) der Umsatz auf 66% steigt. Ein Verhältnis von $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 3 : 1$ (Vers. 25, Tabelle I) liefert etwa das gleiche Ergebnis wie Vers. 21.

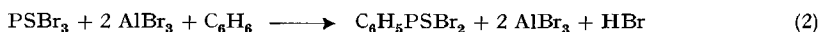
¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 131.

Tabelle I. Reaktion von PSCl_3 mit C_6H_6 und AlCl_3 : Zusammensetzung des Reaktionsproduktes an phenylierten Phosphorverbindungen und Umsatz von PSCl_3 bzw. C_6H_6 als Funktion des Molverhältnisses der Reaktionspartner, der Reaktionszeit und Temperatur

Vers. Nr.	Molverhältnis PSCl_3 : AlCl_3 : C_6H_6 (wenn nicht anders vermerkt je 0,3 Mol PSCl_3)	Rückfluss-Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (wenn nicht anders vermerkt bei 80°)	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in %			Gesamtausbeute an phenylierten Phosphorverb. in % des verbrauchten ^{a)} PSCl_3 C_6H_6	Umsatz von PSCl_3 bzw. C_6H_6 in % des eingesetzten PSCl_3 C_6H_6		
			PSCl_2	PSCl	PS		PSCl_3	C_6H_6	
1	1 ^{b)} : 0,15: 0,25	4 ^{c)}	18,5	81,5		64 ^{d)}			
2	1 ^{b)} : 0,25: 0,25	3 ^{c)}	40,9	59,1		23,1	60	9,7	
3	1 : 0,25: 1	1	4,8	80,2	15,1	64,6	81,5	21,7	44,7
4	1 : 0,25: 2	1 ^{1/4}	5,0	82,6	12,4	56,3	59,5	21,1	21,5
5	1 : 0,25: 4	1 ^{1/2}	1,7	83,7	14,6	58,9	61,1	22,3	11,7
6	1 ^{e)} : 0,33: 0,25	2 ^{f)}	55,2	34,2	10,6	25,2	81	13,8	81
7	1 : 0,5 : 1	1	5,3	83,4	11,3	77,7	108,3	49,4	100
8	1 : 0,5 : 2	1 ^{1/4}	3,7	82,5	13,8	63,5	66	41,8	43,1
9	1 ^{b)} : 0,5 ^{g)} : 3,2	2	54,9	42,6	2,5	82		37	
10	1 : 0,5 : 4	2	1,4	86	12,7	85,4	87,3	46,2	24,1
11	1 ^{h)} : 1: 0,5	2 ^{1/3} ^{f)}	54,1	28,3	17,6	88,5	96,5	31,4	96,5
12	1 ^{h)} : 1: 0,5	2 ^{1/2} ^{g)}	27,4	65,4	7,2	89,3	79,3	22,8	79,3
13	1 : 1: 1	1 ^{1/3}	28,8	61,7	9,5	94,2	98,3	53	91,6
14	1 : 1: 2	3 ^{1/4}	1,3	91,3	7,4	87	96,3	70,2	71,7
15	1 : 1: 3,33	7 ^{c)}		96,7	3,3	93		82,6	
16	1 : 1,1: 3,3	3 ^{1/4}	1,8	93	5,2	99,5	78,3	74,2	44,9
17	1 : 1: 4	1 ^{1/2}		92,9	7,1	90,2	83,8	84,6	43,4
18	1 : 1,1: 6,6	2		91,6	8,4	97,9	83,7	92,6	27,5
19	1 : 1,1: 13,2	4 ^{1/2}		87,7	12,3	90,2	72,9	90,2	14,5
20	1 : 2,5: 0,5	1 ^{1/4}	60	16	24	65,3	109	35,7	100
21	1 : 2,0: 1	1 ^{1/4}	50	43,5	6,5	82,4	103,3	66,1	98,5
22	1 : 2: 2	1 ^{1/2}	7	84,2	8,8	90,1	91,3	89,1	88,5
23	1 : 2 : 4	1 ^{1/2}		89,8	10,2	94,2	92	92,4	48
24	1 : 2 : 4	9		78,4	21,6	94,5	97,0	94,5	53,5
25	1 : 3 : 1	1 ^{1/4} ^{l)}	46,6	44,7	8,7	74,9	105,1	63,8	98,9
26	1 : 3 : 2	1 ^{1/4} ^{k)}	1,3	84,3	14,4	93	86,5	80,5	84,5
27	1 : 3 : 4	1 ^{1/4}		88,4	11,6	95	83,2	91	47,8
28	1 : 3,33: 3,33	9 ^{c)}				100	70 ^{l)}	70	
29	1 : 3,33: 6,4	8				100	85,8 ^{l)}	85,8	
30	1 : 5,33: 4	9 ^{c)}				100	76,2 ^{l)}	76,2	

^{a)} Verbrauch an PSCl_3 und C_6H_6 durch Abdestillieren vor der Hydrolyse bestimmt. ^{b)} 1 Mol PSCl_3 . ^{c)} 100 ml Hexan zugesetzt; nach Reaktionsende 2 Schichten. ^{d)} Berechnet auf eingesetztes C_6H_6 . ^{e)} 1,2 Mol PSCl_3 . ^{f)} 125°. ^{g)} EtAlCl_2 anstatt AlCl_3 . ^{h)} 0,5 Mol PSCl_3 . ⁱ⁾ 80–90°. ^{k)} 80–110°. ^{l)} Umkristallisiertes Produkt.

Im Gegensatz hierzu erhält man bei der Umsetzung von PSBr_3 mit Benzol in Gegenwart von AlBr_3 unter den in Versuch 21 angegebenen Bedingungen in etwa 50% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes PSBr_3 , ein Produkt, das zu 88% aus Monophenylthiophosphorsäuredibromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSBr}_2$, und 12% $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSBr}$ besteht.



Die hier bevorzugte Bildung der Monophenylverbindung ist wahrscheinlich sterisch bedingt: normalerweise ist ja die P–Br-Bindung reaktiver als die P–Cl-Bindung.

Diphenylthiophosphinsäurechlorid wird fast quantitativ bei dem Verhältnis $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 1,1 : 6,6$ (Vers. 18) nach 2 Std. Reaktion bei 80° erhalten. Bei kürzeren Reaktionszeiten enthält das Gemisch der gebildeten Phenylderivate zwar auch über 90% dieser Verbindung; aber der Umsatz an PSCl_3 ist dann wesent-

Fig. 1. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in der Reaktion von PSCl_3 mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 vom Molverhältnis der Reaktionspartner unter den in Tabelle I angegebenen Bedingungen (Versuche 1 bis 27)

Die Ergebnisse der Versuche 28 bis 30, die ausschliesslich zu Triphenylphosphinsulfid führten, sind nicht aufgenommen.

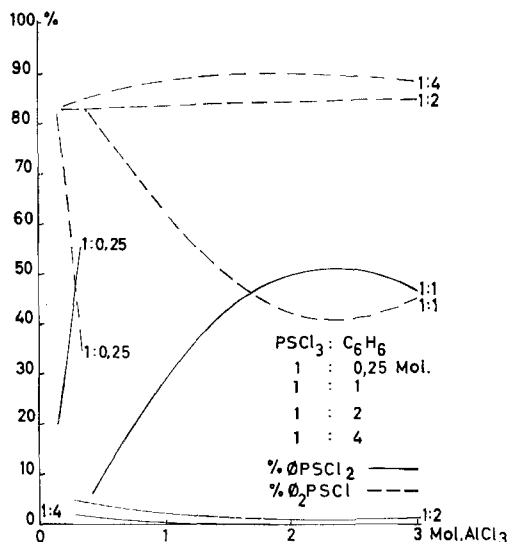
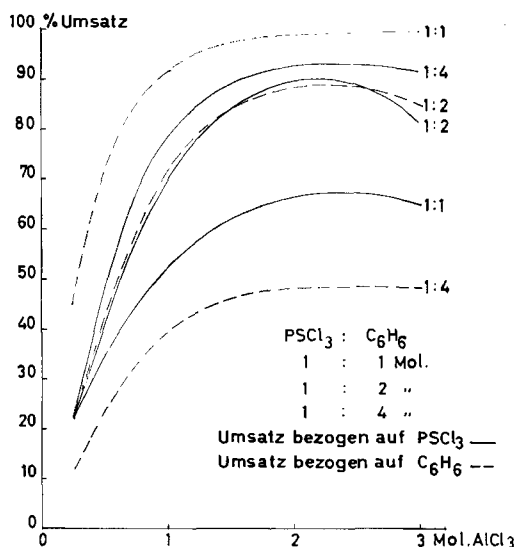


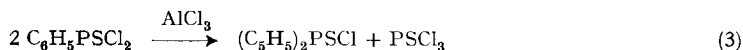
Fig. 2. Abhängigkeit des Umsatzes an PSCl_3 und Benzol, in der Reaktion von PSCl_3 mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 , vom Molverhältnis der Reaktionspartner



lich geringer (Tabelle I, Vers. 14–17); bei längeren Reaktionszeiten wird dagegen mehr Triphenylphosphinsulfid gebildet (Vers. 19, 24). Eine Veränderung der Molverhältnisse $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_6$ auf 1 : 2 : 4 bis 1 : 3 : 4 (Vers. 22, 23, 26, 27) bringt keine wesentliche Veränderung der Ergebnisse (vgl. auch Fig. 1).

Um Triphenylphosphinsulfid rein und in guten Ausbeuten zu erhalten, sind für 1 Mol PSCl_3 mindestens 3 Mol AlCl_3 und 3 Mol C_6H_6 , und ausserdem auch längere Reaktionszeiten erforderlich (etwa 8–9 Std. bei 80° , s. Tab. I, Vers. 28). Bei einer Reaktionszeit von nur $\frac{1}{4}$ Stunde bei 80° erhält man beim gleichen Verhältnis der Reaktionspartner als Hauptprodukt Diphenylthiophosphinsäurechlorid (Vers. 27). Bei einem Verhältnis $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 2 : 4$ entstehen selbst nach 9 Std. bei 80° nur kleine Mengen an Triphenylphosphinsulfid (Vers. 24).

Die Tatsache, dass selbst bei einem grossen Überschuss an PSCl_3 neben der Monophenylverbindung immer auch beträchtliche Mengen an der Diphenylverbindung gebildet werden, deutet darauf hin, dass $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2, \text{AlCl}_3$ reaktionsfähiger ist als $\text{PSCl}_3, \text{AlCl}_3$. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCl}$ entsteht nämlich nicht durch Komproportionierung aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ in Gegenwart von AlCl_3 nach Reaktionsfolge (3). Selbst nach 23-stündigem

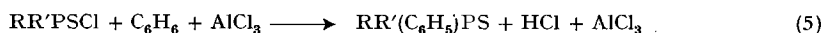
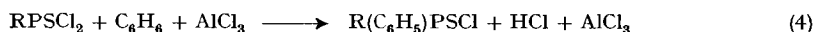


Erhitzen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ mit AlCl_3 im Verhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 1 bei 150° findet man kein PSCl_3 . Im Gegensatz hierzu ist die Komproportionierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ wohlbekannt; sie dient ja zur Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCl}$ [6].

Als Aktivatoren eignen sich offensichtlich Verbindungen, die mit PSCl_3 beständige Additionsverbindungen ergeben, wie AlCl_3 [7], AlBr_3 und EtAlCl_2 . SbCl_5 , das mit PSCl_3 ebenfalls eine Additionsverbindung gibt[7][8], wirkt stark chlorierend und bildet keine phosphororganische Verbindung sondern – mit Benzol als aromatischer Komponente – Hexachlorbenzol. Andere FRIEDEL-CRAFTS-Aktivatoren, wie etwa ZnCl_2 , FeCl_3 und TiCl_4 , die mit PSCl_3 keine Additionsverbindung geben, sind unwirksam in diesem System. Es ist überraschend, dass EtAlCl_2 nicht äthylierend auf PSCl_3 , sondern als Aktivator für die Phenylierung mit Benzol wirkt (Vers. 9). Unter anderen Bedingungen werden nämlich mit EtAlCl_2 ausgezeichnete Ausbeuten an EtPSCl_2 erhalten[1].

Während Chlorbenzol, Toluol, Hexyltoluol und Fluorbenzol mit PSCl_3 in Gegenwart von AlCl_3 grundsätzlich gleich wie Benzol reagierten, führten die Umsetzungen von Anissäure-methylester, Trimethoxybenzol, Thiophen und Furfurol mit PSCl_3 in Gegenwart von AlCl_3 zu negativen Ergebnissen. In manchen Fällen (mit Thiophen und Furfurol) trat wohl Reaktion ein, doch konnte in keinem Fall eine phosphororganische Verbindung isoliert werden.

Es sei bemerkt, dass auch Alkyl- und Aryl-thiophosphonsäurechloride und Dialkyl-, Alkylaryl- und Diaryl-thiophosphinsäurechloride mit ausgezeichneten Ausbeuten aryliert werden können. Unsymmetrische Thiophosphinsäurehalogenide (4) und unsymmetrische tertiäre Phosphinsulfide (5) sind so sehr leicht zugänglich.



Der Ort der Substitution am Benzolkern wurde im Falle des Toluols, Fluorbenzols und Chlorbenzols bestimmt. Während mit Toluol bevorzugt (*para*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P}=\text{S}$ neben wenig *ortho*- und einer Spur *meta*-Verbindung entstand, ergab Chlorbenzol die entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen in etwa gleichen Mengen. Mit Fluorbenzol entstand hauptsächlich die *para*-Verbindung neben wenig *ortho*. Die *meta*-Verbindung trat in diesen beiden Fällen nicht auf.

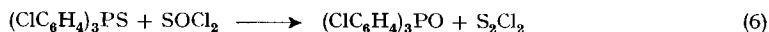
Die Substitutionsrichtung des PSCl_3 scheint damit von jener des PCl_3 verschieden zu sein, wo mit Äthylbenzol die *meta*- und *para*-Verbindungen mit Chlorbenzol die *ortho*-, *meta*- und *para*-Verbindungen entstanden [9]. Im Falle des Tritolylphosphinsulfids kann man die *p*-Verbindung leicht rein isolieren, da sie schwerer löslich ist und kristallin ausfällt.

Die physikalischen Daten der dargestellten Thiophosphonsäuredihalogenide, Thiophosphinsäurehalogenide und der tertiären Phosphinsulfide sind in der Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II. *Physikalische Eigenschaften der dargestellten Arylthiophosphonsäuredihalogenide RPSHal₂, Thiophosphinsäurehalogenide RR'PSHal, und tert.-Phosphinsulfide RR'R''PS*

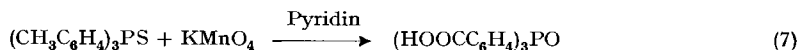
Verb. Typ	R	R'	Hal bzw. R''	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	n_D^{20}	Chem. Versch. in ppm. Ref. 85-proz. H ₃ PO ₄
RPSHal ₂	C ₆ H ₅	—	Cl	72–75/0,05		1,6227	–74,8
	C ₆ H ₅	—	Br	88,5–90/0,001		1,6968	–19,8
	<i>o</i> -+ <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	—	Cl	85–87/0,05		1,6130	–74,1
	<i>o</i> -+ <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	—	Cl	86–90/0,02		1,6360	–68,7
	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	—	Cl	54–56/0,05		1,5972	–73,1
RR'PSHal	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	93–94/0,03		1,6175	–81,0
	C ₆ H ₅	= R	Cl	147–148/0,005		1,6618	–79,3
	C ₆ H ₅	= R	Br	155/0,01		1,6939	–64,4
	<i>o</i> -+ <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	= R	Cl	180–235/0,2	95		–79,7
	<i>o</i> -+ <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	= R	Cl	180–210/0,1	100–101		–75,1
	C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₃ CH ₃	= R	Cl				–75,2
	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	= R	Cl	100–110/0,005	57–58		–77,7
RR'R''PS	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	108–110/0,2		1,5996	–45,8
	CH ₃	C ₆ H ₅	= R'	157–159/0,1		1,6533	–35,5
	C ₆ H ₅	= R	= R		158–158,5		–43,5
	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	= R	= R		181–182		–41,1
	<i>o</i> -+ <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	= R	= R		146–147		–40,2
	C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₃ CH ₃	= R	= R				–41,0

B) Einige Reaktionen der tertiären aromatischen Phosphinsulfide. – Nach POLLART & HARWOOD [10] können tertiäre Phosphinsulfide mit SOCl_2 in tertiäre Phosphinoxide übergeführt werden. Wir erhielten nach dieser Methode aus $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$ in ausgezeichneter Ausbeute $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$ (6).



KMnO_4 und H_2O_2 führen tertiäre Phosphinsulfide ebenfalls in die Oxide über.

In Pyridin als Lösungsmittel kann Tris-(*p*-tolyl)-phosphinsulfid mit KMnO_4 über das entsprechende Oxid in Tris-(*p*-carboxyphenyl)-phosphinoxid übergeführt werden (7).



Während verdünnte HNO_3 nicht mit R_3PS reagierte, bewirkte konz. HNO_3 in Gegenwart von H_2SO_4 neben der Verwandlung des Sulfids in das Oxid gleichzeitig

etwa $1/2$ Std. ist die HCl-Entwicklung beendet. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden nun im Vakuum abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen (durch fraktionierte Destillation gewinnt man daraus 44 g Benzol und 1 g PSCl_3 zurück). Den Rückstand hydrolysiert man durch Giessen auf Eis, extrahiert mit Benzol, trocknet die Benzolextrakte über Na_2SO_4 und fraktioniert. Man erhält 63,7 g (85,8 %) II, Sdp. 147–148°/0,005 Torr, $n_D^{20} = 1,6618$ (Lit.: 155–160°/0,3 Torr [16]); chemische Verschiebung –79,3 ppm. (Lit. –79,5 ppm. [17]). Aus dem Destillationsrückstand (7,3 g; 8,4%) konnte Triphenylphosphinsulfid isoliert werden.

Das IR.-Spektrum von II ist im Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1} fast identisch mit jenem des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$ [15]. Nur die Banden im Bereich von 800 bis 650 cm^{-1} sind bei II etwas verschoben und erscheinen bei 745, 730, 714, 686 und 660 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClSP}$ (252,5) Ber. Cl 14,1% Gef. Cl 14,02%

Bei einem Verhältnis von $\text{PSCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 1 : 4$ muss man etwa $1\frac{1}{2}$ Std. erhitzen bis die HCl-Entwicklung aufhört. Bei einem Einsatz von 50,7 g PSCl_3 werden bei der fraktionierten Destillation neben zurückgewonnenem PSCl_3 (3 g) und Benzol (45,2 g) 60,1 g (84,7%) II isoliert. Aus dem Destillationsrückstand (4,6 g) konnte I isoliert werden, Smp. 157°.

3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ (III). Man erhitzt 50,7 g (0,3 Mol) PSCl_3 mit 80 g (0,6 Mol) AlCl_3 und 23,5 g (0,3 Mol) Benzol in einem Zweihalskolben unter Rühren zum Rückfluss. Es setzt sofort starke HCl-Entwicklung ein, und die Mischung verfärbt sich gelb. Nach $1/4$ Std. ist die HCl-Entwicklung zu Ende. Die leicht flüchtigen Bestandteile werden nun im Vakuum abgesaugt und in einer Kühlfalle aufgefangen (durch fraktionierte Destillation erhält man daraus 1,5 g Benzol und 10 g PSCl_3). Der Rückstand wird auf Eis gegossen, mit Benzol extrahiert und die Benzolextrakte nach Trocknung über Na_2SO_4 fraktioniert (Ausbeuten auf umgesetztes PSCl_3 bezogen):

1) 23 g (45,3%) III, Sdp. 72–75°/0,05 Torr (Lit.: 150°/26 Torr [18]), $n_D^{20} = 1,6227$; chemische Verschiebung –74,8 ppm. (berichtet: –74,8 ppm. [19]).

2) 20 g (32,9%) II, Sdp. 147–148°/0,05 Torr.

3) 3 g (4,2%) Rückstand; daraus konnte Triphenylphosphinsulfid isoliert werden.

Das IR.-Spektrum von III zeigt im Bereich von 800 bis 650 cm^{-1} nur 2 Banden: bei 746, mit einer Schulter bei 782 cm^{-1} , und 685 cm^{-1} . Die P–S-Bande liegt unterhalb 650 cm^{-1} und konnte mit dem NaCl-Prisma nicht aufgenommen werden.

Bei dem von MICHAELIS[4] angegebenen Verhältnis PSCl_3 : aromatische Komponente: $\text{AlCl}_3 = 1:2,08:0,191$ beobachteten wir in der Reaktion von Benzol mit PSCl_3 und AlCl_3 nach $7\frac{1}{2}$ Std. Rückfluss (HCl-Entwicklung hört nach $1\frac{1}{2}$ Std. fast ganz auf) einen 23,6-proz. Umsatz des PSCl_3 unter Bildung von 1,7% $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$, 20,4% $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCl}$ und 1,5% $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$.

4. $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$ (IV). Man erhitzt 51 g (0,3 Mol) PSCl_3 mit 133 g (1 Mol) AlCl_3 und 184 g (2 Mole) Toluol unter Zusatz von 100 ml Hexan $8\frac{3}{4}$ Std. unter Rühren zum Rückfluss. Die sofort einsetzende starke HCl-Entwicklung hört nach etwa $3/4$ Std. fast ganz auf. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich über gelb nach rot. Es wird auf Eis gegossen und 3mal mit je 200 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, mit Aktivkohle versetzt und filtriert. Vom Filtrat werden das Benzol und überschüssiges Toluol bei vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Aus dem roten, öligen Rückstand (116 g) kristallisiert beim Stehen bei Zimmertemperatur Tritolylphosphinsulfid aus. Das Produkt wird abfiltriert (Aufarbeitung des Filtrats s. unten) und aus Eisessig, dann aus Petroläther umkristallisiert: 23 g (22,9%) reines IV, Smp. 181–182° (Lit.: 181–182°[4]). Chemische Verschiebung (in Benzol gelöst): –41,1 ppm. IR.-Spektrum: starke Banden bei 1188, 1102, 1032, 1022 und 806 cm^{-1} mit einer Schulter bei 814 cm^{-1} die *para*-Substitution anzeigen; sehr schwache Banden bei 970 und 757 cm^{-1} (möglicherweise dem *ortho*-substituierten Isomeren zuzuordnen). Nach dem IR.-Spektrum zu schliessen, liegen mehr als 90% als (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P=S}$ vor.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{SP}$ (336,4) Ber. C 74,97 H 6,29 S 9,21% Gef. C 75,22 H 6,28 S 9,24%

Das vom Festkörper abfiltrierte Öl (das im NMR.-Spektrum Signale bei –42,0 ppm. [mit Spuren bei –58,0 und –64,7 ppm.] zeigte) wird fraktioniert:

1) 2,3 g Vorlauf, Sdp. 50–55°/0,05 Torr. IR.-Spektrum: SH-Bande bei 2560 cm^{-1} ; ausserdem Banden für *p*-(803 cm^{-1}), *m*-(762 und 855 cm^{-1}) und *o*-(746 cm^{-1})-Substitution. Es handelt sich wahrscheinlich um die isomeren *Thiokresole*.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$ (124,19) Ber. C 67,69 H 6,49 S 25,82% Gef. C 69,73 H 7,31 S 22,64%

- 2) 7,0 g Gemisch aus $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$ und $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$, Sdp. 103–130°/0,15 Torr.
 3) 27,4 g Gemisch aus $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$ (IV) mit Spuren $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$, Sdp. 220–250°/0,3 Torr: chemische Verschiebung – 41,2 ppm. Analyse ergibt 1,48% Cl.
 4) 29,3 g (29%) Isomergemisch von *o*-, *m*- und *p*-IV, Sdp. 296–310°/0,4 Torr; chemische Verschiebung – 42,7 ppm. Das IR.-Spektrum von Fraktion 4 zeigt etwa gleich starke Banden für *p*-(812 cm^{-1}) und *o*-(752 cm^{-1})-Substitution, mit einer Spur *meta*- bei 785 und 850 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{SP}$ (336,15) Ber. P 9,53% Gef. P 9,61%

Gesamtausbeute an $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$: 79,7 g (79%).

5. $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$ (V) aus PSCl_3 : Toluol: AlCl_3 im von MICHAELIS angegebenen Verhältnis 1:2,08:0,191. 200 g (1,18 Mol) PSCl_3 werden mit 225 g (2,45 Mole) Toluol und 30 g (0,225 Mol) AlCl_3 unter Rühren 7 Std. auf 120° erhitzt, dann wird das Gemisch auf Eiswasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Die Benzolextrakte werden nach Trocknung über Na_2SO_4 fraktioniert:

- 1) 16,2 g, Sdp. 126–155°/0,05 Torr.
 2) 73 g, Sdp. 155–210°/0,1 Torr, kristallisiert teilweise. Die Kristalle wurden abfiltriert [53 g $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$, Smp. 92–95°] und das Filtrat zu Fraktion 1 gegeben.
 3) 39,1 g, Sdp. 210–240°/0,005 Torr; kristallisiert, Smp. 76–80° (klar erst bei 140°). Durch Umkristallisation aus Petroläther (Sdp. 100–120°) werden 19 g IV, Smp. 178–180°, und aus der Mutterlauge 14,8 g V, Smp. 80–85°, gewonnen. Letztere wurden zu den Kristallen aus Fraktion 2 gegeben.

4) 29,2 g, Sdp. 240–260°/0,01 Torr; kristallisiert durch: Smp. 167–170°. Durch Umkristallisation aus Petroläther (Sdp. 100–120°) erhält man 23 g reines IV, Smp. 178–179°.

5) 38,6 g schwarzer, glasiger Rückstand.

Durch nochmalige Destillation von Fraktion 1 erhält man 10,6 g $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$, Sdp. 84–90°/0,05 Torr, und durch nochmalige Umkristallisation der Kristalle von Fraktion 2 aus Eisessig erhält man 51 g $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$, Smp. 94–95°; chemische Verschiebung (in Benzol) – 79,7 ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClSP}$ (280,7) Ber. C 59,89 H 5,03 Cl 12,63% Gef. C 60,28 H 5,07 Cl 12,71%

Insgesamt wurden erhalten: 10,6 g (4%) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$, 51 g (15,4%) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$, 42 g (10,6%) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$. Der Umsatz beträgt also 30%, bezogen auf eingesetztes PSCl_3 .

6. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$ (VI). 50,7 g (0,3 Mol) PSCl_3 werden mit 100 g (0,75 Mol) AlCl_3 und 27,6 g (0,3 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ $\frac{1}{4}$ Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann wird wie für V verfahren. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 7,2 g (10,5%) VI, Sdp. 85–87°/0,05 Torr (Lit.: Sdp. 167°/22–25 Torr [4]), $n_D^{20} = 1,6130$; chemische Verschiebung – 74,1 ppm. Das IR.-Spektrum zeigt starke Banden bei 808 und 730 cm^{-1} (*p*- und *o*-Substitution), mit einer Spur *m*- bei 783 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{SP}$ (225,8) Ber. C 37,35 H 3,14 Cl 31,50% Gef. C 37,46 H 3,31 Cl 31,20%

2) Zwischenfraktion 5 g, Sdp. 90–165°/0,02 Torr.

3) 9,6 g (21,4%) V, Sdp. 166–170°/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,6499$. Chemische Verschiebung – 87,0 ppm. ($\sim 30\%$) und – 80,3 ppm. ($\sim 70\%$). Kristallisierte teilweise beim Stehen: nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 100–120°), Smp. 97–98° (Lit.: Smp. 96° [4]). Chemische Verschiebung (in Benzol) – 79,7 ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClSP}$ (280,7) Ber. Cl 12,63% Gef. Cl 12,91%

Während die Rohfraktion im IR.-Spektrum noch etwa gleich starke Banden für *p*- (806 cm^{-1}) und *o*- (755 cm^{-1})-Substitution mit einer Spur *m*- (782 cm^{-1}) aufwies, zeigten die Kristalle nurmehr eine Doppelbande für *para*-Substitution bei 810 und 805 cm^{-1} . Banden für *o*- und *m*-Substitution waren in den Kristallen vollständig abwesend, dagegen verstärkt im öligen Filtrat vorhanden. Also kann auch hier die *para*-Verbindung in reiner Form isoliert werden.

4) 25,6 g Rückstand, dunkelbraun, glashart.

7. $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$ (VII). 50,7 g (0,3 Mol) PSCl_3 werden mit 212 g (1,6 Mol) AlCl_3 und 225 g (2 Mole) Chlorbenzol unter Rühren 4 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann wird wie für V verfahren. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum verbleiben 125 g rötliches Festprodukt, Smp. 110–135°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser 76 g (64%, bezogen auf eingesetztes PSCl_3) reines VII, in rotbraunen, glänzenden Kristallen vom Smp. 146–147°. Chemische Verschiebung (in C_6H_6 gelöst) – 40,2 ppm.

Nach dem IR.-Spektrum ist VII eine Mischung aus etwa gleichen Teilen *o*- und *p*-Isomeren (*o*-Bande bei 750 cm^{-1} und *p*-Bande bei 818 cm^{-1}). Eine Bande für das *m*-Isomere, das bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ mit PCl_3 in Gegenwart von AlCl_3 ebenfalls entsteht[9], konnte nicht gefunden werden. Bei längeren Wellenlängen erscheinen 2 weitere Banden bei 706 und 672 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{SP}$	Ber. C 54,36	H 3,04	Cl 26,75	S 8,06	P 7,79%
(397,7)	Gef. „ 54,50	„ 3,42	„ 26,45	„ 8,22	„ 7,50%

8. $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$ (VIII). $50,7\text{ g}$ ($0,3\text{ Mol}$) PSCl_3 werden mit 80 g ($0,6\text{ Mol}$) AlCl_3 und 135 g ($1,2\text{ Mol}$) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ etwa $1\frac{1}{4}$ Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann wird wie für V verfahren. Nach dem Abdestillieren des Benzols scheiden sich aus dem Rückstand beim Abkühlen grosse weisse Kristalle aus, Smp. $94-95^\circ$. Aus Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) 35 g VIII vom Smp. $100-101^\circ$. Das Filtrat wird fraktioniert:

1) $28,4\text{ g}$, Sdp. $180-210^\circ/0,1\text{ Torr}$, kristallisiert vollständig; aus Petroläther 26 g VIII vom Smp. $100-101^\circ$. Gesamtausbeute an VIII 61 g ($63,2\%$) (Lit.: *o*-Verb. Smp. $41-42^\circ$; *p*-Verb. Smp. $58-60^\circ$ [18]). Chemische Verschiebung (in Benzol) $-75,1\text{ ppm}$. Das IR.-Spektrum zeigt Absorption bei 816 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 823 cm^{-1}) und eine Doppelbande bei 759 und 753 cm^{-1} , was *p*- und *o*-Substitution anzeigt. Eine Bande für *m*-Substitution fehlt. Zwei weitere starke Banden treten bei 706 und 688 cm^{-1} auf.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{SP}$ (321,6) Ber. C 44,81 H 2,51 Cl 33,08% Gef. C 44,78 H 2,42 Cl 32,82%

2) $24,9\text{ g}$ Rückstand, der aus Alkohol a's dunkelrotes Öl ausfällt und wahrscheinlich ein Isomerengemisch von Tris-chlorphenyl-phosphinsulfid darstellt.

9. $(\text{ClC}_6\text{H}_4)\text{PSCl}_2$ (IX). Man erhitzt $50,7\text{ g}$ ($0,3\text{ Mol}$) PSCl_3 mit 100 g ($0,75\text{ Mol}$) AlCl_3 und $33,7\text{ g}$ ($0,3\text{ Mol}$) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ unter Rühren etwa 1 Std. zum Rückfluss. Dann wird wie für V verfahren. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 33 g ($45,4\%$) IX, Sdp. $86-90^\circ/0,02\text{ Torr}$. $n_D^{20} = 1,6360$; chemische Verschiebung $-68,7\text{ ppm}$. IR.-Spektrum: Banden bei 820 cm^{-1} (mit einer kleinen Bande bei 800 cm^{-1}) und 765 cm^{-1} , was *p*- und *o*-Substitution anzeigt. Eine Bande für *m*-Substitution fehlt. Weiterhin ist eine starke Bande bei 718 cm^{-1} mit einer Schulter bei 702 cm^{-1} vorhanden. Mit zunehmendem Gehalt an Halogen das direkt an Phosphor gebunden ist, verschiebt sich die Absorption nach kürzeren Wellenlängen.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{SP}$ (245,5) Ber. C 29,35 H 1,64 Cl 43,33% Gef. C 29,14 H 1,68 Cl 43,11%

2) 9 g ($19,7\%$) VIII, Sdp. $150-160^\circ/0,02\text{ Torr}$, erstarrt bei Zimmertemperatur; nach Umkristallisation aus Petroläther ($40-60^\circ$) Smp. $96-98^\circ$.

3) $13,5\text{ g}$ ($18,3\%$) Rückstand, wahrscheinlich $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$.

Bei dem von MICHAELIS[4] angegebenen Verhältnis von PSCl_3 : arom. Komponente: $\text{AlCl}_3 = 1:2,08:0,191$ erzielten wir mit Chlorbenzol nach 8 Std. Rückfluss einen 27-proz. Umsatz des PSCl_3 unter Bildung von $5,6\%$ $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PSCl}_2$ und $21,4\%$ $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{PSCl}$ (neben $8,4\text{ g}$ Rückstand).

10. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{PS}$ (X). 50 g ($0,33\text{ Mol}$) CH_3PSCl_2 [1][17] werden mit 105 g ($1,35\text{ Mol}$) Benzol und 112 g ($0,84\text{ Mol}$) AlCl_3 unter Rühren zum Rückfluss erwärmt bis HCl-Entwicklung beendet ist (etwa 6 Std.). Das dunkelbraune Gemisch wird wie für V aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation erhält man 63 g ($81,3\%$) X, Sdp. $157-159^\circ/0,1\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,6533$; chemische Verschiebung $-35,5\text{ ppm}$. Das IR.-Spektrum zeigt die Einführung der Phenylgruppen durch Banden bei 3060 cm^{-1} (CH) und 1440 cm^{-1} (P- C_6H_5) an.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{SP}$ (232,27) Ber. C 67,22 H 5,64 S 13,80% Gef. C 67,03 H 6,06 S 14,31%

11. $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_3\text{PS}$ (XI). $50,7\text{ g}$ ($0,3\text{ Mol}$) PSCl_3 werden mit 175 g (1 Mol) Hexyltoluol (Isomerengemisch) und 133 g (1 Mol) AlCl_3 unter Zugabe von 50 ml Hexan unter Rühren etwa 6 Std. zum Rückfluss erwärmt. Das über dunkelgelb dunkelrot gewordene Gemisch wird wie für V aufgearbeitet. Bei der Destillation gehen 87 g kontinuierlich bei $235-320^\circ/0,5\text{ Torr}$ über. Nach der ^{31}P -NMR.-Analyse bestand diese Fraktion aus etwa 30% Di-hexyltolyl-phosphinsäurechlorid (chemische Verschiebung $-75,2\text{ ppm.}$) und 70% Tris-hexyltolyl-phosphinsulfid (XI) (chemische Verschiebung $-41,0\text{ ppm.}$)

Da das Ausgangsprodukt ein Isomerengemisch war, kann die Lage des neu eintretenden Substituenten aus dem IR.-Spektrum nicht bestimmt werden. Eine Bande bei 648 cm^{-1} ist wahrscheinlich der P=S-Bindung zuzuordnen.

12. $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)PS$ (XII). Man kocht 11 g (0,077 Mol) $(CH_3)(C_2H_5)PSCl_2$ [20] mit 20 g (0,15 Mol) $AlCl_3$ und 31 g (0,4 Mol) C_6H_6 1 Stunde unter Rühren und Rückfluss und arbeitet wie für V auf. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 3,5 g $(CH_3)(C_2H_5)PSCl$, Sdp. 85–87°/10 Torr (Ausgangsprodukt).

2) 8 g (83%) XII, Sdp. 108–110°/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5996$; chemische Verschiebung – 45,8 ppm. Das IR.-Spektrum zeigt eindeutige Phenylbanden bei 3060 cm^{-1} (CH) und 1438 cm^{-1} (P– C_6H_5) sowie die charakteristische Absorption für aromatische Monosubstitution zwischen 2000 und 1700 cm^{-1} .

$C_9H_{13}SP$ (184,17) Ber. C 58,69 H 7,11 S 17,41% Gef. C 58,46 H 7,44 S 17,62%

13. $(CH_3)(C_6H_5)PSCl$ (XIII). Man erhitzt 49 g (0,33 Mol) CH_3PSCl_2 [1] [17] mit 44 g (0,33 Mol) $AlCl_3$ und 105 g (1,35 Mol) C_6H_6 unter Rückfluss bis HCl-Entwicklung aufhört ($1/2$ Std.). Dann wird wie für V verfahren. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 48,1 g (76,8%) XIII, Sdp. 93–94°/0,03 Torr, $n_D^{20} = 1,6175$ (Lit.: Sdp. 91–94°/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,6117$ [20]); chemische Verschiebung – 81,8 ppm. (Lit.: – 81,0 ppm. [14]). IR.-Spektrum: Phenylbanden bei 3060 cm^{-1} (CH) und 1440 cm^{-1} (P– C_6H_5).

C_7H_8ClSP (190,63) Ber. C 44,10 H 4,23% Gef. C 44,21 H 4,26%

2) 4,2 g bräunlichen Rückstand, $n_D^{20} = 1,6442$, wahrscheinlich $(CH_3)(C_6H_5)_2PS$.

14. $C_6H_5PSBr_2$ (XIV) und $(C_6H_5)_2PSBr$ (XV). Man erhitzt 91 g (0,3 Mol) $PSBr_3$ mit 180 g (0,6 Mol) $AlBr_3$ und 23,5 g (0,3 Mol) C_6H_6 auf 85°, bis HBr-Entwicklung aufhört ($1/4$ Std.). Dann wird wie für V verfahren. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 40,1 g (44,5%) XIV, Sdp. 88,5–90°/0,001 Torr, $n_D^{20} = 1,6968$; chemische Verschiebung – 19,8 ppm. IR.-Spektrum: fast identisch mit demjenigen von $C_6H_5PSCl_2$; im Bereich von 800–650 cm^{-1} 2 starke Banden bei 760 und 675 cm^{-1} .

$C_6H_5Br_2SP$ (299,98) Ber. C 24,02 H 1,68% Gef. C 24,21 H 1,94%

2) 5,4 g (6,1%) XV, Sdp. 155–157°/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,6939$; chemische Verschiebung – 64,4 ppm. (daneben waren noch 3 kleine Signale bei – 77,6; – 66,7 und – 20,7 ($C_6H_5PSBr_2$) als Verunreinigung vorhanden). IR.-Spektrum: mit demjenigen von XIV fast identisch, aber im Bereich von 800 bis 650 cm^{-1} zusätzlich eine Bande bei 654 cm^{-1} .

15. $(FC_6H_4)_2PSCl$ (XVI). Man erhitzt 12,7 g (0,075 Mol) $PSCl_3$ mit 53 g (0,4 Mol) $AlCl_3$ und 48 g (0,5 Mol) C_6H_5F 4 Std. zum Rückfluss. Dann wird wie für V verfahren. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 17,2 g (79,5%) XVI, Sdp. 122–127°/0,08 Torr, erstarrt vollständig, Smp. 51–52°. Chemische Verschiebung (unterkühlte Schmelze) – 77,7 ppm. IR.-Spektrum: Banden bei 3060 (CH), 1590, 1497, 1471, 1450, 1400, 1300, 1238 (C–F), 1160, 1125, 1100, 1013, 827 (mit Schulter bei 813; *para*-Subst.), 760 (schwach, möglicherweise eine Spur *ortho*-Substitution), 720, 700, 673 und 650 (P=S) cm^{-1} .

$C_{12}H_8ClF_2SP$ (288,68) Ber. C 49,92 H 2,79% Gef. C 50,53 H 2,94%

2) 2 g (7,6%) Rückstand.

16. $FC_6H_4PSCl_2$ (XVII). Man erhitzt 50,7 g (0,30 Mol) $PSCl_3$ mit 88,6 g (0,66 Mol) $AlCl_3$ und 32 g (0,33 Mol) C_6H_5F $1\frac{3}{4}$ Std. zum Rückfluss. Dann wird wie für V verfahren. Bei der fraktionierten Destillation erhält man:

1) 26,6 g (35,2%) XVII, Sdp. 56–58°/0,04 Torr, $n_D^{20} = 1,5989$; chemische Verschiebung – 73,1 ppm. IR.-Spektrum: fast identisch mit dem von XVI; nur sind die Banden von 850 bis 650 cm^{-1} etwas verschoben und erscheinen bei 830 mit einer Schulter bei 810 (*para*-Substitution), 758 (schwach, möglicherweise eine Spur *ortho*-), 732, 702, 668 und 635 (P=S) cm^{-1} . Die C–F-Bande erscheint bei 1240 cm^{-1} .

$C_6H_4Cl_2FSP$ (229,04) Ber. C 31,46 H 1,76% Gef. C 32,42 H 1,84%

2) 15,1 g (14,2%) XVI, Sdp. 98–120°/0,01 Torr.

3) 12,3 g brauner Rückstand.

17. Phosphorylierungsversuche von Benzol mit $PSCl_3$ in Gegenwart von $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ oder $TiCl_4$. Eine Mischung aus 50,7 g (0,3 Mol) $PSCl_3$, 75 g (0,91 Mol) Benzol und 144,5 g (0,5 Mol) $SbCl_5$ (beim Zugeben von $SbCl_5$ tritt exotherme Reaktion unter Additionsbildung auf [7] [8]) entwickelt bereits bei Zimmertemperatur HCl. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wird das Ge-

misch auf Eis gegossen und 3mal mit C_6H_6 extrahiert. Der Extrakt wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der weisse Rückstand (36 g) besteht aus Hexachlorbenzol (nach Umkristallisieren aus Aceton, Smp. 218–219°; Lit.: Smp. 222,5° [21]).

C_6Cl_6 (284,8) Ber. C 25,30 Cl 74,70% Gef. C 25,74 Cl 74,48%

Es konnte keine organische Phosphorverbindung isoliert werden, ebensowenig wie bei der Verwendung von $ZnCl_2$, $FeCl_3$ oder $TiCl_4$ anstelle von $SbCl_5$.

B) Reaktionen tertiärer Phosphinsulfide

1) $(ClC_6H_4)_3PO$ aus $(ClC_6H_4)_3PS$. Bei Zugabe von 59,5 g (0,5 Mol) $SOCl_2$ zu 10 g (0,025 Mol) $(ClC_6H_4)_3PS$ (VII) wird das Gemisch dunkelrot und erwärmt sich auf 50°. Man kocht 1½ Std. unter Rühren und Rückfluss. Dann werden überschüssiges $SOCl_2$ und gebildetes S_2Cl_2 abdestilliert und der Rückstand aus Aceton/Wasser und dann aus Petroläther (Sdp. 110–120°) umkristallisiert: 8 g (83,5%) $(ClC_6H_4)_3PO$ vom Smp. 172–173° (Lit.: Smp. von *p*- $(ClC_6H_4)_3PO$ 171,5–172° [22]). IR.-Spektrum: Banden bei 1194 cm^{-1} (P=O), 822 und 759 cm^{-1} (*p*- bzw. *o*-Substitution).

$C_{18}H_{12}OCl_3P$ (381,6) Ber. C 56,65 H 3,17% Gef. C 57,33 H 3,31%

2) $(CH_3C_6H_4)_3PO$ und $(HOCC_6H_4)_3PO$ aus $(CH_3C_6H_4)_3PS$. Zu 20,2 g (0,06 Mol) $(CH_3C_6H_4)_3PS$ gelöst in 180 ml Pyridin, werden unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad 95 g $KMnO_4$ portionsweise zugefügt. Nach 7 Std. setzt man 200 ml H_2O zu und erwärmt nochmals 3 Std. Nach Zerstörung des überschüssigen $KMnO_4$ mit CH_3OH wird vom MnO_2 abfiltriert. Das Filtrat wird durch Destillation von CH_3OH befreit und mit 100 ml HCl (1:1) angesäuert. Hierbei scheidet sich eine weisse Substanz aus. Zur Entfernung von carboxylhaltigen Verbindungen wird diese Substanz in Na_2CO_3 -Lösung aufgekocht. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert: 13,5 g (70%) $(CH_3C_6H_4)_3PO$, ½ H_2O , Smp. 141–142° (Lit.: Smp. der *p*-Verb. 145° [4]). IR.-Spektrum: Doppelbande bei 1193 und 1186 cm^{-1} (P=O) und Bande für *p*-Substitution bei 807 cm^{-1} (mit einer Spur *o*- bei 757 cm^{-1}).

$C_{21}H_{21}OP, \frac{1}{2}H_2O$ Ber. C 76,59 H 6,69% Gef. C 76,88 H 6,39%

Beim Ansäuern der Na_2CO_3 -Lösung erhält man ein weisses Pulver (2,5 g), das bei 180–190° schmilzt. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein teilweises Oxydationsprodukt des Tris-*o*-tolyl-phosphinoxids, wie etwa $(HOCC_6H_4)_{3-x}(CH_3C_6H_4)_xPO$.

Zur Darstellung von $(HOCC_6H_4)_3PO$ behandelt man 5,4 g $(CH_3C_6H_4)_3PO$ in Pyridin- H_2O , unter Erwärmen mit 26 g $KMnO_4$ nach MORGAN & HERR [23]. Man erhält 5 g Trisäure-hydrat vom Smp. 240–245° (Lit.: 247° [4]).

$C_{21}H_{15}O_7P, H_2O$ (428,3) Ber. C 58,89 H 4,00% Gef. C 59,34 H 4,02%

Durch 4 Std. Trocknen bei 120°/10⁻¹ Torr erhält man die wasserfreie Säure, Smp. 320–330° (Lit.: 323–330° [23]). IR.-Spektrum: Banden bei 1720 und 1698 cm^{-1} (C=O), 1170 cm^{-1} (P=O), 855 und 761 cm^{-1} (*p*- bzw. *o*-Substitution).

$C_{21}H_{15}O_7P$ (410,3) Ber. C 61,47 H 3,69% Gef. C 61,20 H 4,07%

3) $(m-O_2NC_6H_4)_3PO$ aus $(C_6H_5)_3PS$. 15 g $(C_6H_5)_3PS$ werden mit 60 ml HNO_3 ($d = 1,52$) und 40 ml H_2SO_4 ($d = 1,84$) bei 90–100° 5 Std. gerührt. Dann wird das Gemisch in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser ausgewaschen, mit 500 ml Alkohol aufgekocht, abfiltriert und getrocknet: 14,5 g (69%) $(m-O_2NC_6H_4)_3PO$, Smp. 235° (Lit.: 242° [22]). IR.-Spektrum: Banden bei 1200 cm^{-1} (P=O), 882 und 765 cm^{-1} (*meta*-Substitution), 1528 und 1325 cm^{-1} (NO_2 -Substitution).

4) Versuch der Umsetzung von CH_3CONH_2 mit $(C_6H_5)_3PS$. Nach 5 Std. Kochen unter Rückfluss von 29 g $(C_6H_5)_3PS$ und 5,9 g CH_3CONH_2 in 140 ml Toluol wurden beim Aufarbeiten die Ausgangsprodukte fast quantitativ wiedergewonnen.

5) Darstellung von $C_6H_5N=C=NC_6H_5$. 29,4 g (0,1 Mol) $(C_6H_5)_3PS$ werden mit 31,5 g (0,264 Mol) C_6H_5NCO 6 Std. bei 165° gehalten. Durch Destillation erhält man 20 g (78%) $C_6H_5N=C=NC_6H_5$, Sdp. 330–334° (Lit.: 330–331 [24]°) das nach einiger Zeit erstarrt (trimerisiert). IR.-Spektrum von $C_6H_5N=C=NC_6H_5$: 2 scharfe Banden bei 2140 und 2110 cm^{-1} , entsprechend Literaturangaben [25].

Die katalytische Wirkung des Triphenylphosphinsulfids geht aus folgendem Versuch hervor: 54 g (0,45 Mol) C_6H_5NCO werden mit 1,3 g (0,0043 Mol) $(C_6H_5)_3PS$ 10 Std. zum Rückfluss erhitzt. Das entwickelte Gas zeigt nur das Spektrum von CO_2 . Durch Destillation wurden erhalten:

1. 44,8 g C_6H_5NCO , Sdp. 22–25°/0,008 Torr; 2. 4,5 g (10,2%) $C_6H_5NCNC_6H_5$, Sdp. 117–120°/0,005 Torr (Lit.: 119–121°/0,4 Torr [11]). Aus dem Rückstand wird durch Umkristallisation aus Toluol 0,5 g reines $(C_6H_5)_3PS$, Smp. 157–158°, wiedergewonnen.

6) *Acetylierungsversuch von $(C_6H_5)_3PS$* . Zu einer Mischung aus 7,9 g (0,1 Mol) CH_3COCl und 13,3 g (0,1 Mol) $AlCl_3$ in 50 ml CS_2 wird langsam eine Suspension von 9 g (0,05 Mol) $(C_6H_5)_3PS$ in 100 ml CS_2 getropft. Man erhält eine obere farblose und eine untere gelb-braune Schicht. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wurde mit Eis hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung wurden 8,5 g $(C_6H_5)_3PS$ (identifiziert durch Smp. 158–158,5° und IR.-Spektrum) zurückgewonnen; es hat also keine Reaktion stattgefunden.

SUMMARY

The reaction of benzene, toluene, chlorobenzene, trimethoxybenzene, hexyltoluene, methyl *p*-anisate, thiophene, and furfural with thiophosphorus trihalides, thiophosphonic dichlorides and thiophosphinic chlorides in the presence of FRIEDEL-CRAFTS activators has been studied. The preparation of thiophosphonic dihalides, $RPSX_2$ ($R = C_6H_5, ClC_6H_4, FC_6H_4, CH_3C_6H_4$; $X = Cl, Br$), thiophosphinic halides, $RR'PSCl$ ($R, R' = C_6H_5, ClC_6H_4, FC_6H_4, CH_3C_6H_4, C_6H_{13}C_6H_3CH_3$; $R = C_6H_5, R' = CH_3$; $X = Cl, Br$), as well as of tertiary phosphine sulfides, $RR'R''PS$ ($R, R'R'' = C_6H_5, ClC_6H_4, CH_3C_6H_4, C_6H_{13}C_6H_3CH_3$; $R = CH_3, R'R'' = C_6H_5$, and $R = CH_3, R' = C_2H_5, R'' = C_6H_5$) is described. Some reactions of tertiary phosphine sulfides are also reported.

MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] X. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.*, **47**, 27 (1964).
- [2] A. MICHAELIS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **72**, 1009 (1879); *Liebigs Ann. Chem.* **293**, 193 (1886); **294**, 1 (1896).
- [3] W. D. DYE, JR., *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2595 (1948); B. BUCHNER & L. B. LOCKHART, JR., *ibid.* **73**, 755 (1951) und *Organic Syntheses* **31**, 88 (1951); G. M. KOSOLAPOFF & W. F. HUBER, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2020 (1947).
- [4] A. MICHAELIS, *Liebigs Ann. Chem.* **375**, 43 (1901).
- [5] R. COLLN & G. SCHRADER, DPA 1099535 (1961); G. SCHRADER, DPA 1114489 (1961); E. SCHEGK, H. H. SCHLÖR & G. SCHRADER, Belg. Pat. 568845 und 568698; G. SCHRADER, DBP 1058055 (1959); H. SCHLÖR & G. SCHRADER, DBP 1059456 (1959); G. SCHRADER, DPA 1078125 (1960).
- [6] a) A. E. SENEAR, W. VALIENT & J. WIRTH, *J. org. Chemistry* **25**, 2001 (1960); b) M. P. BROWN & H. B. SILVER, *Chemistry & Ind.* **1967**, 24; c) L. HORNER, P. BECK & V. G. TOSCANO, *Chem. Ber.* **94**, 2122 (1961).
- [7] F. JELLNICK & W. VAN DER LEER, 7th International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm and Uppsala, Sweden, Juni 1962. Abstracts of Papers, Seite 230.
- [8] R. GUT & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **42**, 2156 (1959).
- [9] R. A. BALDWIN, K. A. SMITHEMAN & R. M. WASHBURN, *J. org. Chemistry* **26**, 3547 (1961).
- [10] K. A. POLLART & H. J. HARWOOD, Abstracts of Papers, 136th ACS Meeting, Atlantic City, September 1959, Seite 102-P, und *J. org. Chemistry* **27**, 4444 (1962).
- [11] T. W. CAMPBELL & J. VERBANE, US Pat. 2853473 (1958); T. W. CAMPBELL, J. J. MONAGLE & V. S. FOLDI, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3673 (1962); W. NEUMANN & P. FISCHER, *Angew. Chem.* **74**, 801 (1962).
- [12] J. J. MONAGLE, *J. org. Chemistry* **27**, 3851 (1962); H. ULRICH & A. A. SAYIGH, *Angew. Chem.* **74**, 900 (1962).
- [13] G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1950, Seite 117.
- [14] K. MOEDRITZER, L. MAIER & L. C. D. GROENWEGHE, *Chem. engng. Data* **7**, 307 (1962).
- [15] DMS 3669 2/59; W. KUCHEN & H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **91**, 2871 (1958).
- [16] W. A. HIGGINS, P. W. VOGEL & W. G. CRAIG, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1864 (1955).

- [17] L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry *24*, 1073 (1962).
 [18] Ref. [13], Seite 75.
 [19] N. MÜLLER, P. C. LAUTERBUR & J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. *78*, 3557 (1956); H. FINEGOLD, Ann. New York Acad. Sci. *70*, 875 (1958).
 [20] L. MAIER, Chem. Ber. *94*, 3051 (1961).
 [21] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band V, Syst. Nr. 464, Seite 206.
 [22] Ref. [13], Seite 114.
 [23] P. W. MORGAN & B. C. HERR, J. Amer. chem. Soc. *74*, 4529 (1952).
 [24] Ref. [21], Band XII, Seite 449.
 [25] L. J. BELLAMY, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, John Wiley and Sons, Inc., 2nd edition, New York, 1958.

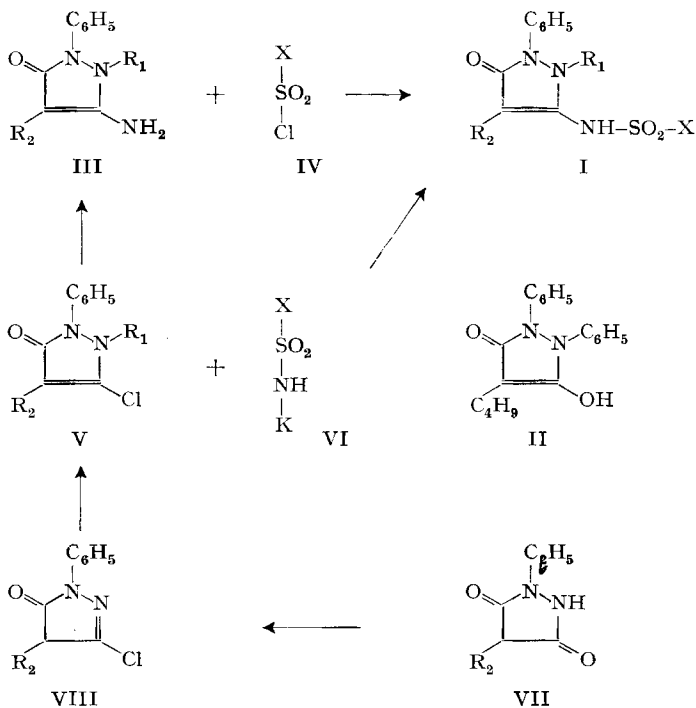
15. 2-Substituierte 1-Phenyl-3-sulfonamido-3-pyrazolin-5-one

Über Pyrazole, 3. Mitteilung [1]¹⁾

von R. Glatthard, M. Kuhn, K. Michel und M. Matter

(19. XI. 63)

Das antiphlogistisch sehr wirksame Phenylbutazon wird von empfindlichen Patienten schlecht vertragen. Wir suchten deshalb nach neuen Verbindungen mit ähnlicher therapeutischer Wirkung aber geringerer Toxizität. In dieser Absicht haben wir die bisher nicht beschriebenen 2-substituierten 1-Phenyl-3-sulfonamido-3-pyrazolin-5-one



¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 144.