

ÜBER DIE REAKTION VON NITROARYLTHIOCYANATEN MIT TRIALKYLPHOSPHITEN—I

K. PILGRAM und F. KORTE

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven, Siegburg

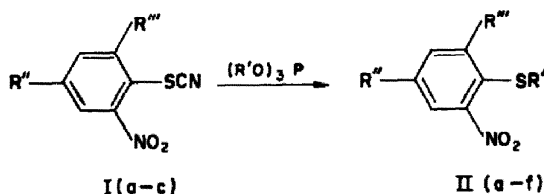
(Received 24 October 1963)

Zusammenfassung—Alkylnitroarylsulfide und O,O-Dialkyl-S-nitroarylthiophosphorsäureester entstehen in exothermer Reaktion aus Nitroarylthiocyanaten und Trialkylphosphiten. Das Verhältnis von gebildetem Thioäther zu Thiophosphat wird überwiegend durch die Stellung der NO₂-Gruppe zur SCN-Gruppe im aromatischen Kern und durch den Eintritt weiterer Substituenten in den aromatischen Ring bestimmt. 2,4-Dinitrophenylrhodanid reagiert mit Trimethylphosphit unter Bildung von 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylsulfid. Ein Mechanismus für die Bildung von Sulfid wird vorgeschlagen und diskutiert.

FÜR die Reaktion einiger aliphatischer¹ und aromatischer² Thiocyanate mit Trialkylphosphiten, welche kürzlich untersucht worden ist und zur Bildung von Thiophosphorsäureestern und Alkylnitrilen führt, postulieren die Autoren einen Mechanismus im Sinne einer typischen Michaelis-Arbuzov Reaktion:



Einen unerwarteten Verlauf nehmen die Reaktionen jedoch, wenn Nitroarylthiocyanate mit Trialkylphosphiten umgesetzt werden. Die zu erwartende Bildung von S-Nitroarylthiophosphorsäureestern unterbleibt in den meisten der untersuchten Fälle fast völlig, es entstehen bevorzugt Alkylnitroarylsulfide. Bei den stark exothermischen Reaktionen wird gleichzeitig ein Gemisch von Alkylnitril und -isonitril gebildet. Die *o*-Nitrophenylrhodanide I (b, c) reagieren beispielsweise wenig oberhalb Raumtemperatur mit Trimethylphosphit, die Mischungen von I (a-c) mit Triäthylphosphit und Tripropylphosphiten müssen auf etwa 100° erwärmt werden bevor in exothermischer Reaktion Thioätherbildung einsetzt.



a: R' = Cl, R'' = H
 b: R' = H, R'' = Cl
 c: R' = H, R'' = CH₃

a: R' = CH₃
 b: R' = C₂H₅
 c: R' = *i*-C₃H₇
 d: R' = *n*-C₃H₇
 e: R' = CH₃
 f: R' = CH₃

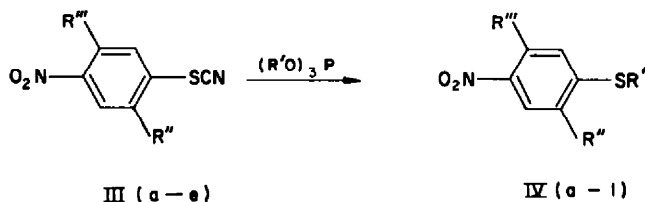
R' = Cl, R'' = H
 R' = Cl, R'' = H
 R' = Cl, R'' = H
 R' = Cl, R'' = H
 R' = H, R'' = Cl
 R' = H, R'' = CH₃

¹ J. Michalski und J. Wiczorkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Cl III*, 4279 (1956), *Chem. Abstr.* 51, 4266 (1957).

² W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* 26, 1460 (1961).

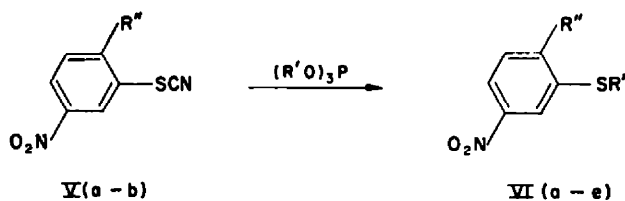
Die Bildung von O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-2-nitrophenyl)-thiophosphat bei der Umsetzung von Trimethylphosphit mit 4-Chlor-2-nitrophenylthiocyanat (I a) neben dem Sulfid IIa als Hauptprodukt wurde durch Aufnahme und Vergleich von Dünnschichtchromatogrammen nachgewiesen.

Die Ausbeuten an Alkyl-*p*-nitrophenylsulfiden (IV) beim Umsatz von *p*-Nitrophenylthiocyanaten (III) mit Trialkylphosphiten liegen zwischen 40 und 75%. Auch hier verlaufen die Reaktionen stürmisch, so dass bei Ansätzen grösser als 0.1 molar die Verwendung eines inerten Lösungsmittels zu empfehlen ist.



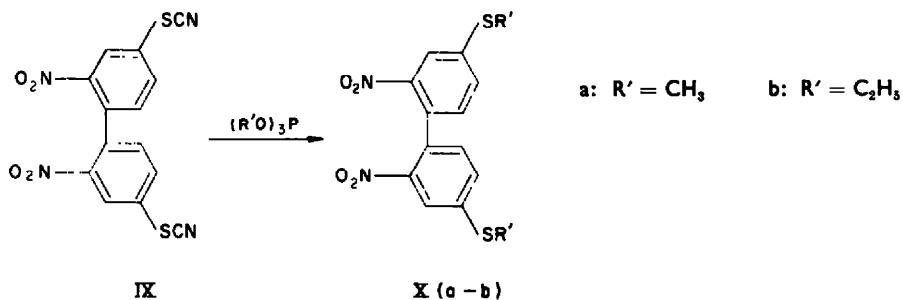
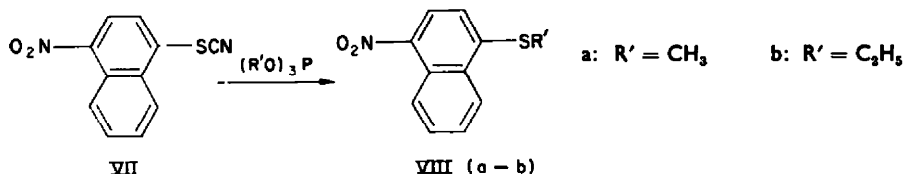
a: R' = H, R'' = H	a: R' = n-C ₈ H ₁₇ , R'' = H, R''' = H
b: R' = Cl, R'' = H	b: R' = n-C ₁₂ H ₂₅ , R'' = H, R''' = H
c: R' = CH ₃ , R'' = H	c: R' = CH ₃ , R'' = Cl, R''' = H
d: R' = CH ₃ , R'' = Cl	d: R' = C ₂ H ₅ , R'' = Cl, R''' = H
e: R' = OCH ₃ , R'' = H	e: R' = C ₂ H ₅ , R'' = CH ₃ , R''' = H
	f: R' = CH ₃ , R'' = CH ₃ , R''' = Cl
	g: R' = C ₂ H ₅ , R'' = CH ₃ , R''' = Cl
	h: R' = i-C ₃ H ₇ , R'' = CH ₃ , R''' = Cl
	i: R' = n-C ₃ H ₇ , R'' = CH ₃ , R''' = Cl
	k: R' = n-C ₄ H ₉ , R'' = CH ₃ , R''' = Cl
	l: R' = i-C ₃ H ₇ , R'' = OCH ₃ , R''' = H

m-Nitrophenylthiocyanate (V) liefern beim Umsatz mit Trialkylphosphiten die Alkyl-*m*-nitrophenylsulfide (VI). Die Reaktionen verlaufen stürmisch und oftmals unterhalb Raumtemperatur, so dass nach Reaktionsbeginn gekühlt werden muss, um einen gemässigten Reaktionsablauf zu gewährleisten.

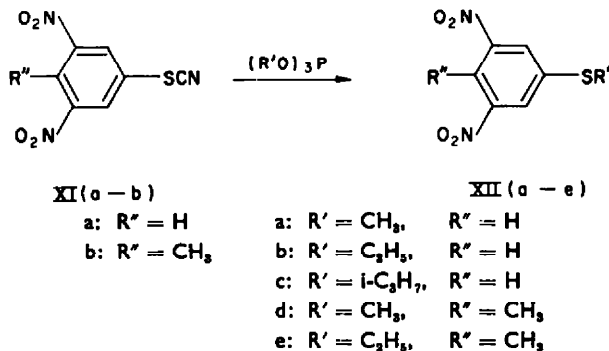


a: R' = H	a: R' = CH ₃ , R'' = H
b: R' = CH ₃	b: R' = C ₂ H ₅ , R'' = H
	c: R' = i-C ₃ H ₇ , R'' = H
	d: R' = CH ₃ , R'' = CH ₃
	e: R' = C ₂ H ₅ , R'' = CH ₃

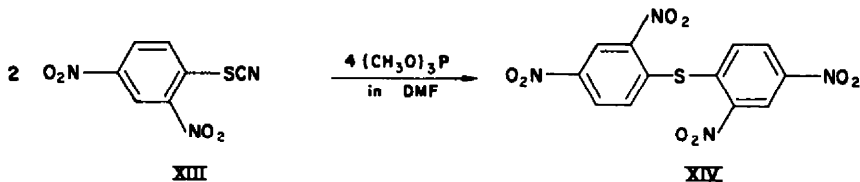
Auch mehrkernige Nitroarylthiocyanate (VII) und -bis(thiocyanate) (IX) setzen sich mit Trialkylphosphiten bei mässigem Erwärmen unter Bildung der entsprechenden Thioäther VIII und X um.



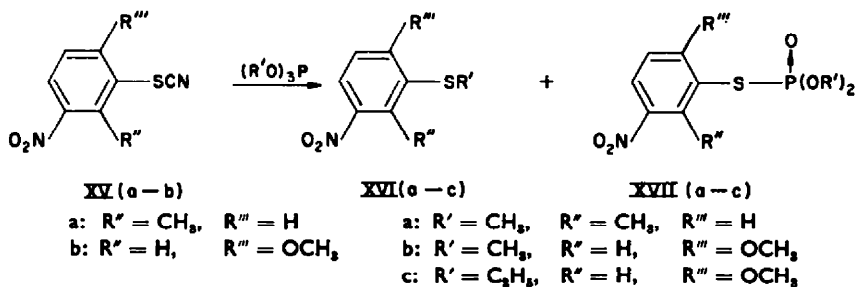
Erwartungsgemäß liefern die Umsetzungen der Dinitrophenylthiocyanate XI mit Trialkylphosphiten Alkyldinitrophenylsulfide (XII) in 50–75% Ausbeute.



Die bislang einzige Ausnahme stellt 2,4-Dinitrophenylthiocyanat (XIII) dar. Die Lösung von XIII in Dimethylformamid reagiert bei 50° mit überschüssigem Trimethylphosphit unter Bildung von 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylsulfid (XIV) in 66% Ausbeute. Eine Erklärung für diese scheinbare Ausnahme haben wir zur Zeit nicht.



Bei Umsetzungen der *m*-Nitrophenylthiocyanate XV mit Trialkylphosphiten konnten wir neben Alkyl-*m*-nitrophenylsulfiden (XVI) auch die S-Nitrophenylthiophosphorsäureester XVII in wechselndem molaren Verhältnis zueinander isolieren (Tabelle).



Fraktionierte Kristallisation der methanolischen Lösungen von XVI und XVII wurde hierzu mit Erfolg zur Trennung herangezogen.

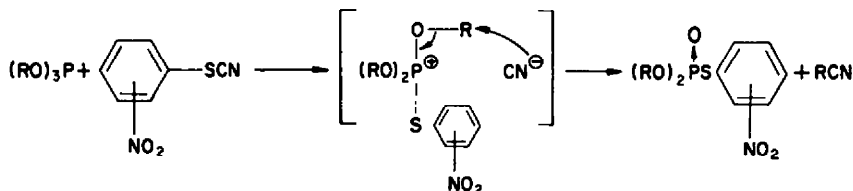
Tabelle:

Mol. Verh.	a	b	c
XVI	1	1	1
XVII	0.35	4.2	1

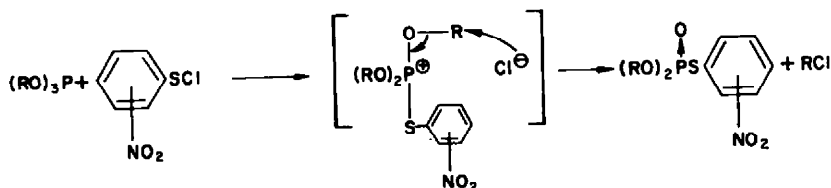
Die analytischen, spektroskopischen und chromatographischen Daten der aus Nitroarylthiocyanaten und Trialkylphosphiten gebildeten Alkylnitroarylsulfide und S-Nitroarylthiophosphate stimmten in allen Einzelheiten mit den Messwerten von Alkylnitroarylsulfiden und S-Nitroarylthiophosphaten überein, welche nach verschiedenen Methoden hergestellt wurden (siehe experimentellen Teil).

Zum Reaktionsmechanismus

Der erste Schritt auf dem Wege zur Thiophosphatbildung ist wohl, analog zur Arbuzov-Reaktion, ein nukleophiler Angriff von Trialkylphosphit auf das S-Atom der SCN-Gruppe unter gleichzeitiger Ausbildung eines Phosphonium-Zwischenproduktes, welches sich durch Abspaltung von Alkylnitril zum Thiophosphat stabilisiert.



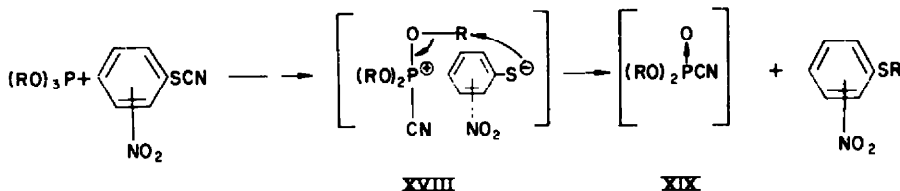
In diesem Falle verhalten sich Nitroarylthiocyanate wie die entsprechenden Sulfonylchloride,³ welche bei Umsetzungen mit Trialkylphosphiten ausschliesslich Thiophosphorsäureester liefern (siehe experimentellen Teil):



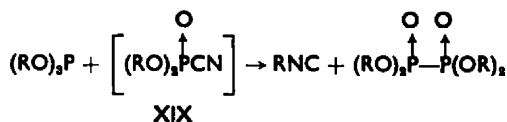
Die Bildung von Alkylnitroarylsulfiden wird andererseits verständlich, wenn man berücksichtigt, dass aufgrund des Einflusses, welchen eine NO_2 -Gruppe im aromatischen Ring ausübt (bessere Möglichkeit zur Stabilisierung einer negativen Ladung

³ C. D. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 181 (1955).

durch Resonanz), die Kompensation der partiellen positiven Ladung des C-Atoms der CN-Gruppe durch Elektronen des Schwefels weitgehend unterbleibt, so dass das nukleophile Agens nunmehr am C-Atom der CN-Gruppe angreift. Das Zwischenprodukt XVIII stabilisiert sich dann unter Abspaltung von Alkylthioarylsulfid und der Mechanismus ist damit völlig analog dem einer Arbuszov-Reaktion:



Das Cyanophosphat XIX wurde nicht isoliert. Es ist wahrscheinlich, dass es unter den Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur) wenigstens teilweise eine Folgereaktion mit im Überschuss vorhandenem Trialkylphosphit eingeht, wodurch die Bildung von Alkylisonitril hinlänglich gut verständlich wird:



Ist die Annahme richtig, dass Thioätherbildung durch Angriff des Phosphites am C-Atom der CN-Gruppe eingeleitet wird, Thiophosphatbildung hingegen durch Angriff von Phosphit auf das S-Atom der SCN-Gruppe erfolgt, dann hätte man es mit zwei voneinander unabhängigen, gleichzeitig ablaufenden Reaktionen zu tun und das Verhältnis von gebildetem Sulfid zu Thiophosphat müsste sich durch Wahl entsprechender Substituenten (verschieden von NO_2) im aromatischen Kern sowie durch deren Stellung zur SCN-Gruppe im Ring beeinflussen lassen.

Über diesen Punkt und die Frage inwieweit sterische Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsablauf beeinflussen, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion aromatischer Thiocyanate mit Trialkylphosphiten und deren Anwendungsbereich werden gegenwärtig untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Ausgangsmaterialien. Trialkylphosphite wurden nach der Methode von Milobedzki-Sachnowski⁴ hergestellt. Nitroarylthiocyanate wurden nach der Methode von Gattermann-Hausknecht⁵ durch Diazotieren der entsprechenden Aminverbindungen und anschließende Umsetzung der Diazoniumsalzlösungen mit KSCN/CuSCN bei -5° bis 0° hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. In der Literatur bisher nicht beschriebene Nitroarylthiocyanate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Darstellung von Alkylnitroarylsulfiden

Allgemeine Vorschrift. In einem 50 ml Rundkolben, welcher mit Rückflusskühler, Thermometer, Tropftrichter und Rührer (Magnetrührer) versehen ist, werden 0.1 Mol Nitroarylthiocyanat eingewogen. Unter Rühren lässt man bei Raumtemperatur 0.1–0.2 Mol Trialkylphosphit zufließen. Bei Verwendung von Trimethylphosphit ist ein Überschuss unerlässlich, um vollständige Umsetzung

⁴ T. Milobedzki und A. Sachnowski, *Chemik Polski* 15, 34; C. (1918) I. 911

⁵ L. Gattermann und W. Hausknecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, 738 (1890).

TABELLE 1. NITROARYLTHIOCYANATE

Thiocyanat Lfde. Bez.	Summenformel (Mol. -Gew.)	Ausb. %	Schmp. °C	N-Analyse		S-Analyse	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I b	$C_7H_5ClN_2O_2S$ (214.6)	17.0	50-51.5	13.05	13.69	14.93	14.98
I c	$C_8H_6N_2O_2S$ (194.2)	62.5	48-49	14.42	14.66	16.48	16.78
III d	$C_8H_5ClN_2O_2S$ (228.7)	50.0	64	12.25	11.57	14.00	14.51
III e	$C_8H_6N_2O_2S$ (210.2)	26.4	117-8	13.31	12.86	15.23	14.94
VII	$C_{11}H_8N_2O_2S$ (230.3)	71.0	129.30	12.18	11.65	13.91	14.15
IX	$C_{14}H_8N_4O_4S_2$ (358.4)	19.0	131-2	15.63	15.20	17.89	17.84
XIa	$C_7H_5N_2O_2S$ (225.2)	38.0	102	18.65	18.43	14.22	14.31
XI b	$C_8H_6N_2O_2S$ (239.2)	41.2	95	—	—	13.39	13.94
XV a	$C_8H_6N_2O_2S$ (194.2)	50.0	58.5-59	14.42	14.19	16.48	16.58
XV b	$C_8H_6N_2O_2S$ (210.2)	72.0	100	13.32	13.08	15.23	15.16

zu gewährleisten, denn bei erhöhter Temperatur ($>100^\circ$) ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit von Trimethylphosphit zu Dimethylmethylphosphonat beträchtlich gross. Der Überschuss an Trialkylphosphit dient gleichzeitig als Lösungsmittel. Im Ölbad wird allmählich erwärmt bis Reaktion einzusetzen beginnt, erkenntlich an der Farbänderung der Lösung nach braun-schwarz, am plötzlichen Temperaturanstieg und am Auftreten des charakteristischen Isonitrilgeruchs. Sobald Temperaturanstieg erfolgt, wird das Ölbad entfernt. Nach dem Erkalten wird entweder i.Vak. über eine 10 cm Vakuummantelkolonne fraktioniert destilliert oder das Reaktionsgemisch mit 20 bis 50 ml Alkohol verdünnt und der Thioäther durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht. Die erste Methode dient zur Reinigung flüssiger Alkylnitroarylsulfide, die zweite Methode für kristallisierbare Thioäther (Tabelle 2). Durch Oxydation mit Peressigsäure in Eisessig werden die Thioäther in bekannter Weise in Sulfone übergeführt (Tabelle 2).

2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylsulfid (XIV)

12.25 g XIII werden in 20 ml Dimethylformamid gelöst und die Lösung anschliessend auf $40-50^\circ$ erwärmt. Darauf lässt man unter Rühren allmählich 12.4 g Trimethylphosphit zutropfen. Hierbei färbt sich die anfangs gelbe Lösung tiefrot und die Temperatur steigt auf 125° an. Plötzlich tritt Farbänderung nach grün ein und allmählich schlägt die Farbe nach braun und später nach schwarz um. Nach Entfernen von DMF i. Vak. wird der Rückstand in 400 ml Methanol aufgenommen und auf -70° gekühlt. Das Kristallisat wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 6.4 g (66.7%), Schmp.

190–1° (Eisessig). (Lit.⁶) Schmp. 193°. ($C_{13}H_6N_2O_6S$ (366·3); Ber: N, 15·30; S, 8·74; Gef: N, 15·50; S, 9·43%). Sulfon: Schmp. 239° (Lit.⁷) Schmp. 240–1°).

2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitrodiphenylsulfid

In die alkoholische Suspension von XV a wird bei Raumtemperatur gasförmiges Ammoniak eingeleitet.⁸ Dabei tritt allmählich Auflösung des Rhodanids ein und die Lösung erwärmt sich. Nach kurzer Zeit beginnt das Disulfid kristallin auszuscheiden und wird abfiltriert, sobald die Abscheidung vollständig ist (1/2 bis 1 Stde.). Ausbeute 78·5%. Schmp. 121° (Eisessig). $C_{14}H_{12}N_2O_4S_2$ (336·4); Ber: C, 50·0; H, 3·57; N, 8·33; S, 19·05; Gef: C, 50·0; H, 3·90; N, 8·20; S, 19·20%).

2-Methyl-3-nitrophenyl-methylsulfid (XVIa) und O,O-Dimethyl-S-(2-methyl-3-nitrophenyl)-thiophosphorsäureester (XVIIa)

(a) 19·4 g XV a und 12·4 g Trimethylphosphit reagieren bei 80°, die Temperatur steigt dabei auf 140° an. Nach Verdünnen mit 30 ml Methanol wird mit A-Kohle aufgeköcht, filtriert und auf –70° abgekühlt. Nach 3 Stdn. wird auf einer Kältenutsche abgesaugt. Der gelbe Kristallbrei verflüssigt sich bei Raumtemperatur. Ausb. 20 g einer Mischung von XVI a und XVII a. Gef. P 3·9%. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation erhält man reines XVI a, Ausb. 9·3 g, Schmp. 54–55·5°. ($C_8H_9NO_2S$ (183·2); Ber: C, 52·5; H, 4·92; N, 7·65; S, 17·50; Gef: C, 51·10; H, 4·90; N, 7·59; S, 17·32%). Sulfon: Schmp. 112°. ($C_8H_9NO_4S$ (215·2); Ber: S, 14·90; Gef: S, 15·60%). Durch Einengen der Mutterlauge wird weiteres XVI a isoliert. Aus der eingeengten Mutterlauge kristallisiert beim Verdunsten nach Tagen XVII a in groben farblosen Kristallen aus, Schmp. 56–57°, UV-Absorption (CH_3OH): λ_{max} : 200 m μ , $\log \epsilon = 4·41$. ($C_8H_9NO_2PS$ (277·2); Ber: C, 39·0; H, 4·33; N, 5·05; S, 11·53; P, 11·18; Gef: C, 39·9; H, 4·21; N, 4·90; S, 11·36; P, 11·26%).

(b) 2 g 2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitrodiphenylsulfid reagieren mit 10 g Trimethylphosphit bei Raumtemperatur, wobei Temperaturanstieg auf 60° erfolgt. Nach kurzem Erhitzen bis zum Sieden wird mit 10 ml Methanol verdünnt und auf –70° abgekühlt. Nach mehreren Stdn. ist die Kristallisation vollständig. Nach Absaugen auf einer Kältenutsche verflüssigt sich der gelbe Kristallbrei bei Raumtemperatur. Ausb. 2·7 g. Für die äquimolare Mischung aus XVI a und XVIII a berechnet sich der P-Gehalt zu 7·75%, gef: P, 6·80%.

(c) 5·5 g 2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitrodiphenylsulfid werden in 50 ml Chloroform suspendiert und bis zur Auflösung Chloreingeleitet. Nach Abziehen des Chloroforms wird in wenig Äther aufgenommen und mit Trimethylphosphit (10 g) versetzt. Nach Abziehen des Äthers i.Vak. wird das Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3·8 g (42%) XVIIa Schmp. 56–57°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus (a) isolierten XVII a ist 56–57°.

2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrodiphenylsulfid

Durch Einleiten von NH_3 in die alkoholische Suspension von XV b tritt Auflösung unter Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Disulfid kristallin auszuscheiden und wird nach 1 Stde. abgesaugt. Ausb. 88%, Schmp. 201° (Eisessig). ($C_{14}H_{12}N_2O_6S_2$ (368·4); Ber: N, 7·62; S, 17·40; Gef: N, 7·40; S, 17·60%).

2-Methoxy-5-nitrophenylmethylsulfid (XVI b) und O,O-Dimethyl-S-(2-methoxy-5-nitrophenyl)-thiophosphorsäureester (XVII b)

(a) 4·2 g XV b und 6·2 g Trimethylphosphit reagieren bei 60°, wobei die Temperatur bis auf 80° ansteigt. Nach kurzem Sieden der Lösung wird mit 10 ml Methanol verdünnt und auf –70° abgekühlt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 3·6 g, Schmp. 79·5–80°, P-Gehalt 9·10%. Durch fraktioniertes Kristallisieren werden aus methanolischer Lösung 0·6 g XVI b isoliert, Schmp. 132°. ($C_8H_9NO_4S$ (199·2); Ber: C, 48·2; H, 4·52; N, 7·03; S, 16·10; Gef: C, 47·6; H, 4·60; N, 7·30; S, 16·5%). Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Eindunsten allmählich XVII b in groben farblosen Kristallen, Schmp. 92°. UV-Absorption (CH_3OH): λ_{max} : 200 m μ , $\log \epsilon = 4·19$; λ_{max} : 233 m μ , $\log \epsilon = 3·98$; λ_{max} : 297 m μ , $\log \epsilon = 3·97$. ($C_8H_9NO_4PS$ (293·2); Ber: C, 36·85; H, 4·09; N, 4·78; P, 10·60; Gef: C, 37·30; H, 4·20; N, 4·80 P, 10·60%).

⁶ F. Challenger und A. D. Collins, *J. Chem. Soc.* **125**, 1380 (1924).

⁷ F. Beilstein und A. Kurbatow, *Liebigs Ann. Chem.* **197**, 78 (1879).

⁸ K. Brand und H. W. Leyerzapf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 284 (1937).

TABELLE 2

Alkylnitroarylsulfide						Alkylnitroarylsulfone			
Ausgangsprodukte, Thiocyanat (R'O) ₂ P Lfd. Bez.	Reaktions- produkt Lfd. Bez.	Reaktions- temp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausbeute %	Schmp. °C Sdp./Torr	Analyse N Ber. S Ber. N Gef. S Gef.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °C	Analyse S Ber. S Gef.
I a	CH ₃	80	C ₇ H ₇ ClNO ₂ S ⁹ (203·7)	53·2	129	6·87 15·72 6·80 15·71	C ₇ H ₇ ClNO ₂ S ¹⁰ (235·7)	153	13·58 13·30
I a	C ₂ H ₅	110	C ₈ H ₉ ClNO ₂ S ¹¹ (217·7)	41·4	95	6·45 14·73 6·57 14·79	C ₈ H ₉ ClNO ₂ S (249·7)	124	12·82 13·00
I a	i-C ₃ H ₇	100	C ₉ H ₁₁ ClNO ₂ S (231·7)	19·5	64·5	6·05 13·82 5·83 13·83	C ₉ H ₁₁ ClNO ₂ S (263·7)	118–20	12·14 12·20
I a	n-C ₃ H ₇	100	C ₉ H ₁₁ ClNO ₂ S (231·7)	40·5	65	6·05 13·82 6·18 13·82	C ₉ H ₁₁ ClNO ₂ S (263·7)	74–5	12·14 12·20
I b	CH ₃	40	C ₇ H ₇ ClNO ₂ S (203·7)	53·4	33–4	6·87 15·72 6·95 16·31	C ₇ H ₇ ClNO ₂ S (235·7)	122–3	13·58 13·72
I c	CH ₃	20	C ₈ H ₉ NO ₂ S (183·2)	91·5	15–6 99/0·015	7·65 17·50 7·64 16·92	C ₈ H ₉ NO ₂ S (215·2)	136·5	14·88 15·47
V a	CH ₃	25	C ₇ H ₇ NO ₂ S ⁸ (169·2)	89·5	90/0·014	8·28 18·93 8·36 19·20	C ₇ H ₇ NO ₂ S ¹² (201·2)	146	15·92 15·95
V a	C ₂ H ₅	40	C ₈ H ₉ NO ₂ S (183·2)	79·0	95/0·01	7·65 17·50 7·54 17·50	C ₈ H ₉ NO ₂ S (215·2)	97–8	14·88 15·09
V a	i-C ₃ H ₇	25	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S (197·3)	70·5	87/0·025	7·10 16·23 7·37 16·44	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S (229·3)	106–7	13·95 14·17

V b	CH ₃	VI d	25	C ₆ H ₅ NO ₂ S (183·2)	95·1	80-1	7·65 7·56	17·50 17·42	C ₆ H ₅ NO ₂ S (215·2)	148	14·88 14·27
V b	C ₂ H ₅	VI e	40	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S (197·3)	59	42	7·10 7·17	16·23 16·05	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S (229·3)	127	13·95 13·53
III a	n-C ₄ H ₉	IV a	120	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ¹⁰ (267·4)	23·5	23-30	5·24 5·26	11·98 11·73	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S (299·4)	44	13·95 13·53
III a	n-C ₁₀ H ₂₁	IV b	150	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S (323·5)	57·5	47	4·34 4·34	9·91 9·82	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S (355·5)	60	9·02 9·10
III b	CH ₃	IV c	20	C ₇ H ₁₃ CINO ₂ S (203·7)	96·6	92	6·87 6·74	15·72 15·02	C ₇ H ₁₃ CINO ₂ S (235·7)	146-7	13·58 13·50
III b	C ₂ H ₅	IV d	70	C ₈ H ₁₅ CINO ₂ S (217·7)	69·2	96	6·45 6·38	14·73 14·53	C ₈ H ₁₅ CINO ₂ S (249·7)	120-1	12·82 12·66
III c	C ₂ H ₅	IV e	50	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ¹¹ (197·3)	68·1	72	7·10 7·16	16·23 16·20	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S (229·3)	124·5	13·95 13·46
III d	CH ₃	IV f	30	C ₈ H ₁₃ CINO ₂ S (217·7)	48·8	86-7	6·45 6·48	14·73 14·78	C ₈ H ₁₃ CINO ₂ S (249·7)	127	12·82 12·78
III d	C ₂ H ₅	IV g	30	C ₉ H ₁₇ CINO ₂ S (231·7)	65·0	92	6·05 5·91	13·82 13·82	C ₉ H ₁₇ CINO ₂ S (263·7)	86-7	12·14 12·18
III d	i-C ₄ H ₉	IV h	20	C ₁₀ H ₁₉ CINO ₂ S (245·7)	60·0	44	5·71 5·69	13·05 13·13	C ₁₀ H ₁₉ CINO ₂ S (277·7)		11·55 11·60

⁹ J. J. Blankens, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* 20, 399-425 (1901).

¹⁰ Th. Zincke und J. Baeumer, *Liebigs Ann. Chem.* 416, 86-112 (1918).

¹¹ R. Specklin und J. Meybeck, *Compt. rend.* 231, 2208 (195).

¹² R. F. Twist und S. Smiles, *J. Chem. Soc.* 127, 1249 (1925).

¹³ H. Burton und W. A. Davy, *J. Chem. Soc.* 52 (1947).

¹⁴ P. Pfeiffer und H. Jäger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75, 1888 (1942).

TABELLE 2 (forts.)

Alkylnitroarylsulfide						Alkylnitroarylsulfone			
Ausgangsprodukte, Thiocyanat Lfde. Bez.	Reaktions- produkt Lfde. Bez.	Reaktions- temp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausbeute %	Schmp. °C Sdp./Torr.	Analyse N Ber. S Ber. N Gef. S Gef.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °C	Analyse S Ber. S Gef.
III d	n-C ₄ H ₇	IV i	50	C ₁₀ H ₁₅ ClNO ₂ S (245.7)	68.1	78	5.71 13.05 5.76 13.95	98	11.55 11.80
III d	n-C ₄ H ₉	IV k	50	C ₁₁ H ₁₇ ClNO ₂ S (259.7)	39.6	45	5.39 14.32 5.38 14.14	104.5	
III e	i-C ₃ H ₇	IV l	80	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ S (227.3)	38.5	68	6.16 14.10 6.08 14.14		
VII	CH ₃	VIII a	20	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S (219.3)	41.1	83	6.39 14.61 5.91 15.00	144-5	12.75 12.80
VII	C ₂ H ₅	VIII b	20	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ S (233.3)	55.8	56	6.01 13.72 6.17 14.30	108	12.08 12.60
IX	CH ₃	X a	120	C ₁₄ H ₁₉ N ₂ O ₂ S ₂ (336.4)	36.0	138-9	8.33 19.05 8.22 19.72		
IX	C ₄ H ₉	X b	120	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₂ S ₂ (364.4)	35.7	129	7.68 7.90	199	14.94 15.40
XI a	CH ₃	XII a	20	C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ S (214.2)	52.5	121.5	13.09 14.95 13.27 15.12	240	13.00 12.80
XI a	C ₂ H ₅	XII b	20	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ S (228.2)	46.0	82.3	12.26 14.02 12.02 14.10		
XI a	i-C ₃ H ₇	XII c	15	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (242.2)	52.3	85.5	11.56 13.22 11.53 13.65	150	11.68 11.60
XI b	CH ₃	XII d	20	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ S (228.2)	74.6	106	12.26 14.02 12.85 14.30	231.5	12.31 12.80
XI b	C ₂ H ₅	XII e	20	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (242.2)	53.6	59.5	11.56 13.22 10.71 13.57	147	11.68 11.80

(b) 2 g 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrophenyldisulfid werden mit 10 g Trimethylphosphit wenige Min. bis zum Sieden erhitzt, darauf der Überschuss an Trimethylphosphit i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.2 g, Schmp. 78–79°. Für die äquimolare Mischung aus XVI b und XVII b berechnet sich der P-Gehalt zu 6.30%, gef: P, 6.00%.

(c) In eine Suspension von 4 g 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrodiphenyldisulfid in Chloroform wird solange Chlor eingeleitet bis Auflösung erfolgt ist. Nach Abziehen vom Chloroform i. Vak. wird mit wenig Äther aufgenommen und mit 8 g Trimethylphosphit versetzt. Nach Entfernen des Äthers wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (56.5% XVII b), farb lose Kristalle, Schmp. 92°. Mischschmelzpunkt mit dem nach (a) erhaltenen XVII b ist 92°. ($C_9H_{12}NO_6PS(293.2)$; Ber: C, 36.85; H, 4.09; N, 4.78; S, 10.92; P, 10.60; Gef: C, 37.12; H, 4.26; N, 4.79; S, 11.53; P, 10.90%).

2-Methoxy-5-nitrophenyläthylsulfid (XVI c) und O,O-Diäthyl-S-(2-methoxy-5-nitrophenyl)-thiophosphorsäureester (XVII c)

(a) 4.2 g XV b und 8.3 g Triäthylphosphit setzen sich bei 90° um. Nach Erkalten, Verdünnen mit 10 ml Methanol, Abkühlen auf –70° und Absaugen erhält man eine molare Mischung aus XVI c und XVII c, Ausb. 4.2 g, Schmp. 46–48°. Für die molare Mischung berechnet sich der (P-Gehalt zu 5.80%, Gef: P, 5.70%). Durch fraktioniertes Kristallisieren aus Methanol erhält man XVI c, Ausb. 1.52 g, Schmp. 70°. ($C_9H_{11}NO_5S(213.2)$; Ber: N, 6.57; S, 15.02; Gef: N, 6.26; S, 14.70%).

Durch Einengen der Mutterlaugen, zuletzt beim Eindunsten im offenen Becherglas bei Raumtemperatur, scheidet sich XVII c in Form farbloser Kristalle aus. Schmp. 74–75°. UV-Absorption (CH_3OH): λ_{max} : 200 m μ , log $\epsilon = 4.30$; λ_{max} : 211 m μ , log $\epsilon = 4.20$; λ_{max} : 298 m μ , log $\epsilon = 4.03$. ($C_{11}H_{16}NO_5PS(321.3)$; Ber: N, 4.36; S, 9.97; P, 9.66; Gef: N, 4.03; S, 9.90; P, 9.30%).

(b) 2 g 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrodiphenyldisulfid und 10 g Triäthylphosphit reagieren bei 80°. Nach kurzzeitigem Erhitzen bis zum Sieden wird mit 15 ml Methanol verdünnt, auf –70° abgekühlt, der entstandene Kristallbrei abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (75.2%), Schmp. 46–48°, bestehend aus einer äquimolaren Mischung von XVI c XVII c. (Ber: P 5.80, Gef. P, 5.60%).

(c) 4 g 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrodiphenyldisulfid werden in Chloroform suspendiert und solange Chlor eingeleitet, bis Auflösung erfolgt ist. Nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. wird in Äther aufgenommen und mit 8 g Triäthylphosphit versetzt. Nach 10 Min. wird der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (47.2%) XVII c, Schmp. 77°, farblose Kristalle. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus (a) erhaltenen XVII c ist 76.5°. ($C_{11}H_{16}NO_5PS(321.3)$; Ber: N, 4.36; P, 9.66; Gef: N, 4.87; P, 9.90%).