



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 07 F

9/42

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

616 941

⑫① Gesuchsnummer: 16378/75

⑫② Anmeldungsdatum: 17.12.1975

⑫③ Priorität(en): 20.12.1974 US 534942

⑫④ Patent erteilt: 30.04.1980

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1980

⑦③ Inhaber:
Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)

⑦② Erfinder:
Eugene Henry Uhing, Pleasantville/NY (US)
Arthur Dock Fon Toy, Stamford/CT (US)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler, Meier & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Alkyl- oder Arylthio-phosphonsäuredihalogeniden.

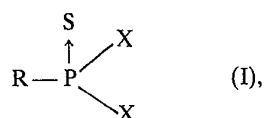
⑤⑦ Alkyl- oder Arylthiophosphonsäurehalogenide der Formel I, in der die einzelnen Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, werden durch Umsetzung eines oder mehrerer Phosphorsulfide und einer Verbindung der Formel RX mit einem dreiwertigen Phosphorhalogenid der Formel PX_3 oder mit einem fünfwertigen Thiophosphorylhalogenid der Formel $P(S)X_3$ oder mit einem Gemisch der beiden letztgenannten Verbindungen hergestellt. Die Umsetzung erfolgt bei 175° bis 400°C und bei mindestens autogen entstandenem Druck.

Die Verbindungen der Formel I können in Insektiziden, Fungiziden oder pharmazeutischen Präparaten eingesetzt werden. Sie können auch als Zwischenprodukte verwendet werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- oder Arylthiophosphonsäuredihalogeniden der Formel I



worin R einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere Arylreste mit je einem oder zwei kondensierten Ringen substituiert sein kann, oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit bis zu drei kondensierten Ringen, oder Biphenyl bedeutet, wobei die Reste Cycloalkyl, Aryl und Biphenyl gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, und die beiden X unabhängig voneinander Chlor oder Brom bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man unter mindestens einem autogen entstandenen Druck bei einer Temperatur von 175° bis 400°C ein oder mehrere Phosphorsulfide und eine Verbindung der Formel II



mit einem dreiwertigen Phosphortrihalogenid der Formel III



oder mit einem fünfwertigen Thiophosphorylhalogenid der Formel IV



oder Gemischen der Verbindungen (III) und (IV), umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie den Methylrest, Äthylrest, n-Propylrest und Isopropylrest, n-Butylrest, Isobutylrest, tert.-Butylrest, Pentylrest, Hexylrest, Haptylrest, Octylrest, Nonylrest, Decylrest, Dodecylrest, Tetradecylrest, Hexadecylrest, Octadecylrest und Eicosylrest, bedeutet.

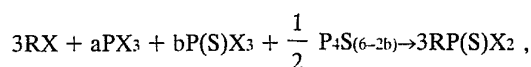
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R einen Alkylrest, wie den Phenylmethylrest, Phenyläthylrest, Phenylbutylrest, Phenylhexadecylrest und die entsprechenden Naphthalreste, bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, wie den Cyclopentylrest und Cyclohexylrest und Derivate derselben, bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R einen Arylrest mit bis zu drei kondensierten Ringen, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, wie den Phenylrest, Methylphenylrest, Äthylphenylrest, Propylphenylrest und Butylphenylrest, Naphthylrest, Methylnaphthylrest, Äthylnaphthylrest, Propylnaphthylrest, Butylnaphthylrest, Anthrylrest, Methylanthrylrest, Propylanthrylrest, Butylanthrylrest, sowie den Dimethylphenylrest, Dimethylnaphthylrest, Diäthylanthrylrest, oder einen gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Biphenylrest bedeutet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Phosphorsulfide P₄S₃, P₄S₅, P₄S₇ oder P₄S₁₀ oder ein Gemisch davon verwendet.

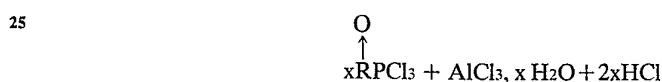
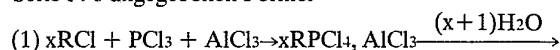
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsteilnehmer gemäss dem folgenden Reaktionsschema



10 worin a + b = 1 ist, umsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkyl- oder Arylthiophosphonsäuredihalogeniden.

Alkylphosphonsäuredihalogenide wurden bisher durch Umsetzen von Alkylhalogeniden mit Phosphortrihalogeniden in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur gemäss der in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 12, Teil 1 (1965), Seite 396 angegebenen Formel



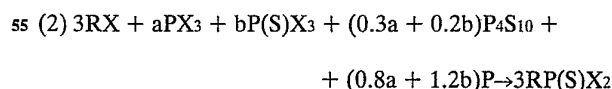
ab.

Aus dieser Literaturstelle ist auch zu entnehmen, dass Versuche, die Reaktion in Abwesenheit von Aluminiumchlorid als Katalysator durchzuführen, geringen Erfolg hatten. Die Alkylthiophosphonsäuredihalogenide werden durch Ersatz des Sauerstoffs des Alkylphosphonsäuredihalogenides durch Schwefel, wie auf Seite 553 in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 12, Teil 1 (1965) beschrieben, hergestellt. Die Ausbeuten der den Ersatz besorgenden Reaktion sind auf die Ausbeuten, die in der ursprünglichen Reaktion, bei der die Alkylphosphonsäuredihalogenide gebildet werden, erhalten werden, beschränkt.

Phosphorsulfide sind in Form von vier gut gekennzeichneten kristallinen Verbindungen, nämlich P₄S₁₀, P₄S₇, P₄S₅ und P₄S₃ bekannt. Von diesen werden P₄S₁₀ und P₄S₃ kommerziell hergestellt.

Es ist bekannt, dass Alkyl- oder Arylphosphonsäuredichloride aus einem Alkyl- oder Arylhalogenid, Phosphortrichlorid und Phosphor bei erhöhten Temperaturen in einem Autoklaven und unter Eigendruck hergestellt werden können («Synthesis of Alkyl- and Arylphosphorus Dichlorides and Dibromides» – Zhurnol Obshchei Khimii, Band 37, Nr. 4, S. 890–892, April 1967).

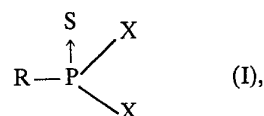
Ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- oder Arylthiophosphonsäuredihalogeniden gemäss folgendem Reaktionsschema:



worin a + b = 1 ist, wird in der US-PS 3 803 226 beschrieben.

Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass gelber Phosphor zur Bewirkung der Reaktion eingesetzt werden muss.

Erfindungsgemäss wird nun ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin R einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch einen oder mehrere Arylreste mit je einem oder zwei kondensierten Ringen substituiert sein kann, oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit bis zu drei kondensierten Ringen, oder Biphenyl bedeutet, wobei die Reste Cycloalkyl, Aryl und Biphenyl gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, und die beiden X unabhängig voneinander Chlor oder Brom bedeuten.

Beispiele für Alkylreste sind: Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Einige geeignete Aralkylreste sind der Phenylmethylrest, Phenyläthylrest, Phenylbutylrest, Phenyl-octylrest, Phenylhexadecylrest und die entsprechenden Naphthylreste. Ringsysteme, bei denen der Rest R einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im Ring bedeutet, sind beispielsweise der Cyclopentylrest und der Cyclohexylrest, welche entsprechend der Definition von R substituiert sein können.

Beispiele für Arylreste und substituierte Arylreste umfassen den Phenylrest, Methylphenylrest, Äthylphenylrest, Propylphenylrest und Butylphenylrest, Naphthylrest, Methylnaphthylrest, Äthylnaphthylrest, Propylnaphthylrest, Butylnaphthylrest, Anthrylrest, Methylanthrylrest, Propylanthrylrest, Butylanthrylrest sowie den Dimethylphenylrest, Dimethylnaphthylrest, Diäthylanthrylrest u. dgl.. Jeder der Reste kann einen oder mehrere Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten und jede isomere Form dieser Reste kann verwendet werden.

Beispiele für Biphenylreste umfassen die durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Derivate, wie den Methylbiphenylrest und den Ditolylrest. Es können gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten vorliegen, und die Substituenten können in jeder gewünschten isomeren Stellung vorliegen. Die R-Reste können an den Phosphor ebenfalls in jeder isomeren Stellung gebunden sein. Im Hinblick auf Reste X ist Chlor gegenüber Brom bevorzugt, da es wohlfeil ist und leicht reagiert. Wenn es erwünscht ist, im Endprodukt Brom zu haben, kann Brom jedoch verwendet werden. Brom ist ebenfalls bei der Herstellung von Brom-enthaltenden Zwischenprodukten für flammwidrige Verbindungen nützlich.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man unter mindestens einem autogen entstandenen Druck bei einer Temperatur von 175° bis 400°C ein oder mehrere Phosphorsulfide und eine Verbindung der Formel II



mit einem dreiwertigen Phosphortrihalogenid der Formel III



oder mit einem fünfwertigen Thiophosphorylhalogenid der Formel IV



oder Gemischen der Verbindungen (III) und (IV), umsetzt. Als Phosphorsulfide kommen z.B. P₄S₃, P₄S₅, P₄S₇ oder P₄S₁₀ in Frage. Die Phosphorsulfide können auch in geeigneten Mengen vermischt werden, um das P:S-Verhältnis, das für eine Reaktion gewünscht ist, zu erzielen.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

Methylchlorid, Propylchlorid, Butylchlorid, Octylchlorid, Decylchlorid, Dodecylchlorid, Hexadecylchlorid, Octadecylchlorid, Eicosylchlorid und die entsprechenden Brom-substitu-

ierten Verbindungen, Chlorcyclopentan, Chlorcyclohexan und die entsprechenden Brom-substituierten Verbindungen, Chlorbenzol, Brombenzol, Chlortoluol, (Chlor)äthylbenzol, (Brom)äthylbenzol, (Chlor)propylbenzol, (Brom)propylbenzol, (Chlor)butylbenzol, (Brom)butylbenzol, Chlornaphthalin, Bromnaphthalin, (Chlor)methylnaphthalin, (Brom)methylnaphthalin, (Chlor)äthylnaphthalin, (Brom)äthylnaphthalin, (Chlor)propylnaphthalin, (Brom)butylnaphthalin, Chloranthracen, (Chlor)methylantracen, Bromanthracen, (Chlor)butylantracen, Chlordimethylbenzol, Bromdimethylnaphthalin, Chlordiäthylantracen u. dgl.

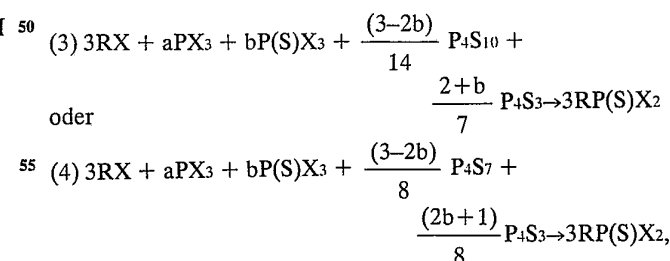
Unter den vorstehend angegebenen Halogenverbindungen werden auch die entsprechenden isomeren Formen verstanden.

In dem vorstehend angegebenen dreiwertigen Phosphorhalogenid der Formel III bedeuten die drei Halogenatome vorzugsweise das gleiche Halogen, obgleich gemischte Halogene ebenfalls verwendet werden können. Aufgrund der vorstehend angegebenen Begründung sind die Chlorderivate bevorzugt. Bromderivate können jedoch gewünschtenfalls hergestellt werden.

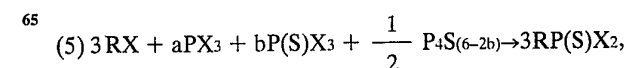
In dem fünfwertigen Thiophosphorylhalogenid der Formel IV bedeuten die drei Halogenatome vorzugsweise das gleiche Halogen, obgleich gemischte Halogenverbindungen verwendet werden können. Wiederum ist das Chlorderivat bevorzugt, obgleich die Bromderivate gewünschtenfalls verwendet werden können. Beispiele für Thiophosphorylhalogenide sind Thiophosphorylchloridbromid und Thiophosphorylbromdichlorid. Aus ökonomischen Gründen ist Thiophosphorylchlorid oder Thiophosphorylbromid bevorzugt. Gemische des fünfwertigen Thiophosphorylhalogenids können erfindungsgemäss verwendet werden.

Die Phosphorsulfide P₄S₃, P₄S₅, P₄S₇ und P₄S₁₀ sind bekannt. Von diesen können P₄S₃ und P₄S₁₀ leicht kommerziell erhalten werden und sind daher aus ökonomischen Gründen bevorzugt. Phosphorsulfide mit einem spezifischen Verhältnis von Phosphor zu Schwefel können jedoch durch Umsetzen der geeigneten Menge an Phosphor und Schwefel hergestellt werden.

Gemäss den nachfolgenden Reaktionsschemen beträgt das Molverhältnis Alkyl- oder Arylhalogenid zu dreiwertigem Phosphorhalogenid oder fünfwertigem Thiophosphorylhalogenid oder zu einem Gemisch des Phosphorhalogenids und des fünfwertigen Thiophosphorylhalogenids zusätzlich zu den Phosphorsulfiden 3:1. Wenn z.B. die Menge des fünfwertigen Thiophosphorylhalogenids zunimmt, nimmt die Menge des dreiwertigen Phosphorhalogenids ab, nimmt die Menge des P₄S₇ ab und steigt die Menge des P₄S₃. Theoretische Reaktionsschemen können folgendermassen postuliert werden:



worin R und X die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen und $a+b=1$ ist. Andere Reaktionsschemen können für verschiedene Kombinationen von Phosphorsulfiden gemäss dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema



worin $a+b=1$ ist, postuliert werden.

Der Mechanismus der Reaktion ist nicht völlig geklärt. Das Reaktionsschema ist nur postuliert und das erfindungsgemäße Verfahren ist daher nicht auf dieses Schema beschränkt. Die in diesem theoretischen Schema angegebenen Mengen oder jene Mengen, die sich ungefähr diesen Mengen nähern, sollten für die Leistungsfähigkeit und zur Verhinderung der Bildung von Nebenprodukten und der Notwendigkeit aufwendiger Reinigung des Produktes und übermässiger Rückgewinnung der Reaktionsteilnehmer verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder mit dem dreiwertigen Phosphorhalogenid oder dem Thiophosphorylhalogenid allein oder mit Gemischen derselben durchgeführt werden. Jedes stöchiometrische Verhältnis dieser Reaktionsteilnehmer kann verwendet werden, obgleich es bevorzugt ist, dass die additive molare Gesamtmenge dieser Reaktionsteilnehmer etwa 1 entspricht, d. h., dass $a+b=1$ ist, wie hierin angegeben, um zu vermeiden, dass nicht umgesetztes Ausgangsmaterial abgetrennt werden muss.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei erhöhter Temperatur und mindestens bei autogenem Druck durchgeführt. Temperaturen von 175°C bis 400°C und vorzugsweise von 220°C bis 350°C werden angewandt. Die Drucke können bis zu etwa 300 Atmosphären betragen, obgleich Drucke von etwa 10 bis etwa 100 Atmosphären allgemein angewandt werden.

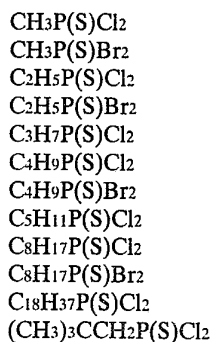
Die Reaktionszeiten können über einen relativ weiten Bereich variieren und können vom Fachmann leicht bestimmt werden. Faktoren, die auf die Reaktionszeit einwirken, umfassen die Reaktivität der Reaktionsteilnehmer und die Temperatur. Zum Beispiel nimmt die Reaktivität der Alkylhalogenide mit der Kettenlänge zu, und die Reaktionszeit nimmt daher entsprechend ab. Die Reaktionszeit nimmt im allgemeinen mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur ab. Typische Reaktionszeiten betragen von etwa 1 Stunde bis etwa 24 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann geeigneterweise durch Einführen der einzelnen Reaktionsteilnehmer in eine Reaktionszone, die erhöhten Druck aushält, z.B. eine Metallbombe, einen Autoklaven oder ein anderes Druckgefäß, und Durchführen der Reaktion unter mindestens dem autogenen Druck, der durch die Reaktionsteilnehmer bei der Reaktionstemperatur entwickelt wird, bewirkt werden. Für die Reaktionszone sollten Rührvorrichtungen vorgesehen sein.

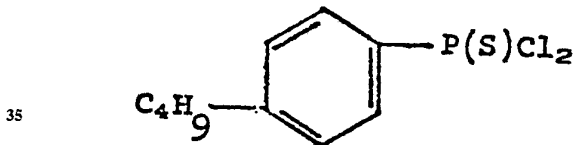
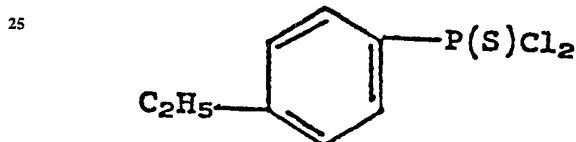
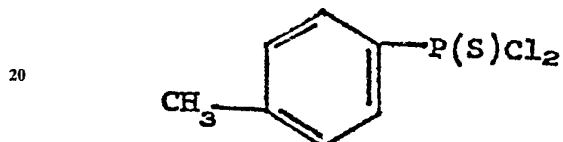
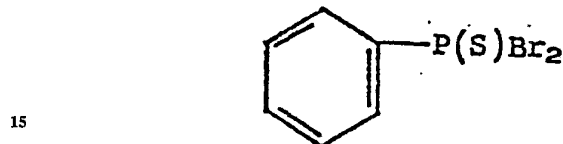
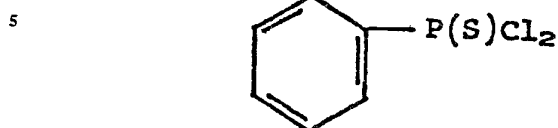
Die Reaktionsprodukte werden mit Vorteil durch übliche Methoden, wie durch fraktionierte Destillation von Flüssigkeiten und Sublimation, Kristallisation oder Extraktion von Feststoffen gereinigt.

Die Identifizierung der Produkte kann durch übliche Methoden, wie Elementaranalyse und Gaschromatographie für Reinheit und Massenspektrometer und NMR-Analyse und Infrarotanalyse zur Bestimmung der Struktur vorgenommen werden.

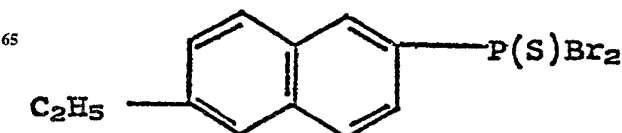
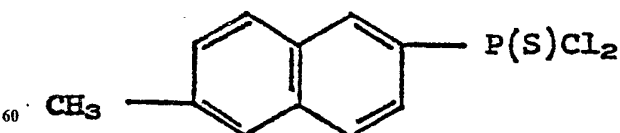
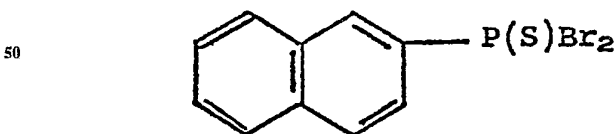
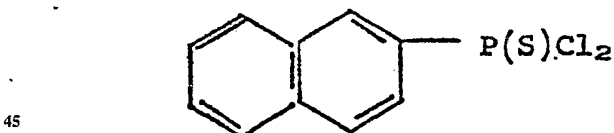
Beispiele für Verbindungen, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden können, sind: Alkylverbindungen:



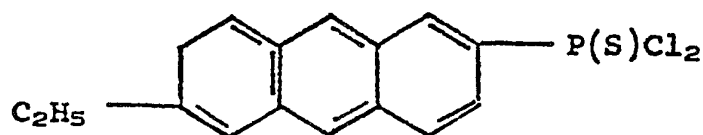
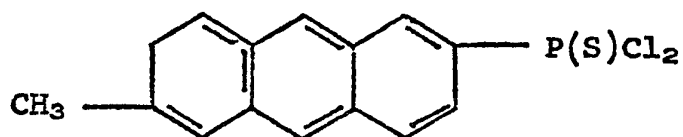
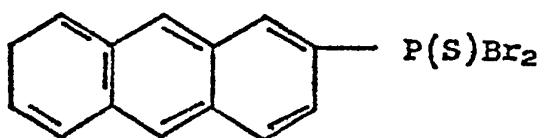
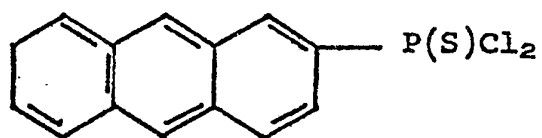
Cyclische Verbindungen:
Aromatische Reihe:
Benzol-Reihe:



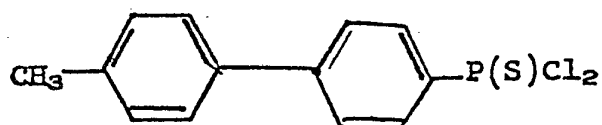
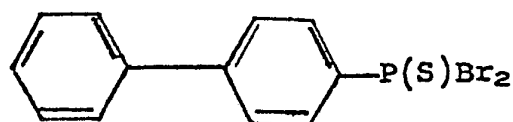
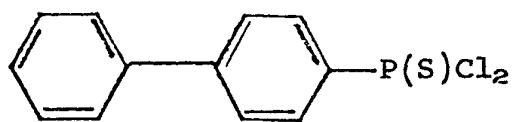
Naphthalin-Reihe:



Anthracen-Reihe:

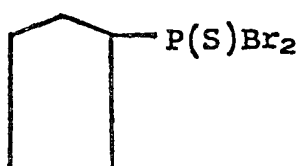
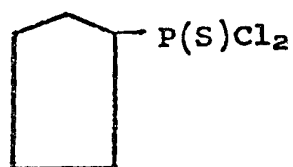


Biphenyl-Reihe:



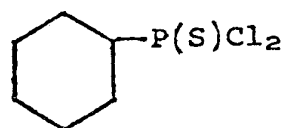
Alicyclische Reihe:

5-gliedriger Kohlenstoffring:



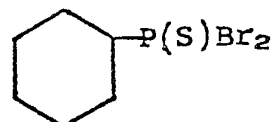
6-gliedriger Kohlenstoffring:

55



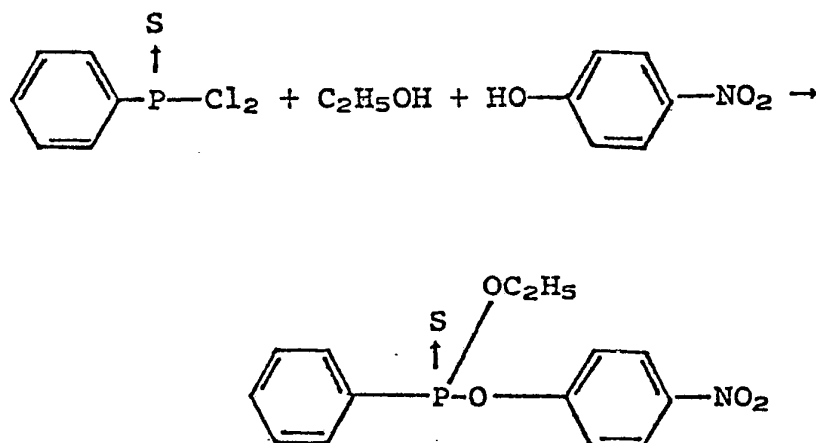
60

65

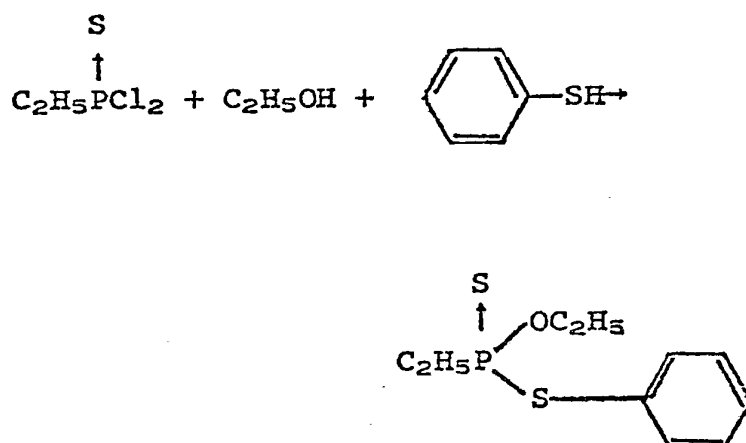


Die Produkte der vorliegenden Erfindung sind Dihalogenide des fünfwertigen Phosphors und können daher all den bekannten Reaktionen, welche derartige Verbindungen eingehen, unterworfen werden. Die Produkte können zur Herstellung

von Insektiziden, wie durch das Verfahren zur Herstellung von O-Äthyl-O-para-nitrophenyl-phenylphosphonothioat, wie durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:



oder zur Herstellung von O-Äthyl-S-phenyl-äthylphosphonothioat, wie durch das nachfolgende Reaktionsschema



erläutert wird, veranschaulicht wird, verwendet werden.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen sind als Bestandteile in Insektiziden, Fungiziden und pharmazeutischen Präparaten und als Zwischenprodukte zur Herstellung von anderen Organophosphorverbindungen nützlich.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

In einen 300 ml fassenden Autoklaven aus rostfreiem Stahl 316 wurden 65,7 g CH_3Cl (1,3 Mol), 59,6 g PCl_3 (0,435 Mol), 56,7 g P_4S_7 (0,163 Mol) und 12 g P_4S_3 (0,0545 Mol) gebracht. Die Temperatur der Reaktion wurde 3,25 Stunden bei 340°C gehalten. Es wurden 182 g Rohprodukt erhalten. Eine Analyse des Rohproduktes durch Gasflüssigkeitschromatographie mit innerem Standard ergab die folgende Zusammensetzung:

Bestandteile	Gew.-%
PCl_3	4,9
$\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$	4,4
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	69,3
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	9,8

Das Rohprodukt wurde anschliessend destilliert, wobei 120 g Methylthiophosphonsäuredichlorid (Ausbeute 62%) mit einem Siedepunkt bei 10 mm Hg von 36°C, $n_D^{25} = 1,5470$ erhalten wurden. Die Struktur des Produktes wurde durch H-NMR-Analyse bestätigt.

Beispiel 2

In einen 300 ml fassenden Autoklaven aus rostfreiem Stahl 316 wurden 69 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (1,07 Mol), 45,9 g PCl_3 (0,335 Mol), 43,5 g P_4S_7 (0,125 Mol) und 9,2 g P_4S_3 (0,0419 Mol) gebracht.

Der Autoklav wurde 12 Stunden auf 330°C gehalten. Das Gewicht der Flüssigkeit, die aus dem Autoklaven gegossen wurde, betrug 140,5 g. Die Analyse durch Gasflüssigkeitschromatographie mit innerem Standard ergab die folgende Zusammensetzung:

Bestandteile	Gew.-%
PCl_3	3,9
$\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$	1,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	63,1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	5,0

Das Produkt wurde destilliert, wobei 79 g Äthylthiophosphonsäuredichlorid (Ausbeute 47,5%) mit einem Siedepunkt bei 10 mm Hg von 55°C, $n_D^{20} = 1,5430$, erhalten wurden.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 78,5 g n-Propylchlorid (1 Mol), 45,9 g PCl_3 (0,333 Mol), 43,5 g P_4S_7 (0,125 Mol) und 9,2 g P_4S_3 (0,418 Mol) wurde 12 Stunden auf 305°C erhitzt. Nach Kühlen und Belüften wurden 6,2 g HCl (0,17 Mol) in einem wässrigen NaOH -Abscheider aufgefangen. Die aus dem Autoklaven gegossene Flüssigkeit wog 163,9 g. Sie machte mit den 6,2 g aufgefangener HCl 170,1 g der ursprünglichen Beschickung von 177,1 g Reaktionsteilnehmer aus.

Die Flüssigkeit wurde fraktioniert, wobei eine Fraktion (86,5 g) mit einem Siedebereich von 75 bis 85°C bei 12 mm Hg aufgefangen wurde. Die zweite Fraktion wurde bei einem Dampftemperaturbereich von 64 bis 165°C bei 0,05 mm Hg mit der Blasentemperatur (pot temperature) bis zu 190°C aufgefangen. Diese Fraktion wog 52,2 g. Der verbleibende Rückstand wog 13,7 g und eine flüchtige Fraktion, die in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Abscheider aufgefangen wurde, wog 11,5 g. Diese flüchtige Fraktion enthält, wie durch Gasflüssigkeitschromatographie gezeigt wurde, 10,4 g (0,076 Mol) nicht umgesetztes PCl_3 oder 22,9% der ursprünglichen Beschickung. Es lagen ebenfalls 1,1 g (0,0065 Mol) P(S)Cl_2 vor.

Die erste Fraktion wurde unter Verwendung einer 0,914 m langen Säule und Auffangen der Hauptfraktion redestilliert. Der Siedepunkt bei 0,01 mm Hg betrug 26°C, $n_D^{20} = 1,5315$. Es wurden 83 g (0,47 Mol) oder eine Ausbeute von 47%, bezogen auf den Phosphorgehalt der Reaktionsteilnehmer, erhalten.

Analyse für $\text{C}_3\text{H}_7\text{P(S)Cl}_2$:

	P	S	Cl
Berechnet:	17,5	18,05	40,1
Gefunden:	16,8	17,7	39,5

Die Analyse des Produktes durch ^1H -NMR zeigte, dass die Hauptkomponente i-Propylthiophosphonsäuredichlorid ist und dass n-Propylthiophosphonsäuredichlorid nur als geringerer Bestandteil vorliegt. Diese Ergebnisse zeigen, dass der n-Propylrest im Ausgangsmaterial, n-Propylchlorid, während einiger Reaktionsstufen stark isomerisiert wurde.

Beispiel 4

Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen, wie sie für n-Propylchlorid angewendet werden, unter Verwendung der identischen Menge der Reaktionsteilnehmer mit der Ausnahme, dass Isopropylchlorid anstelle von n-Propylchlorid verwendet wurde, durchgeführt. Nach Öffnen des Autoklaven wurden 6,9 g (0,19 Mol) HCl in dem wässrigen Abscheider aufgefangen. Die Flüssigkeit, die aus dem Autoklaven gegossen wurde, wog 162 g. Dieses machte zusammen mit dem aufgefangenen HCl 168,9 g der verwendeten 177,1 g Reaktionsteilnehmer aus. Die Flüssigkeit wurde destilliert, wobei eine erste Fraktion (84 g) mit einem Siedebereich von 75 bis 110°C bei 12 mm Hg und eine zweite Fraktion (45,5 g) mit einem Siedebereich von 80 bis 175°C bei 0,05 mm Hg aufgefangen wurde. Der verbleibende Rückstand wog 17 g. Es wurden ebenfalls 11,5 g Flüssigkeit in dem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Abscheider aufgefangen. Diese Flüssigkeit enthält, wie durch Analyse durch Gasflüssigkeitschromatographie festgestellt wurde, 9,9 g (0,072 Mol) nicht-umgesetztes

PCl_3 oder 21,5% der ursprünglichen Beschickung. Die anderen Komponenten waren kleine Mengen von P(S)Cl_3 und $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{P(S)Cl}_2$.

Die erste Fraktion wurde unter Verwendung einer 0,914 m langen Säule redestilliert. Die Hauptfraktion wurde aufgefangen (Siedepunkt 26°C bei 0,1 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5315$) und wog 77 g, was einer Ausbeute von 43,5%, bezogen auf den Phosphorgehalt der Reaktionsteilnehmer, entsprach.

10 Analyse für $(\text{CH}_3)_2\text{CHP(S)Cl}_2$:

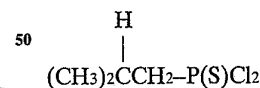
	P	S	Cl
Berechnet:	17,5	18,05	40,1
15 Gefunden:	17,5	18,2	40,6

^1H -NMR-Analyse zeigte, dass die Verbindung hauptsächlich das erwartete $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{P(S)Cl}_2$ war. Die Analyse zeigte jedoch auch eine geringe Menge von $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{P(S)Cl}_2$, was eine geringe Isomerisierung des Isopropylrestes anzeigte.

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 92,6 g (1 Mol) t-Butylchlorid, 45,9 g (0,333 Mol) PCl_3 , 43,5 g (0,125 Mol) P_4S_7 und 9,3 g (0,418 Mol) P_4S_3 wurde 12 Stunden bei 270 bis 280°C gehalten. Nach Kühlen und Belüften wurden 7,7 g (0,21 Mol) HCl aufgefangen. 173 g Reaktionsprodukt wurden aus dem Autoklaven gegossen und zunächst durch Gasflüssigkeitschromatographie analysiert und anschließend destilliert. Die Analyse durch Gasflüssigkeitschromatographie zeigte das Vorhandensein von nicht umgesetztem t-Butylchlorid und die Abwesenheit von jeglichem umgelagerten t-Butylchloriden. Nach Destillation wog die erste Fraktion mit einem Siedebereich von 84 bis 100°C bei 0,5 mm Hg 94 g. Die zweite Fraktion, die bei 82 bis 180°C bei 0,5 mm Hg siedete, wog 32 g. Der Rückstand wog 22 g. In einem durch Trockeneis-Aceton gekühlten Abscheider wurden ebenfalls 15,5 g Flüssigkeit aufgefangen. Der Destillationsverlust betrug 9,5 g an leicht flüchtigen Stoffen. Die in dem gekühlten Abscheider aufgefangene Flüssigkeit wurde durch Gasflüssigkeitschromatographie analysiert. Sie enthält 12,4 g (0,13 Mol) nicht-umgesetztes t-Butylchlorid (durch ^1H -NMR), 1,8 g P(S)Cl_3 und kleine Mengen von PCl_3 und $\text{C}_4\text{H}_9\text{P(S)Cl}_2$.

Die erste Fraktion war eine farblose Flüssigkeit, die einige farblose Kristalle enthält. Die Analyse durch ^{31}P -NMR zeigte, dass diese Fraktion $(\text{CH}_3)_3\text{C-P(S)Cl}_2$ und



in einem angenäherten Verhältnis von 1:1,8 enthält. Die Kristalle wurden filtriert, getrocknet und bei 40°C und 0,05 Minuten sublimiert. Der Schmelzpunkt war 176°C. Der in der Literatur für $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Cl}_2$ angegebenen Schmelzpunkt ist 172,5 bis 175°C.

Die Analyse durch ^{13}C -NMR zeigte die folgenden Kopplungskonstanten in Hz:
 J_{CP}^1 59; J_{CP}^2 <6; J_{CH_3} ~125; J_{CC}^1 5.

Für ^{31}P beträgt die chemische Verschiebung von H_3PO_4 -116. Der in der Literatur angegebene Wert für $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Cl}_2$ beträgt -114,5.

Analyse für $(\text{CH}_3)_3\text{CP}(\text{S})\text{Cl}_2$:

	P	S	Cl
Berechnet:	16,2	16,7	37,0
Gefunden:	16,1	16,4	36,2

Die erste Fraktion wurde weiter fraktioniert und eine flüssige Fraktion, die isoliert (Siedepunkt 35°C bei 0,1 mm) und von Feststoff befreit wurde, wurde erhalten.

Analyse für $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$:

	P	Cl	S
Berechnet:	16,2	37,2	16,75
Gefunden:	16,1	36,9	16,9

Die Analyse durch ^{13}C -NMR zeigte an, dass das flüssige Produkt ein Gemisch aus $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ in einem Verhältnis von etwa 1:3 war.

Die ^{13}C -NMR-Analyse zeigte, dass das $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ die folgenden Kopplungskonstanten, in Hz aufwies:

$$J_{\text{CP}}^1: 68; J_{\text{CP}}^2: <6; J_{\text{PCH}}: 137,5; J_{\text{CH}_3} \sim 125; J_{\text{CC}}^1: 6; J_{\text{CC}}^2: 12.$$

Für ^{31}P beträgt die chemische Verschiebung von H_3PO_4 $-90,8$.

Die zweite Fraktion, die in der ursprünglichen Destillation erhalten wurde, wog 32 g und wurde bei 0,1 mm Hg weiter fraktioniert, wobei 5 Fraktionen:

- Siedepunkt bis 92°C: 6,5 g;
- Siedepunkt 96 bis 100°C: 7 g;
- 101 bis 125°C: 4 g;
- Siedepunkt 125 bis 130°C: 3,5 g und
- 130 bis 170°C: 3,5 g aufgefangen wurden.

Die vorstehende Reaktion wurde bei einer niederen Temperatur (240°C 12 Stunden) wiederholt, um den Effekt der Temperatur auf das relative Verhältnis von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ im Produkt zu prüfen. Nachdem die Reaktion beendet wurde, führte das Belüften des Autoklaven zum Abscheiden von 4,2 g HCl und 7 g anderer flüchtiger Materialien. Das dunkle Reaktionsprodukt ist ein Flüssigkeits-Feststoffgemisch, das 163 g (die gesamten ursprünglichen Reaktionsteilnehmer wogen 191 g) wog. Der Feststoff wurde durch Filtration entfernt. Er wog 70 g, welcher nach Sublimation unter vermindertem Druck 67 g weisses kristallines $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ergab. Das Filtrat wurde destilliert. Die erste Fraktion, die bei 90 bis 105°C bei 12 mm Hg siedete und aufgefangen wurde, bestand aus einem Feststoff-Flüssigkeitsgemisch, das 32 g wog und nach Filtration weitere 6 g festes $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und 26 g Filtrat ergab, von welchem, bezogen auf die Werte aus dem vorangehenden Versuch, angenommen wurde, dass es $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit einigem gelösten $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ war. Die zweite Fraktion, die aufgefangen wurde, bei 90 bis 150°C bei 0,1 mm Hg siedete und 20 g wog, bestand möglicherweise hauptsächlich aus $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ und $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$. Der verbleibende Rückstand wog 8 g.

Die Gesamtmenge von isoliertem festem $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ von 73 g aus diesem Beispiel repräsentiert eine Ausbeute von 38% der Theorie, während die Ausbeute an unreinem

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ nur 26 g oder 13,5% der Theorie betrug. Die Ausbeute an festem $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ aus dieser Reaktion ist daher beachtlich höher als die Ausbeute des flüssigen $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$. Das bedeutet, wenn die ursprüngliche Reaktion bei einer niederen Temperatur durchgeführt wird, findet weniger Isomerisierung zum $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ statt.

Um weiterhin den Effekt von niedriger Reaktionstemperatur auf das relative Verhältnis von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ im Produkt zu überprüfen, wurde die Reaktion bei einer niederen Temperatur, 220°C 12 Stunden lang (unter Verwendung der Hälfte der Menge der Reaktionsteilnehmer wie in den vorangegangenen beiden Versuchen), durchgeführt. Nach Belüften wurden 2,08 g (0,057 Mol) HCl aufgefangen. Das Reaktionsprodukt ist ein Feststoff, welcher nach Sublimation 55 g festes $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ergab. Diese Ausbeute bedeutet eine Ausbeute von 58% der Theorie. Es wurde kein flüssiges $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ isoliert.

Die vorstehende Reihe von drei Versuchen zeigte, dass $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ bei höherer Temperatur aus $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ gebildet wird.

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 92,6 g (1 Mol) n-Butylchlorid, 45,5 g (0,333 Mol) PCl_3 , 43,5 g (0,125 Mol) P_4S_7 und 9,2 g (0,0418 Mol) P_4S_3 wurde in einem Autoklaven 12,5 Stunden bei 295°C erhitzt. Nach Kühlen und Belüften wurden 4 g bei niedriger Temperatur siedendes Material und 9,6 g (0,27 Mol) HCl aufgefangen. Das Produkt wurde aus dem Autoklaven gegossen und wog 167 g. Dies machte zusammen mit der aufgefangenen HCl und dem bei niedriger Temperatur siedenden Material 180,6 g von 191,1 g der ursprünglich eingesetzten Reaktionsteilnehmer aus. Das Produkt wurde fraktioniert destilliert, wobei die folgenden Fraktionen aufgefangen wurden:

- Siedepunkt 90 bis 95°C bei 12 mm Hg: 71,7 g, n_D^{25} 1,5278
- Siedepunkt 65 bis 90°C bei 0,1 mm Hg: 12,6 g, n_D^{25} 1,5328
- Siedepunkt 90 bis 180°C bei 0,1 mm Hg: 41,8 g.
- Der Rest wog 23,6 g. In dem mit Trockeneis-Aceton gekühlten Abscheider wurden ebenfalls 10,5 g leicht flüchtige Stoffe aufgefangen. Die erste Fraktion wurde durch ^{31}P -NMR analysiert und es wurde gefunden, dass sie 44,0 g n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ($\delta \text{P} = 90,4$ ppm) und 27,7 g sec.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ($\delta \text{P} = 104,7$ ppm) enthielt. Die erhaltenen 71,7 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ repräsentieren eine Ausbeute von 37,5% mit einem Molverhältnis von n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ zu sec.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ von 1:0,63. Die dritte Fraktion wog 41,8 g und wurde weiter bei 0,25 mm Hg fraktioniert, wobei die folgenden Fraktionen aufgefangen wurden:
- Siedepunkt 60 bis 80°C: 2,0 g, $n_D^{25} = 1,5401$,
- Siedepunkt 79 bis 110°C: 2,8 g, $n_D^{25} = 1,5475$,
- Siedepunkt 122°C: 7,6 g, $n_D^{25} = 1,5628$,
- Siedepunkt 134 bis 144°C: 2,8 g, $n_D^{25} = 1,6013$,
- Siedepunkt 145 bis 152°C: 13 g, $n_D^{25} = 1,6223$ und
- Siedepunkt 152 bis 180°C: 6,7 g.

Das Massenspektrum der Fraktion c) zeigte, dass es aus etwa 95% (C_4H_9) $_2P(S)Cl$ in seinen verschiedenen isomeren Formen besteht.

Beispiel 7

Ein Gemisch aus 74,4 g (0,5 Mol) n-Octylchlorid, 23 g (0,166 Mol) PCl_3 , 21,8 g (0,0625 Mol) P_4S_7 und 4,6 g (0,0209 Mol) P_4S_3 wurde 12 Stunden bei 270°C gehalten. Nach Belüften wurden 3,1 g (0,085 Mol) HCl aufgefangen. Das Reaktionsprodukt, das aus dem Autoklaven gegossen wurde, ist eine gelbe Flüssigkeit, die einige gelbe Kristalle enthielt. Das Produkt wog 115 g. Dies macht zusammen mit der aufgefangenen HCl 118,1 g von den 123,8 g der eingesetzten Reaktionsteilnehmer aus. Das Produkt wurde fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion siedete bei 60 bis 96°C bei 0,05 mm Hg, wog 13 g und war hauptsächlich nicht-umgesetztes n-Octylchlorid. Die zweite Fraktion siedete bei 96 bis 135°C bei 0,05 mm Hg und wog 40 g. Die dritte Fraktion siedete bei 135 bis 190°C bei 0,05 mm Hg und wog 18 g. Alle drei Fraktionen enthielten Kristalle. Der verbleibende Rückstand wog 32 g. In dem mit Trockeneis-Aceton gekühlten Abscheider wurde ebenfalls eine Flüssigkeit aufgefangen, die 12 g wog. Nach Analyse durch Gasflüssigkeitschromatographie wurde gefunden, dass diese Flüssigkeit 7,8 g (0,057 Mol) nicht-umgesetztes PCl_3 , 3 g (0,018 Mol) $PSCl_3$ und eine kleine Menge Octylchlorid enthielt. Die Analyse durch 1H -NMR zeigte, dass das Octylchlorid das nicht umgesetzte n-Octylchlorid ist und dass in dieser Fraktion ebenfalls eine kleine Menge Octan enthalten war.

Die zweite Fraktion bestand, wie durch Gasflüssigkeitschromatographie festgestellt wurde, aus vier Komponenten mit sehr engen Siedepunkten. Der flüssige Teil wurde vom Feststoff abgegossen und redestilliert, wobei eine Zentralfraction mit einem Siedepunkt von 72 bis 77°C bei 0,05 mm Hg aufgefangen wurde.

Analyse für $C_8H_{17}P(S)Cl_2$:

	P	S	Cl
Berechnet:	12,5	12,95	28,7
Gefunden:	12,5	12,1	27,3

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, dass etwa 18% des ursprünglich eingesetzten Octylchlorides nicht-umgesetzt verbleiben. Das Produkt, Octylthiophosphonsäuredichlorid, ist ein Gemisch von verschiedenen Isomeren.

Es wurden vier Dublets (C-P-Kopplung) festgestellt. Die relative Menge der Isomeren von Octylthiophosphonsäuredichlorid und ihre J_{CP} und chemischen Verschiebungen sind nachfolgend zusammengestellt:

$[^1H]$ Relativer Bereich	J_{CP} (+ Hz)	TMS ($\pm 0,1$ ppm)
α 5,5	72	-54,8
β 2,0	66	-56,8
γ 1,0	62	-61,4
δ 1,0	63	-62,9

Beispiel 8

Ein Gemisch aus 63,3 g (0,5 Mol) $C_6H_5CH_2Cl$, 23 g (0,166 Mol) PCl_3 , 21,8 g (0,0625 Mol) P_4S_7 und 4,6 g (0,0209 Mol) P_4S_3 wurde 12 Stunden bei 270°C gehalten. Nach Belüften wurden 6,2 g (0,17 Mol) HCl aufgefangen. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde aus dem Autoklaven gegossen. Es wog 97 g. Dies machte zusammen mit dem aufgefangenen HCl 103,2 g der 112,7 g an ursprünglich eingesetzten

Reaktionsteilnehmern aus. Das Produkt wurde fraktioniert. Die erste Fraktion siedete bei 95°C bei 0,1 mm Hg und wog 5 g. Die zweite Fraktion, die bei 95 bis 130°C bei 0,1 mm Hg siedete, wog 28 g. Die dritte Fraktion, die bei 130 bis 160°C bei 0,1 mm Hg siedete, wog 4 g. Es lagen 43 g Rückstand und 17,0 g Flüssigkeit, die in dem mit Trockeneis-Aceton gekühlten Abscheider aufgefangen wurde, vor. Die in dem Abscheider aufgefangene Flüssigkeit enthielt, wie durch Gasflüssigkeitschromatographie festgestellt wurde, 5,8 g (0,042 Mol) nicht-umgesetztes PCl_3 , 9,4 g $C_6H_5CH_3$ und kleine Mengen von $P(S)Cl_3$ und $C_6H_5CH_2Cl$. Die zweite Fraktion wurde redestilliert, wobei eine Zentralfraction mit einem Siedepunkt von 72 bis 73°C bei 0,05 mm Hg, $n_D^{25} = 1,6123$, aufgefangen wurde.

Analyse für $C_6H_5CH_2P(S)Cl_2$:

	P	S	Cl
Berechnet:	13,75	14,2	31,5
Gefunden:	13,3	14,0	30,6

Die 1H -NMR-Analyse zeigte, dass das Produkt zu etwa 61% aus dem erwarteten $C_6H_5CH_2P(S)Cl_2$ und zu 39% aus $CH_3C_6H_4P(S)Cl_2$ bestand. Bezogen auf das ursprüngliche Gewicht von 28 g der zweiten Fraktion betrug die kombinierte Ausbeute von $C_6H_5CH_2P(S)Cl_2$ und $CH_3C_6H_4P(S)Cl_2$ nur etwa 25%.

Der vorstehend beschriebene Versuch wurde unter Verwendung identischer Mengen der Reaktionsteilnehmer unter milderen Temperaturbedingungen, d. h. durch 0,5stündiges Erhitzen bei 255°C und anschliessend 12stündiges Erhitzen bei 220°C durchgeführt. Nach Kühlen und Belüften wurde kein HCl-Gas aufgefangen. Das rohe, dunkle flüssige Reaktionsgemisch wog 111 g, verglichen mit dem Gesamtgewicht von 112,7 g der ursprünglich eingesetzten Reaktionsteilnehmer. Das Gemisch wurde destilliert und die Hauptfraktion, die bei 95 bis 110°C bei 0,1 mm Hg siedete und einen Wert von n_D^{25} von 1,6130 aufwies, wurde aufgefangen. Die Analyse durch 1H -NMR zeigte, dass es hauptsächlich $C_6H_5CH_2P(S)Cl_2$ war, wobei das Molverhältnis von $C_6H_5CH_2P(S)Cl_2$ zu $CH_3C_6H_4P(S)Cl_2$ 29:1 betrug. Es wog 68 g, was eine Ausbeute von 61% bedeutet. Die niedriger siedende Fraktion und die flüchtigen Produkte, die in dem durch Trockeneis-Aceton gekühlten Abscheider aufgefangen wurden, wogen insgesamt 10 g. Die Analyse durch Gasflüssigkeitschromatographie zeigte 4 Komponenten, von denen zwei als PCl_3 und $C_6H_5CH_3$ identifiziert wurden. Der bei dieser Destillation erhaltene Rückstand wog 29 g.

Beispiel 9

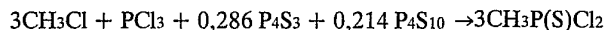
Ein Gemisch aus 63,3 g (0,5 Mol) $ClC_6H_4CH_3$, 23 g (0,166 Mol) PCl_3 , 21,8 g (0,0625 Mol) P_4S_7 und 4,6 g (0,0209 Mol) P_4S_3 wurde 12 Stunden bei 270°C gehalten. Nach Belüften wurden 1,7 g (0,047 Mol) HCl aufgefangen. Das Reaktionsprodukt war eine orangefarbene Flüssigkeit und wurde aus dem Autoklaven gegossen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wog 108 g (das Gesamtgewicht der ursprünglichen Reaktionsteilnehmer ist 112,7 g). Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert. Die erste Fraktion, die bei 45 bis 60°C bei 0,1 mm Hg siedete, wog 5 g. Der Rückstand wog 42 g. In dem gekühlten Abscheider wurde ebenfalls eine flüchtige Fraktion, die 15 g wog, aufgefangen. Wie durch Analyse durch Gasflüssigkeitschromatographie gefunden wurde, wies diese flüchtige Fraktion die folgende Zusammensetzung auf: 6,5 g Toluol, 5,3 g PCl_3 , 2,6 g Chlortoluol und als Rest $P(S)Cl_3$. Die erhaltene zweite Fraktion wurde weiter fraktio-

niert, wobei eine Fraktion mit einem Siedepunkt von 72 bis 75°C bei 2 mm Hg aufgefangen wurde. Diese Fraktion wog 28 g. Die Analyse dieser Fraktion durch ^1H -NMR zeigte, dass sie $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ im Verhältnis von 4:1 enthielt.

Eine Wiederholung dieses Versuches bei einer niederen Temperatur, d. h. 0,5 Stunden bei 250°C und 12 Stunden bei 220°C führte zu grösstenteils nicht-umgewandeltem P_4S_{10} und p-Chlortoluol.

Beispiel 10

In diesem Versuch wurde eine Reaktion gemäss der folgenden Gleichung durchgeführt:



Ein Gemisch aus 53 g (1,05 Mol) Methylchlorid, 45,6 g (0,333 Mol) PCl_3 , 20,9 g (0,0953 Mol) P_4S_3 und 31,7 g (0,0713 Mol) P_4S_{10} wurde 2,75 Stunden bei 340°C gehalten. Nach Belüften wurde nur eine Spur HCl aufgefangen. Die aus dem Autoklaven ausgegossene Flüssigkeit wog 143 g, verglichen mit der ursprünglichen Beschickung von 151,2 g der Reaktionsteilnehmer. Das Produkt wurde durch Gasflüssigkeitschromatographie unter Verwendung von Hexadecan als inneren Standard analysiert.

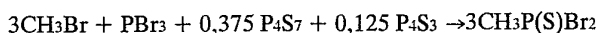
Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

4,4 g (0,032 Mol) PCl_3 , 4,6 g (0,027 Mol) $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$, 93,5 g (0,627 Mol) $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ und 16,4 g (0,128 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$. Die Ausbeute an $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ betrug, bezogen auf Phosphor, 63%.

Beispiel 11

In diesem Beispiel wurde eine Reaktion, wie sie durch die Gleichung

10



dargestellt ist, durchgeführt.

In einen 300 ml fassenden Autoklaven aus rostfreiem Stahl wurden 28,5 g (0,3 Mol) CH_3Br , 27,6 g (0,1 Mol) PBr_3 , 13,1 g (0,0375 Mol) P_4S_7 und 2,7 g (0,0125 Mol) P_4S_3 gebracht. Das Gemisch wurde 8 Stunden bei 250°C erhitzt. Nach Kühlen und Belüften wurde nur eine Spur von niedriger siedendem Material in dem durch Trockeneis und Aceton gekühlten Abscheider aufgefangen. Das aus dem Autoklaven gegossene Produkt wog 68 g, verglichen mit der Gesamtbeschickung von 71,3 g der Reaktionsteilnehmer.

Das Produkt wurde bei 10 mm Hg in 4 Hauptfraktionen fraktioniert:

- 1) Siedepunkt 54 bis 57°C: 17 g,
- 2) Siedepunkt 75 bis 81°C: 4,2 g,
- 3) Siedepunkt 81 bis 83°C: 9,5 g,
- 4) Siedepunkt 83 bis 87°C: 23 g.

Der Druck wurde anschliessend auf 0,1 mm Hg reduziert und eine Fraktion, die 2,6 g wog, wurde erhalten. Der verbleibende Rückstand wog 40 g. Die Analyse durch ^1H -NMR der zweiten, dritten und vierten Fraktion zeigte, dass sie insgesamt 29,4 g (0,104 Mol) $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ (J 13,8; δ 3,23 ppm) und 7,3 g (0,042 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (J 13,1; δ 2,51 ppm) enthielten. Der aus der Literatur für $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ bekannte Wert ist J 13,2; δ 2,15 ppm. Die Ausbeute an $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$, bezogen auf die Phosphorbeschickung, beträgt 35% bzw. 14%.