

II. Nickel auf anorganischem Träger (10-proz. Nickel) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zimtsäure in 96-proz. Alkohol (0.75 g Zimtsäure in 50 ccm), 5.0 g 10-proz. Katalysator.

Zeit in Minuten:	5	10	20	30	50	70	90	110
Verbr. Wasserstoff in ccm:	12	22.5	41.5	59	89.5	116.5	130.9	138.5
Ber. 113.6. Gef. 124.0.								

6. Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann: Über Phosphin-sulfide und Phosphin-selenide.

(Eingegangen am 29. November 1915.)

Phosphinsulfide entstehen durch Addition von Schwefel an Phosphine. So berichten Cahours und Hofmann¹⁾, daß Trimethyl- und Triäthylphosphin sehr leicht Schwefel anlagern, und Michaelis und v. Soden²⁾ haben beobachtet, daß Triphenylphosphin Schwefel schon addiert, wenn die Lösungen in Schwefelkohlenstoff mit einander vermischt werden.

Auch Phosphine, die neben dem organischen Rest noch ein oder zwei Halogenatome enthalten, geben Anlagerungsprodukte mit Schwefel, wie Michaelis und Köhler³⁾ beim Phosphenylchlorid gezeigt haben, das Schwefel zuerst nur auflöst, ihn aber dann beim Erwärmen unter heftigem Aufkochen addiert.

Verschiedentlich hat auch das Phosphorthiochlorid als Ausgangsmaterial zur Darstellung von substituierten Phosphinsulfiden gedient. So erwies sich die Synthese nach Friedel-Crafts als sehr vorteilhaft zur Gewinnung von Toluol- und Xylol-dichlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ und $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{Cl}_2$, aus Phosphorthiochlorid und Toluol bzw. Xylol⁴⁾.

Ferner gelang es, die drei Chloratome des Phosphorthiochlorids ganz oder teilweise gegen organische Reste auszutauschen, wenn das Chlor durch Wasserstoff oder Natrium gebunden wurde, und so erhielten Chevrier⁵⁾ und später Pistschimuka⁶⁾ durch Umsetzung mit Alkohol Reaktionsprodukte, in denen das Chlor völlig oder teilweise durch Äthoxygruppen ersetzt war.

¹⁾ A. 104, 29 [1857]. ²⁾ A. 229, 307 [1885]. ³⁾ B. 9, 1053 [1876].

⁴⁾ Michaelis, A. 293, 200 [1896]. ⁵⁾ C. r. 68, 294.

⁶⁾ J. pr. [2] 84, 746 [1911].

Eine ähnliche Reaktion beobachteten Autenrieth und Hildebrand¹⁾ bei Versuchen mit Phosphorthiochlorid und Phenol in alkalischer Lösung. Wurde eine Lösung von Phenol in 10-prozentiger Natronlauge mit Phosphorthiochlorid in der Kälte geschüttelt, so entstanden nebeneinander Triphenoxy-phosphinsulfid, Diphenoxy-monochlor-phosphinsulfid und Phenoxy-dichlor-phosphinsulfid (Triphenylthiophosphat, Diphenylthiophosphor-monochlorid und Phenoxythiophosphor-dichlorid²⁾).

Im Anschluß an Versuche von Sauvage³⁾, der die Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Magnesiumarylen studiert hat, haben wir versucht, Organomagnesiumverbindungen auf Phosphorthiochlorid einwirken zu lassen. Sauvage hat seine Untersuchungen mit dem Ergebnis durchgeführt, daß »bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Organomagnesiumverbindungen Körper entstehen von der Zusammensetzung $O:P:R_3$ und $O:P\begin{smallmatrix} R_2 \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$. Die letzteren zersetzen sich

mit Wasser zu $O:P\begin{smallmatrix} R_2 \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$ «. Er hat allerdings nur die Phenyl-, Benzyl- und Naphthalin-Verbindungen bearbeitet, ein Versuch mit Magnesiumhalogenalkylen wird nicht erwähnt. Es war nach diesen Versuchen zu erwarten, daß die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf das Phosphorthiochlorid an Stelle der von Sauvage erhaltenen Phosphinoxyde die entsprechenden Phosphinsulfide liefern würde, und diese Erwartung hat sich im wesentlichen auch bestätigt.

Die Einwirkung von Phosphorthiochlorid auf die organischen Magnesiumhalogene ist außerordentlich heftig. Magnesiumbrombenzol lieferte in guter Ausbeute Triphenyl-phosphinsulfid, das auf dem Wege der Schwefelanlagerung früher von Michaelis und v. Soden erhalten worden war. Daneben entstanden — wie auch bei allen andern Reaktionen — Sulfine, die nicht isoliert werden konnten, sich aber durch den unangenehmen Geruch bemerkbar machten. Magnesiumnaphthylbromid (α und β) gab trotz lebhafter Reaktion nur Schmieren, aus denen sich kein einheitliches Produkt isolieren ließ, während

¹⁾ B. 31, 1100 [1898].

²⁾ Die in der Literatur meist angewendete Nomenklatur für die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen ist nicht immer korrekt und einheitlich. Um eine konsequente und eindeutige Bezeichnung der von uns untersuchten und neu dargestellten Verbindungen zu ermöglichen, haben wir sie als Derivate des Phosphins, des Phosphinsulfids und des Phosphinselenids benannt. Die von anderen Autoren gebrauchten Namen sind, wo es nötig schien, in Klammern beigefügt worden.

³⁾ C. r. 139, 674. C. 1904, II, 1638.

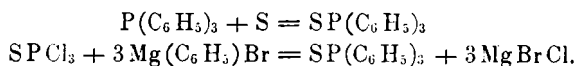
Sauvage beim Phosphoroxychlorid die erwarteten Produkte, wenn auch nicht krystallisiert, erhalten hatte.

Ganz genau wie Phosphoroxychlorid verhielt sich Phosphorthiochlorid gegen Benzylmagnesiumchlorid, so daß zwei gut krystallisierende Verbindungen, das Tribenzyl-phosphinsulfid $\text{SP}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ und das Dibenzyl-hydroxy-phosphinsulfid $\text{SP}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{OH}$, gewonnen wurden. Die letztere verdankt ihr Entstehen voraussichtlich einem primär gebildeten Monochlorid, das beim Zersetzen der Magnesiumverbindung durch Wasser in die freie Säure übergeht. Der saure Charakter der Verbindung äußert sich in der Löslichkeit in Alkalien; aus der alkalischen Lösung fällt Säure den Körper wieder aus.

Nicht so einfach wie die aromatischen Magnesiumverbindungen reagierten die aliphatischen. Molekulare Mengen von Methylmagnesiumjodid und von Äthylmagnesiumbromid gaben mit dem Phosphorthiochlorid stets Öle ohne konstanten Siedepunkt, die auch auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnten. Erst bei Anwendung eines dreifachen Überschusses der Organomagnesiumverbindung entstand das Diäthyl-hydroxy-phosphinsulfid, $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{OH}$. Daneben bildet sich wahrscheinlich ein Monoäthyl-Derivat, allerdings in so geringen Mengen, daß es nicht gefaßt werden konnte, das das Hauptprodukt verunreinigt, so daß es erst durch vielmaliges Umkrystallisieren analysenrein wird.

So wirken also Organomagnesiumverbindungen auf Phosphorthiochlorid ähnlich wie auf die entsprechende Sauerstoffverbindung des Phosphors ein. Bei aromatischer Bindung erfolgt die Reaktion leichter und einheitlicher als bei aliphatischer: Phenylmagnesiumbromid bewirkt den Austausch aller Chloratome; mit Benzylmagnesiumbromid werden in der Hauptmenge des Ausgangsmaterials nur zwei Chloratome ersetzt, während der völlige Ersatz nur in geringem Maße stattfindet; mit Äthylmagnesiumbromid schließlich läßt sich nur die Substitution von bestenfalls zwei Chloratomen erzwingen. Das nicht substituierte Chlor wird dann bei der Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Wasser durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

Die Phosphinsulfide, die aus dem Phosphorthiochlorid durch Einwirkung von Grignardschem Reagens gewonnen werden können, sind, wie oben erwähnt, auch durch Addition von Schwefel an Phosphine zugänglich, entsprechend den Formeln:



Die Produkte beider Reaktionen haben sich in allen Fällen als identisch erwiesen. Nun ist aber der Phosphor in allen Körpern,

die durch Schwefelanlagerung entstehen, unzweifelhaft fünfwertig. Die mit diesen Körpern identischen, vom Phosphorthiochlorid aus hergestellten Produkte müssen demnach ebenfalls fünfwertigen Phosphor enthalten. Da nun die Grignardsche Reaktion bei tiefen Temperaturen verläuft und vermöge ihrer milden Wirkungsweise bei viel empfindlicheren Körpern als Phosphorthiochlorid angewendet werden kann, ohne daß Umlagerung eintritt, so darf man annehmen, daß schon im Phosphorthiochlorid der Phosphor fünfwertig auftritt. In der neuesten Auflage des Handbuchs von Gmelin-Kraut¹⁾ wird

jedoch für diesen Körper noch die Struktur
$$\text{P} \begin{array}{l} \text{S}-\text{Cl} \\ \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$$
 in Erwägung ge-

zogen. Die Formel stammt wohl noch aus der Zeit, in der man den Elementen eine konstante Valenz zuschrieb und sie wurde von Thorpe²⁾ abgeleitet aus Berechnungen des spezifischen Volumens des Phosphoratoms, um die konstante Dreiwertigkeit des Phosphors zu verteidigen. Daß seine Schlüsse nicht sicher waren, geht aus der Tatsache hervor, daß Ramsay³⁾ auf Grund der gleichen Betrachtungen die andere

Formel
$$\text{S} = \text{P} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$$
 aufstellte. Durch die Identität der auf den beiden

oben beschriebenen Wegen dargestellten Verbindungen ist ein experimenteller Beweis für die Formel mit fünfwertigem Phosphor erbracht.

Auch die von Wassiljew⁴⁾ geäußerte Annahme, daß Phosphorthiochlorid ein eutektisches Gemisch sei aus einem Teil Phosphorpentasulfid und drei Teilen Phosphorpentachlorid, ist durch unsere Versuche widerlegt; denn weder Phosphorpentasulfid noch -chlorid geben die erhaltenen Produkte.

Da zu erwarten war, daß eine dem Phosphorthiochlorid analog gebaute Selenverbindung ähnliches Verhalten gegen das Grignard-sche Reagens zeigen würde, wurden Versuche zur Darstellung eines Phosphorselenochlorids unternommen.

In dem Lexikon der anorganischen Verbindungen von Hoffmann⁵⁾ fand sich zwar eine Angabe, nach der das Selenophosphorchlorid von Baudrimont⁶⁾ dargestellt worden sein soll. Diese Angabe beruht jedoch auf einem Irrtum; Baudrimont kennt zwar eine Molekularverbindung $\text{PCl}_3, \text{SeCl}_2$ ⁷⁾, von einem Selenophosphorchlorid, SePCl_3 , ist jedoch nirgends die Rede.

¹⁾ Bd. I, 3, 349.

²⁾ B. 8, 331 [1875].

³⁾ B. 13, 2147 [1880].

⁴⁾ C. 1910, II, 56.

⁵⁾ Bd. I, 120.

⁶⁾ A. ch. [4] 2, 10 u. 37.

⁷⁾ J. 1864, 139.

Überhaupt war in der uns zur Verfügung stehenden Literatur keine Vorschrift zur Darstellung dieses Produktes gegeben, ebenso wenig ist ihm aber auch die Existenzmöglichkeit abgesprochen, so daß Versuche, es zu erhalten, nicht aussichtslos erschienen.

Alle Bemühungen, die zur Darstellung von Phosphorthiochlorid ausgearbeiteten Methoden auf die entsprechenden Selenverbindungen zu übertragen, hatten jedoch keinen Erfolg. Weder ließ sich Selen an Phosphortrichlorid anlagern, noch ließ sich der Sauerstoff im Phosphoroxychlorid oder der Schwefel im Phosphorthiochlorid durch Selen ersetzen. Die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Phosphorpentaselenid lieferte ein Gemisch von Selenchlorür und Phosphortrichlorid. Da der direkte Weg nicht zum Ziel führte, so wurde versucht, auf einem Umweg zu der gewünschten Verbindung zu gelangen.

Da nach Michaelis und v. Soden¹⁾ Phosphine Selen anlagern, so konnte man annehmen, daß Phosphorigsäureester zur gleichen Addition befähigt sein würden. Andererseits waren Thiophosphorsäureester in einigen Fällen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt worden, was zur Hoffnung auf eine ähnliche Reaktion bei den Selenophosphorsäureestern berechtigte.

Es erschien daher zweckmäßig, das von Noack²⁾ und später von Anschütz und Emery³⁾ untersuchte Phenoxydichlorphosphin (Phenylphosphorigsäure-dichlorid) zunächst darzustellen. Da dieses Produkt beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr nach den Erfahrungen von Ephraim⁴⁾ unter Addition von Schwefel in das Phenoxydichlor-phosphinsulfid (Thiophosphorsäure-phenylester-dichlorid) übergeht, so bestand die Möglichkeit, daß es bei ähnlichen Versuchsbedingungen Selen anlagern und das Phenoxydichlor-phosphinselenid geben könne. Ließ sich dann in diesem letzten Produkt mit Phosphorpentachlorid die Phenoxylgruppe durch Chlor ersetzen, so mußte das gesuchte Phosphorselenochlorid entstehen.

Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, nahmen jedoch nicht den erwarteten Verlauf. Zwar wurde das Selen, das man in feingepulvertem Zustande mit dem Phenoxydichlorphosphin zwei Stunden im Rohr auf 250° erhitze, angelagert, wie schon das äußere Aussehen des Reaktionsproduktes zeigte, aber als die entstandene rotbraune Flüssigkeit im Vakuum destilliert wurde, ging zuerst reichlich Phosphortrichlorid über, dann folgte wenig Ausgangsmaterial, und schließlich destillierte ein zu weißen Nadeln erstarrender

¹⁾ l. c. ²⁾ A. 218, 85 [1883].

³⁾ A. 239, 310 [1887].

⁴⁾ B. 44, 634, 3414 [1911].

Körper, der sich durch die Analyse als Diphenoxy-chlor-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, erwies. Daneben waren noch kleine Mengen von Triphenoxy-phosphinselenid entstanden. Von dem erwarteten Phenoxy-dichlor-phosphinselenid jedoch wurde keine Spur erhalten.

Daß die Bildung der erwarteten Verbindung unterbleibt, ist, wie spätere Versuche zeigten, dadurch begründet, daß Phenoxy-dichlor-phosphin beim Erhitzen unter Bildung von Phosphortrichlorid, wie Noack¹⁾ schon beobachtet hat, teils in das Diphenoxy-chlor-phosphin, teils in das Triphenoxy-phosphin übergeht, und zwar schon bei einer Temperatur, bei der noch kein Selen addiert wird. Als nämlich eine Bombe, genau wie oben beschrieben beschickt, im Wasserbad zwei Stunden, dann einen und zuletzt mehrere Tage erhitzt wurde, ergab die Destillation unter vermindertem Druck zuerst immer viel Phosphortrichlorid, dann folgte bei etwa 90° etwas Ausgangsmaterial, dann destillierte bei 170° das Diphenoxy-chlor-phosphin und schließlich ging bei etwa 260° das Triphenoxy-phosphinselenid, das sich bei der Destillation gebildet hatte, über.

Bei höherer Temperatur erfolgt die Anlagerung des Selen an die beiden beim Erhitzen des Ausgangsmaterials entstandenen Produkte gleichzeitig, so daß das Diphenoxy-chlor-phosphinselenid und das Triphenoxy-phosphinselenid neben einander entstehen, wie aus dem Verhalten des Reaktionsproduktes gegen Ammoniak in alkoholischer Lösung hervorgeht. Bringt man nämlich das Gemisch der beiden Selenide in alkoholischer Lösung mit Ammoniak zusammen, so wird das Triphenoxy-phosphinselenid abgeschieden, während das chlorhaltige Selenid eine Aminoverbindung gibt, die im Alkohol gelöst bleibt und nach dem Filtrieren durch Wasserzusatz abgeschieden werden kann.

Ferner entstehen noch geringe Mengen des Triphenoxy-phosphinselenids bei der Destillation des rohen Diphenoxy-chlor-phosphinselenids, da dieses die Neigung zeigt, unter Abspaltung von Selen und Phosphortrichlorid in das einheitlich substituierte Produkt überzugehen, so daß sich auch hier die Regel bestätigt, daß der einheitlich gebaute Körper der beständigste ist.

Fixe Alkalien führen diese Verbindungen nicht etwa in Salze einer Selenophosphorsäure über, sondern bewirken völligen Zerfall in Selen, phosphorige Säure und Phenol, analog den Beobachtungen, die Noack²⁾ bei dem Diphenoxy-chlor-phosphin (Phenyl-phosphorigsäureester-monochlorid) gemacht hat.

¹⁾ A. 218, 85 [1883].

²⁾ l. c.

Ammoniak reagiert milder und liefert ein Aminoderivat, das Diphenoxy-amino-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, das den Schmp. 78° zeigt. Ähnlich verhält sich Hydrazin, so daß ein bei 68° schmelzendes Hydrazid erhalten werden kann.

Phosphorpentachlorid führt in unkontrollierbarer Reaktion eine tiefgreifende Zerstörung des Ausgangsmaterials herbei. Das Reaktionsgemisch wird von Wasser, Alkohol und Äther zersetzt, Benzol löst etwas Selenchlorür heraus, so daß auch auf diesem Wege das gesuchte Phosphorselenochlorid nicht dargestellt werden kann.

Die Beobachtung, daß die Anlagerung des Selen am glattesten bei dem halogenfreien Triphenoxy-phosphin erfolgt und mit steigendem Chlorgehalt des Ausgangsmaterials schwieriger wird, führte zu der Vermutung, daß es die Halogenatome sind, die der Anlagerung entgegenwirken. Eine sterische Hinderung scheint aber dabei nicht in Frage zu kommen, da drei Phenylgruppen trotz größerer Raumerfüllung die Addition begünstigen. Wahrscheinlicher ist vielleicht die Erklärung, daß das Chlor infolge seines stark negativen Charakters soviel Valenz vom Phosphor beansprucht, daß er nicht mehr instande ist, Selen zu binden, da auch bei anderen Elementen von Biltz eine Verminderung der Bindekraft durch Verbindung mit Chlor beobachtet worden ist¹⁾.

Eine Prüfung dieser Annahme war möglich durch die Untersuchung der Frage, wie die Anlagerung durch andere Atome oder Atomgruppen am Phosphor beeinflußt würde.

Zu diesem Zweck wurden zunächst aus Phosphortribromid und Phenol das Phenoxy-dibrom-phosphin und das Diphenoxy-brom-phosphin dargestellt und diese in analoger Weise mit Selen zusammengebracht. Dabei ergab sich, daß ersteres ebensowenig Selen anlagert wie die entsprechende Chlorverbindung, daß dagegen bei letzterem die Addition leichter und bei niedrigerer Temperatur erfolgt.

Treten indifferente organische Reste an die Stelle des Halogens, so erfolgt die Addition des Selen sehr leicht, denn Pistschimuka²⁾ berichtet, daß sich Selen mit Triäthoxy-phosphin (Triäthyl-phosphorigsäureester) beim bloßen Zusammenbringen unter Wärmeabgabe vereinigt. Versuche, die Halogenatome durch positive Reste zu ersetzen und dann die Selenanlagerung zu untersuchen, waren nicht möglich, da Ammoniak und Hydrazin völlige Zerstörung der Ausgangskörper bewirken, und organische Basen wie Anilin, Methylanilin und Piperidin, von denen eine mildere Einwirkung zu erwarten war, unter Bildung ihrer Chloride und stickstoffhaltiger Öle reagierten, die bei der

¹⁾ A. 296, 263 [1897].

²⁾ J. pr. [2] 84, 755 [1911].

Destillation im Vakuum Phenol und andere Produkte weitgehender Zersetzung lieferten.

Es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, daß das stark negative Chlor auf die Anlagerung des Selen einen hindernden Einfluß ausübt. Weniger beeinflußt wird sie durch das schwächer negative Brom, während sie nach Ersatz des Halogens durch indifferente organische Reste glatt eintritt.

Das Analogon des Selen im periodischen System, der Schwefel, verhält sich ganz ähnlich, wie die Wiederholung und Erweiterung der von Ephraim¹⁾ angestellten Versuche zeigte. Auch hier bestehen mit steigendem Halogengehalt der Phosphorverbindungen graduelle Unterschiede bei der Addition, nur ist im allgemeinen die Neigung zur Anlagerung an Phosphor größer als beim Selen. Daher wird Schwefel auch an das Phenoxy-dichlor-phosphin angelagert, was beim Selen, wie oben gezeigt, nicht geschieht. Übrigens scheint die Beeinflussung der Schwefeladdition nicht durch die Chloratome allein bewirkt zu werden, sondern sie dürfte vielmehr durch das Zusammenwirken der Halogenatome und der organischen Substituenten bedingt sein, da nach Versuchen von Henry²⁾ das Phosphortrichlorid bei 130° Schwefel anlagert. Die entsprechenden Bromverbindungen lagern, wie zu erwarten war, ebenfalls Schwefel an und zwar schon bei erheblich niedrigerer Temperatur.

Additionsversuche mit Tellur verliefen in allen Fällen resultatlos.

Die Bindekraft des Phosphors für die drei Elemente nimmt also mit steigendem Atomgewicht ab. Wird die Valenz des Phosphors durch andere Elemente schon stark beansprucht, wie man es bei zwei Chloratomen annehmen muß, so kann er zwar noch Schwefel anlagern, während er das Selen nicht mehr zu binden vermag.

Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß in den Seleniden das Selen durch Schwefel verdrängt werden kann. So entstand aus dem Triphenoxy-phosphinselenid, wenn es mit Schwefel erhitzt wurde, unter Abscheidung von Selen das Triphenoxy-phosphinsulfid. Umgekehrt aber war eine Verdrängung von Schwefel durch Selen auch bei großem Selenüberschuß nicht möglich.

Daß bei Versuchen von Krafft und Vorster³⁾ Sulfone durch Schmelzen mit Selen in die entsprechenden Selenide übergeführt werden können, steht nur scheinbar in Widerspruch mit unseren Erfahrungen, da hier augenscheinlich das flüchtige Schwefeldioxyd vom Selen verdrängt wird, ein Effekt, der ebensogut auch durch Schwefel erreicht werden konnte. Die Verdrängungsmöglichkeit ist also an die

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 2, 638 [1869].

³⁾ B. 26, 2813 [1893].

Existenz der Gruppe SO_2 gebunden. Schon die Gruppe SO wird gegen Selen nicht mehr ausgetauscht, wie ein Versuch mit Phenylsulfoxyd und Selen bewies.

Da ein Einfluß der am Phosphor haftenden Halogenatome auf die Betätigung seiner Bindekraft in den untersuchten Fällen deutlich erwiesen war, schien es von Interesse, zu prüfen, in welchem Sinne Veränderungen im Bau des mit dem Phosphor verbundenen organischen Restes wirken würden. Es wurde daher die Aufnahmefähigkeit für Schwefel und Selen an Phosphinderivaten geprüft, die entweder drei Reste von *o*- oder *p*-Kresol oder *p*-Chlor-phenol am Phosphor gebunden enthielten, oder einen oder zwei dieser Reste neben Chloratomen.

Die Ausgangskörper wurden durch direkte Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das betreffende Phenol erhalten. Die chlorhaltigen Verbindungen sind stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die sich an feuchter Luft schnell zersetzen und beim Erwärmen leicht in die einheitlich gebauten Körper — das Phosphortrichlorid und das rein organisch substituierte Phosphin — übergehen. Wesentlich beständiger sind die chlorfreien Produkte, die allerdings bei längerer Einwirkung von Wasser ebenfalls zersetzt werden. Die Kresolderivate sind dicke, schwach gelbliche Öle; der Chlorphenolkörper krystallisiert in Nadeln, die bei 48° schmelzen.

Beim Nitrophenol ließ sich nur ein Tri-(*p*-nitro-phenoxy)-phosphin erhalten und auch dieses war für Anlagerungsversuche nicht geeignet, da es sich, nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, explosionsartig zersetzte.

Um die Anlagerungsbedingungen bei den Kresol- und bei den Chlorphenolkörpern festzustellen, erhitzte man sie mit der berechneten Menge Schwefel oder Selen in einem kleinen Kölbchen, in das ein Thermometer eingeführt war, unter beständigem Umschütteln ganz langsam auf dem Drahtnetz. Von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben zeigten an, ob Schwefel oder Selen gelöst waren oder ob schon eine Vereinigung stattgefunden hatte.

Beim Schwefel kündigt sich die Reaktion durch ein leichtes Aufsieden des Gemisches an. Ein scharfer Farbumschlag von schwefelgelb in farblos oder seltener grünlich-braun bezeichnet das Ende. Wird er genau beachtet und jede Überhitzung vermieden, so erstarrt die Masse meist von selbst und zeichnet sich durch einen hohen Grad von Reinheit aus.

Viel weniger genau konnte die Temperatur bei der Anlagerung des Selens festgestellt werden. Immer bleibt nämlich etwas Selen unangegriffen zurück. Außerdem zersetzt sich das Additionsprodukt zum Teil wieder unter Abscheidung von rotem Selen, so daß man

wohl einen Gleichgewichtszustand annehmen kann. Die bei entsprechenden Versuchen mit Schwefel beobachtete Temperatursteigerung unterbleibt. Vielmehr wird während des ganzen Prozesses Wärme verbraucht. So mußte man sich begnügen, diejenige Temperatur festzustellen, bei der die beste Ausbeute an reinem Produkt erhalten wurde.

Die Verbindungen, die zwei Chloratome am Phosphor enthalten, lagern unter den gegebenen Bedingungen nur Schwefel an: die *p*-Kresolverbindung bei 220°, der *o*-Kresol- und der *p*-Chlorphenolkörper bei 230°. Die entstehenden Produkte sind wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die sich mit Alkohol und Äther leicht mischen, von Wasser nur langsam zersetzt werden, wogegen die Ausgangskörper mit Wasser augenblicklich zerfallen. Addition von Selen war unter gleichen Versuchsbedingungen nicht zu erreichen.

Die Verbindungen, die nur ein Chloratom am Phosphor enthalten, lagern sowohl Schwefel als auch Selen an. Die Anlagerung von Schwefel erfolgt beim *p*-Kresolkörper bei 180°, beim *o*-Kresolkörper bei 205°, während der *p*-Chlorphenolkörper erst bei 210–215° addiert. Derselbe graduelle Unterschied zeigt sich bei der Selenanlagerung. Hier erfolgt die Vereinigung mit der *p*-Kresolverbindung bei 200°, beim *o*-Kresolderivat bei 220° und bei der Chlorphenolverbindung gegen 275°. Die Anlagerungsprodukte sind mit Ausnahme der beiden *o*-Kresolkörper fest.

Die Verbindungen, bei denen nur organische Reste am Phosphor haften, lagern Schwefel und Selen verhältnismäßig leicht an. Die Anlagerung des Schwefels tritt beim *p*-Kresolkörper bei 140–150° ein, beim *o*-Kresol- und *p*-Chlorphenol-Derivat bei 200–210°, während das Triphenylphosphin bei 180–190° anlagert¹⁾. Die erhaltenen Produkte sind feste, beständige Körper.

Für das Tri-(*p*-chlor-phenoxy)-phosphinsulfid (Tri-*p*-chlorphenylthiophosphat) wird von Autenrieth und Hildebrand²⁾ eine Darstellungsmethode angegeben, die vom Phosphorthiochlorid ausgeht und dies mit in Natronlauge gelöstem Chlorphenol behandelt. Das so dargestellte Produkt soll den Schmp. 113–114° besitzen. Im Gegensatz dazu schmilzt der durch Addition von Schwefel an das Tri-(*p*-chlor-phenoxy)-phosphin gewonnene Körper bei 85–86°. Für diese Versuche war das Ausgangsmaterial besonders sorgfältig gereinigt worden, und es entsprach den Angaben von Michaelis³⁾. Außerdem konnte das gleiche Produkt auch erhalten werden aus dem gleichfalls von Michaelis⁴⁾ beschriebenen Selenderivat durch Erhitzen mit

¹⁾ A. 253, 116 [1889].

²⁾ B. 31, 1108 [1898].

³⁾ B. 31, 1053 [1898].

⁴⁾ l. c.

Schwefel, eine Reaktion, bei der nach früher erwähnten Versuchen ein glatter Ersatz des Selen durch Schwefel erfolgt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die genannten Autoren in dem bei 113—114° schmelzenden Körper das Tri-(*p*-chlor-phenoxy)-phosphinsulfid nicht unter den Händen gehabt haben.

Selen lagert sich an das Tri-(*p*-kresoxy)-phosphin beim Erwärmen auf 170° an, während sich das Tri-(*o*-kresoxy)- und das Tri-(*p*-chlor-phenoxy)-phosphin erst bei 230—240° damit vereinigen. Dieselbe Anlagerungstemperatur zeigt das Triphenoxyphosphin. Alle drei Selenverbindungen sind sehr beständig gegen Luft und Licht, wochenlang war keine Spur der sonst bei den Selenkörpern bald auftretenden Rotfärbung zu beobachten.

Durch Einführen von Substituenten in den Benzolring werden also prinzipielle Unterschiede bezüglich der Anlagerungsfähigkeit des Phosphors nicht erreicht. Diese Substituenten wirken auf die Bindekraft des Phosphors selbst nicht mehr ein. In dem Maße aber, wie sie den Charakter des betreffenden Phenolderivates verändern, wird die Anlagerungsfähigkeit geschwächt oder verstärkt: das schwach saure *p*-Kresolderivat lagert leichter an als das Phenol-, und dieses leichter als das *p*-Chlorphenolderivat. Für die geringere Additionskraft der *o*-Kresolverbindungen muß man wohl sterische Hinderung als Grund annehmen. Ist diese aber erst überwunden, dann entstehen ganz besonders stabile Körper.

Es lassen sich somit aus unsern Versuchen gewisse Regelmäßigkeiten bei der Anlagerung von Schwefel und Selen an Verbindungen des dreiwertigen Phosphors ableiten. Zunächst ist die Neigung zur Aufnahme von Schwefel größer als die zur Addition von Selen. Ferner wird die Addition der beiden Elemente durch andere mit dem Phosphor verbundene Atome und Atomgruppen in verschiedener Weise beeinflußt. Ist der Phosphor mit drei Halogenatomen verbunden, so addiert er zwar Schwefel, aber nicht mehr Selen. In Verbindungen, in denen neben Chlor auch organische Reste am Phosphor haften, ist die Additionsfähigkeit beiden Elementen gegenüber herabgesetzt. Sie ist aber auch hier für Selen geringer als für Schwefel. Letzterer wird bei Gegenwart von zwei Chloratomen addiert, das Selen erst dann, wenn nur noch ein Chloratom mit dem Phosphor verbunden ist. Bei den halogenfreien Derivaten erreicht die Bindefähigkeit für beide Elemente ihren Höhepunkt. Bei den entsprechenden Bromverbindungen bestehen die gleichen Unterschiede, nur erfolgt hier die Addition im ganzen etwas leichter, wahrscheinlich, weil die Valenz des Phosphors durch die Bromatome weniger beansprucht wird. Einführung von Substituenten in die Phenolreste scheint einen wesentlichen Einfluß

auf die Additionsmöglichkeit nicht auszuüben. Die Beständigkeit der Verbindungen erhöht sich mit dem Übergang des Phosphors aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand. So ist Phosphorthrichlorid leicht zersetzlich, während Phosphorthiochlorid beständiger ist. Ebenso sind die von uns untersuchten substituierten Phosphine wesentlich leichter zersetzlich als die durch Addition entstandenen Sulfide und Selenide.

Eine ähnliche Abstufung zeigt sich schließlich bei den Derivaten des fünfwertigen Phosphors. Mit der Zahl der organischen Reste, die an Stelle von Chlor treten, wächst die Beständigkeit der Verbindung, wie aus der Reihe vom Phosphorthiochlorid zum Triphenyl-phosphin-sulfid hervorgeht, in der die halogenfreie Verbindung die beständigste ist

Experimentelles ¹⁾.

Phosphorthiochlorid und Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g (1 Atom) Magnesiumspäne werden mit 15.7 g (1 Mol.) in wenig Äther gelöstem Brombenzol zusammengebracht. Zu dem erkalteten Reaktionsprodukt setzte man 5.6 g ($\frac{1}{3}$ Mol.) Phosphorthiochlorid tropfenweise unter starker Kühlung hinzu. Es bildeten sich dicke weiße Massen, die nach beendeter Reaktion mit Schwefelsäure zersetzt wurden. Darauf ätherte man aus und trocknete die Ätherlösung über Glaubersalz. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das beim Abkühlen erstarrte. Aus Alkohol oder aus Äther umkrystallisiert, bildet das Produkt weiße Nadeln vom Schmp. 161°, die, wenn rein, in Alkohol und Äther sehr schwer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich sind. Die Analyse gab für Triphenyl-phosphin-sulfid stimmende Werte.

0.1010 g Subst.: 0.0790 g BaSO₄, 0.0388 g Mg₂P₂O₇.

SP(C₆H₅)₃. Ber. S 10.9, P 10.56.

Gef. » 10.7, » 10.70.

Der Körper ist identisch mit dem von Michaelis und v. Soden²⁾ durch direkte Vereinigung molekularer Mengen von Triphenylphosphin und Schwefel in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff dargestellten Produkt. Ihre Angaben über das Verhalten des Produkts wurden im wesentlichen bestätigt. Nur liegt der Schmelzpunkt, den sie zu 157.5° angeben, etwas höher, und dann ist das Produkt nicht unlöslich in Äther.

Phosphorthiochlorid und Benzylmagnesiumchlorid.

Zu 3.6 g (1 Atom) mit trockenem Äther übergossenem Magnesium ließ man 19 g (1 Mol.) in Äther gelöstes Benzylchlorid langsam zu-

¹⁾ Vergl. Ch. Grossmann, Über Sulfophosphine und Derivate der Sulfo- und Seleno-phosphorsäure, Inaug.-Dissert., Marburg 1915.

²⁾ A. 229, 307 [1885].

tropfen. Unter starker Kühlung wurden dann 8.5 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) mit Äther verdünntes Phosphorthiochlorid tropfenweise zugegeben. Beim Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure und Ausäthern schied sich ein feines weißes Pulver ab, das abfiltriert werden konnte. Aus Chloroform mehrmals umkrystallisiert, gab es feine weiße Nadeln vom Schmp. 274° , identisch mit dem von Letts und Collie¹⁾ durch Erhitzen von Tetrabenzyl-phosphonium-disulfat erhaltenen Tribenzyl-phosphinsulfid.

0.0928 g Sbst.: 0.0641 g BaSO_4 , 0.0304 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{SP}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$. Ber. S 9.52, P 9.2.

Gef. » 9.5, » 9.13.

Die über Glaubersalz getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Abdestillieren ein erstarrendes gelbliches Öl. Dieser Rückstand wurde zur völligen Reinigung von Beimengungen des in Äther fast unlöslichen Tribenzyl-phosphinsulfids mit kaltem Äthermehrmals ausgezogen. Das aus diesen Auszügen durch Verdunsten des Äthers erhaltene Produkt krystallisierte man schließlich aus Eisessig um. Es entstanden dann glänzende, bei 171° schmelzende Blättchen, die in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig löslich, in Benzol und Äther leicht löslich waren. Die Analyse gab Werte, die für ein Dibenzyl-hydroxy-phosphinsulfid stimmen.

0.1542 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.0826 g H_2O . — 0.0980 g Sbst.: 0.0421 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1036 g Sbst.: 0.0912 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{OH}$. Ber. C 64.13, H 5.78, S 12.21, P 11.84.

Gef. » 64.36, » 5.98, » 12.09, » 11.99.

Der saure Charakter des Produkts zeigt sich an seiner Löslichkeit in Natronlauge. Auch beim Kochen mit Sodalösung geht es, wenn auch schwer, in Lösung. Durch Salzsäure wird es aus beiden Lösungen wieder abgeschieden.

Phosphorthiochlorid und Äthylmagnesiumbromid.

Da die Reaktion nur bei großem Überschuß der Organomagnesiumverbindung den gewünschten Verlauf nimmt, wurden 2.4 g (1 Atom) Magnesium mit 9.5 g (1 Mol.) Äthylbromid zusammengebracht und dann in der Kältemischung 2 g (ca. $\frac{1}{8}$ Mol.) mit Äther verdünntes Phosphorthiochlorid eingetropft. Nach beendeter Reaktion wurden die entstandenen Produkte sehr vorsichtig mit Eisstückchen und kalter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das leicht zu glänzenden Blättchen erstarrte, die auf Ton abgepreßt und aus Ligroin mehrmals um-

¹⁾ Trans. soc. Edinb. [1] 30, 214.

krystallisiert wurden. Sie schmolzen scharf bei 76° und waren leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser. Auch in Natronlauge löste sich der Körper und fiel beim Ansäuern wieder aus. Die Analyse gab die für das Diäthyl-hydroxy-phosphinsulfid stimmenden Werte.

0.1626 g Sbst.: 0.2095 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$. Ber. C 34.86, H 7.97.

Gef. » 35.14, » 8.02.

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Reaktionsprodukte aus Phenol und Phosphortrichlorid.

Das Phenoxy-dichlor-phosphin, das Diphenoxy-chlor-phosphin und das Triphenoxy-phosphin erhielt man nach den Angaben von Noack¹⁾ in der Modifikation von Anschütz und Emery²⁾ durch Einwirken von Phenol auf Phosphortrichlorid und Trennung der Produkte durch mehrfache Destillation im Vakuum. Ersteres lagert nur Schwefel an, die beiden letzteren addieren Schwefel und Selen.

Das Phenoxy-dichlor-phosphinsulfid entsteht durch halbstündiges Erhitzen des Phenoxy-dichlor-phosphins mit Schwefel im Rohr auf 220 – 230° und ist von Ephraim³⁾ als Thiophosphorsäurephenylester-dichlorid beschrieben worden.

Das Diphenoxy-chlor-phosphinsulfid, das zuerst von Anschütz und Emery⁴⁾, später von Ephraim⁵⁾ als Thiophosphorsäure-diphenylester-chlorid beschrieben worden ist, bildet sich schon beim Erhitzen von Diphenoxy-chlor-phosphin mit Schwefel im offenen Gefäß. Es ist dabei nicht empfehlenswert, auf 230° zu erhitzen, wie Ephraim angibt, da bei dieser Temperatur Nebenprodukte entstehen. Bei 200° entfärbt sich die bis dahin weingelbe Lösung des Schwefels im Ausgangsmaterial, und die Anlagerung tritt ein. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit völlig zu einer Krystallmasse, die, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 68° ergibt. Mit Hydrazinhydrat verrieben, liefert die Verbindung ein Hydrazid, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, das sich zunächst ölig abscheidet, beim Waschen mit Wasser aber erstarrt und dann, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 62 – 63° schmilzt.

0.1165 g Sbst.: 10.5 ccm N (22° , 733 mm).

$\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_3$. Ber. N 10.0. Gef. N 10.15.

¹⁾ A. 218, 85 [1883].

²⁾ A. 239, 310 [1887].

³⁾ B. 44, 3414 [1911].

⁴⁾ A. 253, 116 [1889].

⁵⁾ l. c.

Das Triphenoxy-phosphinsulfid (Thiophosphorsäure-triphenylester) ist von Schwarze¹⁾ aus Phosphorthiochlorid und Phenol, von Anschütz und Emery²⁾ aus Triphenoxyphosphin durch Erhitzen mit Schwefel auf 180—190° erhalten worden. Eine Abspaltung von Schwefel aus diesem Körper ist nicht zu erreichen. Man erhitzte das Produkt mit überschüssigem Quecksilber und schüttelte dann anhaltend kräftig durch. Nach dem Erkalten und der Trennung vom Quecksilber erwies sich das Ausgangsmaterial als unverändert.

Diphenoxy-chlor-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

12.6 g (1 Mol.) Diphenoxy-chlor-phosphin werden mit 5 g (etwas mehr als 1 Atom) Selen bis zur Klärung und schwachen Braunfärbung der Flüssigkeit erwärmt, was bei etwa 260° eintritt, und dann 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Zu starkes und zu langes Erhitzen beeinträchtigt die Ausbeute nicht nur bei dieser, sondern auch bei allen andern von uns beobachteten Selen-Anlagerungen. Man läßt bis zum völligen Erkalten auf dem Drahtnetz stehen und trennt dann das Hauptprodukt von dem sich immer bildenden Triphenoxy-phosphinselenid durch Destillation im Vakuum. Bei 11 mm Druck geht das Monochlorid bei etwa 200° unter geringer Zersetzung über. In der Vorlage erstarrt es zu feinen weißen Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol von dem ausgeschiedenen roten Selen gereinigt, bei 59—59.5° schmelzen. Wie die meisten Selenverbindungen, färben sie sich an Licht und Luft langsam rosa. Sie sind in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Alkohol und Methylalkohol löslich, dagegen ganz unlöslich in Wasser.

Zur Selenbestimmung wurde die Substanz nach Carius im Rohr mit Salpetersäure zersetzt. Der Rohrinhalt wurde zur Zerstörung der Salpetersäure mit Salzsäure gekocht und nach dem Abstumpfen der Säure durch Natriumcarbonat siedend heiß das Selen mit Hydrazinsulfat abgeschieden, im Gooch-Tiegel getrocknet und gewogen.

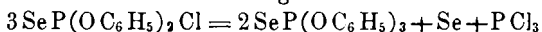
Bei der Chlorbestimmung nach Carius, die bei Gegenwart von Selen leicht zu hohe Werte liefert, löste man den Silberniederschlag zur Reinigung in Ammoniak und fällte nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Ammoniaks mit Salpetersäure zurück, durch welches Verfahren eine völlige Reinigung erzielt wurde.

0.1210 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0337 g H_2O . — 0.1492 g Sbst.: 0.0499 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0354 g Se. — 0.1035 g Sbst.: 0.0450 g AgCl.

$\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Ber. Se 23.87, P 9.35, C 43.52, H 3.10, Cl 10.70.

Gef. » 23.73, » 9.32, » 43.6, » 2.98, » 10.76.

Erhitzt man das Diphenoxy-chlor-phosphinselenid längere Zeit auf 180°, so wird Phosphortrichlorid, Selen und Phosphor abgespalten. Es entsteht im Sinne der Gleichung



¹⁾ J. pr. [2] 10, 233 [1874].

²⁾ l. c.

das Triphenoxy-phosphinselenid, das durch den Schmelzpunkt — allein und mit dem Vergleichspräparat gemischt — identifiziert wurde.

Beim Verreiben von Diphenoxy-chlor-phosphinselenid mit Phosphorpentachlorid wird das Reaktionsgemisch unter schwacher Erwärmung flüssig und erstarrt dann allmählich zu einer festen Masse, die sich beim Versuch, sie aus Alkohol oder Äther umzukristallisieren, unter Selenabscheidung zersetzt. Trocknes Benzol löst geringe Mengen der Substanz mit gelber Farbe; beim Abdunsten des Lösungsmittels erfolgt aber wieder Zersetzung. Die Reaktion liefert demnach wahrscheinlich unter weitgehendem Zerfall des Ausgangsmaterials Selenchlorür, Se_2Cl_2 , das sich beim Verdunsten einer benzolischen Lösung — wie ein Vergleichsversuch zeigte — ebenso verhält. Die Substanz in absolutem Benzol mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, gibt eine braungelbe Masse, vielleicht die Verbindung $\text{SeCl}_2, \text{PCl}_5$, da sie von Wasser nicht ganz so leicht zersetzt wird wie Selenchlorür und Phosphorpentachlorid.

Diphenoxy-amino-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2.\text{NH}_2$.

Diphenoxy-chlor-phosphinselenid wird in wenig Alkohol gelöst und unter Schütteln tropfenweise mit konzentriertem Ammoniak versetzt, bis der Geruch danach bestehen bleibt. Dann versetzt man mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und läßt längere Zeit stehen. Beim Reiben der Gefäßwänden fallen aus der milchigen Flüssigkeit große glänzende Krystallschuppen, die abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Schmp. 78° .

0.0760 g Sbst.: 3 ccm N (11.5° , 756 mm).

$\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2.\text{NH}_2$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.6.

Diphenoxy-hydrazino-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2.\text{NH.NH}_2$.

Diphenoxy-chlor-phosphinselenid mit Hydrazinhydrat verrieben gibt unter Erwärmung ein farbloses Öl, das beim Waschen mit Wasser erstarrt. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet es kleine weiße Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen damit reduziert. Schmp. 68° .

Triphenoxy-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

Der Körper bildet sich stets in geringer Menge neben dem Diphenoxy-chlor-phosphinselenid und kann aus dem Destillationsrückstand gewonnen werden. Allerdings ist er dann durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigt. Besser erhält man ihn durch Erhitzen von Triphenoxy-phosphin mit überschüssigem Selen auf etwa 240° . Die Masse erstarrt beim Abkühlen und Reiben. Das Produkt kristallisiert in kleinen weißen Nadeln aus Methylalkohol und schmilzt

bei 73—74°. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

0.2213 g Sbst.: 0.4498 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.3771 g Sbst.: 0.0763 g Se.
 $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Ber. C 55.5, H 3.9, Se 20.3.
 Gef. » 55.4, » 4.2, » 20.2.

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Reaktionsprodukte aus Phenol und Phosphortribromid.

Phosphortribromid (400 g = 1 $\frac{1}{3}$ Mol.) wird in analoger Weise wie das Chlorid mit Phenol (94 g = 1 Mol.) in Reaktion gebracht, worauf das Reaktionsgemisch im Vakuum fraktioniert wird. Zuerst geht, auch bei wiederholter Destillation, eine beträchtliche Menge Phosphortribromid über. Zwischen 120° und 135° wird die erste, zwischen 180° und 200° die zweite Fraktion aufgefangen.

Phenoxy-dibrom-phosphin, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$,

ist der Hauptbestandteil der ersten Fraktion. Es geht bei 11 mm und 130—132° über und ist frisch destilliert eine gelbliche, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich schon beim Stehen an der Luft zersetzt und beim Erwärmen leicht in Phosphortribromid und Triphenoxy-phosphin übergeht.

0.1892 g Sbst.: 0.2498 g AgBr.

$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$. Ber. Br 56.31. Gef. Br 56.19.

Diphenoxy-brom-phosphin, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$,

die Hauptmenge der zweiten Fraktion, geht bei 11 mm Druck bei 189—192° über. Es ist eine ölige, schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich gegen Luft und Wasser etwas beständiger als das Dibromid zeigt. Zerfall beim Erwärmen erfolgt in gleichem Sinne wie bei diesem.

0.1823 g Sbst.: 0.1163 g AgBr.

$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$. Ber. Br 26.92. Gef. Br 27.15.

Beide Bromkörper wurden mit Schwefel und Selen zusammen erhitzt. Beide lagern Schwefel an, Selen wird aber nur von dem Monobromid aufgenommen.

Monophenoxy-dibrom-phosphinsulfid, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$.

14.2 g (1 Mol.) Phenoxy-dibrom-phosphin werden mit 1.6 g (1 Atom) fein gepulvertem Schwefel im Kölbchen etwa eine Viertelstunde auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von Phosphortribromid fängt man bei 11 mm Druck das Destillat von 159—170° auf, das bei wieder-

holter Destillation bei 156—157° siedet. Es ist eine schwachgelb gefärbte Flüssigkeit, die sich bald trübt. Mit Alkohol und Äther mischt sie sich, von Wasser wird sie langsam zersetzt.

0.3264 g Sbst.: 0.3899 g AgBr.

$\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.83.

Diphenoxy-brom-phosphinsulfid, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$.

In 14.8 g (1 Mol.) Diphenoxy-brom-phosphin löst man 1.6 g (1 Atom) Schwefel unter vorsichtigem Erwärmen auf. Bei 160° entfärbt sich die hellgelbe Lösung unter plötzlichem Aufwallen. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum geht bei 11 mm Druck gegen 200° der Körper unter Zersetzung über und erstarrt in der Vorlage zu gelben Nadeln, die man auf Ton abpreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. In reinem Zustand bildet der Körper weiße Nadeln, die konstant bei 72.5° schmelzen und leicht löslich sind in Benzol und Äther, schwieriger in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

0.2919 g Sbst.: 0.2049 g BaSO_4 , 0.1650 g AgBr.

$\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$. Ber. S 9.73, Br 24.29.

Gef. » 9.64, » 24.05.

Diphenoxy-brom-phosphinselenid, $\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$.

14.8 g (1 Mol.) des Diphenoxy-brom-phosphins werden mit 5 g (etwas mehr als ein Atom) Selen vorsichtig erwärmt, bis die Flüssigkeit klar wird und anfängt sich zu bräunen, was bei etwa 190° eintritt. Nach dem Erkalten destilliert man im Vakuum das unveränderte Ausgangsmaterial ab und fängt dann das von 210—235° übergehende Produkt auf, das in der Vorlage erstarrt. Es ist in Benzol, Äther und Alkohol leicht, in Eisessig und Ligroin schwer löslich. Aus Ligroin krystallisiert es in derben weißen Krystallen vom Schmp. 64—65°, die ziemlich unbeständig sind. Mit Hydrazinhydrat behandelt, gibt es das bei dem entsprechenden Chlorid beschriebene Hydrazid.

0.1802 g Sbst.: 0.2542 g CO_2 , 0.0427 g H_2O .

$\text{SeP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$. Ber. C 38.30, H 2.65.

Gef. » 38.47, » 2.65.

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Reaktionsprodukte aus *p*-Kresol und Phosphortrichlorid.

1 Mol. geschmolzenes *p*-Kresol wird ähnlich wie das Phenol mit Phosphortrichlorid (1 Mol.) zusammengebracht und das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert.

Aus der ersten Fraktion von 118—130° erhält man das bei 118° (11 mm) siedende

p-Kresoxy-dichlor-phosphin, $P(p\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{Cl}_2$,

eine leicht bewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und von Wasser zersetzt wird, wenn auch nicht so heftig wie die entsprechende Phenol-Verbindung.

0.1716 g Sbst.: 0.2336 g AgCl.

$P(p\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{Cl}_2$. Ber. Cl 33.97. Gef. Cl 33.69.

Das Di-(*p*-kresoxy)-chlor-phosphin, $P(p\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, ist in der zweiten Fraktion von 200.—215° enthalten. Es siedet bei 206—208° (11 mm). Es ist ein wasserbelles, stark lichtbrechendes Öl, das ebenso wie das Dichlorid beständiger gegen chemische Einflüsse ist als die entsprechende Phenolverbindung.

0.0772 g Sbst.: 0.0391 g AgCl.

$P(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Ber. Cl 12.69. Gef. Cl 12.53.

Das Tri-(*p*-kresoxy)-phosphin, $P(p\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3$, ist in der dritten Fraktion, die unter Zersetzung und Phosphor-Abscheidung übergeht, nur in geringen Mengen enthalten. Größere Mengen stellt man besser her durch Erwärmen von 1 Mol. Phosphortrichlorid mit 3 Mol. *p*-Kresol, wobei die Temperatur nicht über 200° steigen darf. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes siedet dann gegen 285° (11 mm) unter Abscheidung von Phosphor. Das so erhaltene Tri-(*p*-kresoxy)-phosphin ist ein gelbliches dickes Öl, das auch in starker Kältemischung nicht erstarrt.

0.1818 g Sbst.: 0.0600 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$P(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. P 8.8. Gef. P 9.2.

Versuche, Schwefel und Selen an die Kresolkörper anzulagern, gaben nur graduelle Unterschiede hinsichtlich der Additionsmöglichkeit.

p-Kresoxy-dichlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(p\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{Cl}_2$.

4.5 g (1 Mol.) *p*-Kresoxy-dichlor-phosphin werden mit 0.6 g (1 Atom) Schwefel auf 220° erwärmt. Das Additionsprodukt ist ein Öl, das bei 135—136° (11 mm) siedet und wasserhell ist. Wasser und sogar kalte verdünnte Natronlauge greifen es nur langsam an; mit Alkohol und Äther mischt es sich leicht.

0.0993 g Sbst.: 0.0944 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)\text{Cl}_2$. Ber. S 13.28. Gef. S 13.06.

Di-(*p*-kresoxy)-chlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(p\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_2\text{Cl}$.

Es entsteht aus 2.8 g Di-(*p*-kresoxy)-chlor-phosphin durch Erwärmen auf 180°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, krystallisiert es nur aus ganz wenig Alkohol. Schmp. 54—55°.

0.1020 g Sbst.: 0.0747 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Ber. S 10.24. Gef. S 10.06.

Es ist offenbar identisch mit dem Produkt, das Autenrieth und Hildebrand aus Phosphorthiochlorid und alkalischer *p*-Kresollösung erhalten haben, das sie als Diphenoxyl-thiophosphor-monochlorid mit dem Schmp. 53° beschreiben.

Mit Hydrazinhydrat gibt es ein Hydrazid, das aus Alkohol krystallisiert und bei 141° schmilzt.

Tri-(*p*-kresoxy)-phosphinsulfid, $\text{SP}(p\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_3$.

Die berechnete Menge Schwefel wird in einem Molgewicht des Phosphins gelöst, wobei schon die Anlagerung beginnt, die bei 140—150° vollständig wird. Die beim Abkühlen erstarrende Masse wird erst mit Alkohol verrieben und dann daraus umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 93—94°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser. Der Schwefel kann durch Erhitzen und Schütteln mit Quecksilber aus der Verbindung nicht herausgenommen werden.

0.1402 g Sbst.: 0.0827 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. S 8.33. Gef. S 8.10.

Di-(*p*-kresoxy)-chlor-phosphinselenid,
 $\text{SeP}(p\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_2\text{Cl}$.

Das Ausgangsmaterial wird mit überschüssigem Selen durchgeschüttelt und auf 200° solange erhalten, bis sich die Flüssigkeit bräunt. Nach dem Erkalten destilliert man im Vakuum. Bei etwa 235° (11 mm) geht eine gelbe Flüssigkeit über, die in der Kältemischung erstarrt. Die Krystalle werden zunächst in der Kältemischung mit wenig eiskaltem Alkohol verrieben, danach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 48—49°, die sich in allen organischen Lösungsmitteln z. T. sehr leicht lösen.

0.1222 g Sbst.: 0.0498 g AgCl .

$\text{SeP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Ber. Cl 9.87. Gef. Cl 10.08.

Das Hydrazid der Verbindung ist ein in weißen Nadelchen krystallisierender Körper, der bei 106—108° schmilzt.

Tri-(*p*-kresoxy)-phosphinselenid, $\text{SeP}(p\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_3$.

10 g des Tri-(*p*-kresoxy)-phosphins werden mit überschüssigem Selen unter Schütteln auf 170° erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit aufhellt. Sobald rote Flocken sich abscheiden, entfernt man die Flamme und läßt erkalten. Das Reaktionsprodukt wird erst mit Alkohol verrieben, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen. Schmp. $111\text{--}112^\circ$. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin.

0.1204 g Sbst.: 0.0319 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{SeP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. P 7.19. Gef. P 7.38.

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Reaktionsprodukte aus *o*-Kresol und Phosphortrichlorid.

Die in der früher erwähnten Anordnung ausgeführte Reaktion liefert als Hauptprodukt:

o-Kresoxy-dichlor-phosphin, $\text{P}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_2\text{Cl}_2$, eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 116° (11 mm) siedet.

0.1319 g Sbst.: 0.1800 g AgCl.

$\text{P}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 33.97. Gef. Cl 33.76.

Daneben entsteht Di-(*o*-kresoxy)-chlor-phosphin, $\text{P}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_2\text{Cl}$, das nach mehrfacher Rektifikation bei $195\text{--}196^\circ$ (11 mm) übergeht.

0.1048 g Sbst.: 0.0545 g AgCl.

$\text{P}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Ber. Cl 12.69. Gef. Cl 12.87.

Das Tri-(*o*-kresoxy)-phosphin, $\text{P}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_3$, wird aus Phosphortrichlorid (1 Mol.) und *o*-Kresol (3 Mol.) durch Erwärmen auf 200° und nachherige Vakuumdestillation erhalten. Es geht bei 248° (11 mm) unter ganz geringer Zersetzung über, und ist ein dickes, schwach gelb gefärbtes Öl, das gegen Wasser, Alkohol und selbst wäßrige Natronlauge relativ beständig ist.

0.2271 g Sbst.: 0.0766 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{P}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. P 8.8. Gef. P 9.4.

o-Kresoxy-dichlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Das *o*-Kresoxy-dichlor-phosphin lagert die berechnete Menge Schwefel bei 230° unter geringer Wärmeentwicklung an. Das entstehende Produkt siedet unter 15 mm Druck bei $130\text{--}131^\circ$ und ist in seinen Eigenschaften der entsprechenden *p*-Kresol-Verbindung völlig analog.

0.1178 g Sbst.: 0.1119 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. S 13.28. Gef. S 13.05.

Di-(*o*-kresoxy)-chlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, entsteht aus den molekularen Mengen der Komponenten beim Erhitzen auf 205° . Es ist ein fast farbloses, dickes Öl, das bei 212° siedet und auch in der Kältemischung nicht erstarrt.

0.1832 g Sbst.: 0.1340 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Ber. S 10.2. Gef. S 10.0.

In Äther, Alkohol und Benzol löst sich das Öl, beim Kochen mit Wasser wird es langsam zersetzt. Mit Hydrazinhydrat verrieben liefert es ein sirupartiges Öl, das mit niedrigsiedendem Petroläther verrieben fest wird und dann aus Alkohol krystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. $89-91^\circ$.

Tri-(*o*-kresoxy)-phosphinsulfid, $\text{SP}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3$.

1.6 g Schwefel (1 Atom) werden in 17.6 g Tri-(*o*-kresoxy)-phosphin (1 Mol.) gelöst und langsam erwärmt, bis bei $200-210^\circ$ Farbumschlag von gelb nach braun eintritt. Bei der Destillation im Vakuum geht das Anlagerungsprodukt zwischen 280° und 290° (11 mm) über. Durch Verreiben mit tiefsiedendem Petroläther wird es fest und krystallisiert dann aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei langsamer Krystallisation zentimeterlang werden und bei $45-46^\circ$ schmelzen.

0.1178 g Sbst.: 0.0707 g BaSO_4 .

$\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. S 8.33. Gef. S 8.24.

Di-(*o*-kresoxy)-chlor-phosphinselenid, $\text{SeP}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

13.7 g Di-(*o*-kresoxy)-chlor-phosphin (1 Mol.) werden mit 8 g Selen (etwas mehr als 1 Atom) unter Schütteln auf 220° erwärmt, bis die Flüssigkeit geklärt und schwach braun gefärbt ist. Nach beendeter Reaktion destilliert man im Vakuum das unveränderte Ausgangsmaterial ab und fängt bei $224-227^\circ$ (11 mm) das Hauptprodukt auf, das durch rotes Selen stark verunreinigt ist. Da das Öl selbst in starker Kältemischung nicht erstarrte, wurde zur Charakterisierung des Produktes das Hydrazid dargestellt, das beim Verreiben mit Hydrazinhydrat leicht entstand. Es krystallisiert aus Alkohol und Benzol in derben weißen Krystallen, die bei $98-99^\circ$ schmelzen.

0.2069 g Sbst.: 15 ccm N (22° , 744 mm). — 0.1550 g Sbst.: 0.0343 g Se

$\text{SeP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\text{H}_2$. Ber. N 7.88, Se 22.29.

Gef. » 8.10, » 22.13.

Tri-(*o*-kresoxy)-phosphinselenid, $\text{SeP}(o\text{-O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3$.

17 g Tri-(*o*-kresoxy)-phosphin werden mit überschüssigem Selen erhitzt, bis bei 240° das nicht aufgenommene Selen zusammen-

geschmolzen ist. Die beim Abkühlen entstehende schmierige Masse wird am besten in nicht zu wenig Alkohol gelöst und in einer starken Kältemischung durch Reiben der Gefäßwand zur Krystallisation gebracht. In gereinigtem Zustand ist der Körper in Alkohol nicht mehr leicht löslich und verhält sich ebenso gegen Methylalkohol, Ligroin, Petroläther und Eisessig. Dagegen löst er sich leicht in Benzol und Chloroform. Er krystallisiert aus Alkohol in langen weißen Nadeln vom Schmp. 50—51°.

0.1899 g Sbst.: 0.0349 g Se.

$\text{SeP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. Se 18.37. Gef. Se 18.38.

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Reaktionsprodukte aus *p*-Chlor-phenol und Phosphortrichlorid.

Das Tri-*[p*-chlor-phenoxy]-phosphin ist von Michaelis¹⁾ durch Einwirkung molekularer Mengen von Phosphortrichlorid auf *p*-Chlor-phenol bei 150° erhalten worden. Es ist eine bei 48° schmelzende Krystallmasse.

Da das *[p*-Chlor-phenoxy]-dichlor-phosphin, $\text{P}(\text{p-O.C}_6\text{H}_4.\text{Cl})\text{Cl}_2$, und ebenso das Di-*(p*-chlor-phenoxy)-chlor-phosphin, $\text{P}(\text{p-O.C}_6\text{H}_4.\text{Cl})_2\text{Cl}$, mehr als die früher betrachteten Substitutionsprodukte das Bestreben zeigen, in die einheitlich substituierte Verbindung überzugehen, so entstehen bei der von Michaelis durchgeführten Reaktion nur ganz geringe Mengen davon, die leicht übersehen werden können. Man erhält sie jedoch, wenn man einen großen Überschuß von Phosphortrichlorid anwendet und nur auf 100° erwärmt. Bei der Vakuumdestillation liefert die erste Fraktion von 128—130° (12 mm) das Dichlorid und die zweite von 225—227° (11 mm) das Monochlorid. Beide sind in ihrem Verhalten den früher beschriebenen Kresolkörpern analog.

0.2198 g Sbst.: 0.4113 g AgCl.

$\text{P}(\text{O.C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Cl}_2$. Ber. Cl 46.40. Gef. Cl 46.29.

0.1522 g Sbst.: 0.2038 g AgCl.

$\text{P}(\text{O.C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Cl}$. Ber. Cl 33.13. Gef. Cl 33.12.

Die Versuche, Schwefel und Selen an diese Verbindungen anzulagern, lieferten ähnliche Resultate wie bei den Phenol- und Kresolkörpern.

[p-Chlor-phenoxy]-dichlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(\text{p-O.C}_6\text{H}_4.\text{Cl})\text{Cl}_2$.

Die Anlagerung des Schwefels an das *[p*-Chlor phenoxy]-dichlor-phosphin erfolgt unter den früher beschriebenen Bedingungen bei 230°.

¹⁾ B. 31, 1053 [1898].

Das Reaktionsprodukt siedet bei 143—145° und schließt sich in seinem Verhalten durchaus den früher behandelten Dichloriden der Phosphinsulfidderivate an.

0.1358 g Sbst.: 0.1187 g BaSO₄.

SP(O.C₆H₄Cl)Cl₂. Ber. S 12.23. Gef. S 12.01.

Di-[*p*-chlor-phenoxy]-chlor-phosphinsulfid,
SP(*p*-O.C₆H₄.Cl)₂Cl.

In 12.8 g Di-[*p*-chlor-phenoxy]-chlor-phosphin (1 Mol.) werden 1.2 g Schwefel (1 Atom) gelöst und vorsichtig erhitzt. Die Entfärbung der Lösung erfolgt bei 210—215° unter Wärmeentwicklung. Das erhaltene Öl fraktioniert man im Vakuum. Zwischen 243—245° (11 mm) geht ein farbloses, in starker Kältemischung völlig erstarrendes Produkt über. Es wird von allen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, kann aber aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 43—44°.

Autenrieth und Hildebrand¹⁾ geben für den Körper, den sie als Di-*p*-chlor-phenoxy]-thiophosphorchlorid beschreiben, einen Schmelzpunkt von 92° an. Es ist jedoch anzunehmen, daß die genannten Autoren das Di-[*p*-chlor-phenoxy]-chlor-phosphinsulfid gar nicht in Händen gehabt haben.

0.1580 g Sbst.: 0.1912 g AgCl.

SP(OC₆H₄Cl)₂Cl. Ber. Cl 30.12. Gef. Cl 29.94.

Tri-[*p*-chlor-phenoxy]-phosphinsulfid, SP(*p*-O.C₆H₄.Cl)₃.

Der durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen von Tri-(*p*-chlor-phenoxy)-phosphin und Schwefel gewonnene Körper zeigte gleichfalls eine erhebliche Differenz gegen die Angaben von Autenrieth und Hildebrand, die ihn aus Phosphorthiochlorid und alkalischer *p*-Chlor-phenol-Lösung erhalten haben wollen und ihn als Tri-[*p*-chlor-phenyl]-thiophosphat beschreiben²⁾. Daher wurde das Ausgangsmaterial aufs sorgfältigste gereinigt und die Anlagerung bei Vermeidung jeder Überhitzung ausgeführt. Stets resultierte der gleiche Körper. Er ist sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Methylalkohol, Ligroin, Chloroform und Äther. Heiße Natronlauge verändert ihn nicht. Aus Alkohol krystallisiert er in weißen Nadeln vom Schmp. 85—86°, während Autenrieth und Hildebrand einen Schmelzpunkt von 113—114° bei ihrem Produkt, das tafelförmige Krystalle bildet, beobachtet haben.

Zur völligen Sicherstellung unserer Versuchsergebnisse wurde das Produkt noch auf einem anderen Wege gewonnen. Von Michaelis³⁾

¹⁾ B. 31, 1109 [1898]. ²⁾ B. 31, 1108 [1898]. ³⁾ B. 31, 1055 [1898].

ist das Tri- $[p\text{-chlor-phenoxy}]$ -phosphinselenid vom Schmp. 88° beschrieben worden. In diesem wurde das Selen durch Schwefel ersetzt, eine Reaktion, die wie früher gezeigt wurde, glatt verläuft. Auch hierbei entstand der Körper vom Schmp. $85\text{--}86^\circ$. Eine mit dem auf dem Wege der Anlagerung gewonnenen Produkt gemischte Probe schmolz ebenfalls bei $85\text{--}86^\circ$, während der Körper mit der Selenverbindung gemischt bei 49° schmilzt. Es ist damit bewiesen, daß der von uns dargestellte Körper tatsächlich das Tri- $[p\text{-chlor-phenoxy}]$ -phosphinsulfid ist.

0.1612 g Sbst.: 0.1550 g AgCl.

$\text{SP}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$. Ber. Cl 23.90. Gef. Cl 23.79.

Di- $[p\text{-chlor-phenoxy}]$ -chlor-phosphinselenid,
 $\text{SeP}(p\text{-O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl})_2\text{Cl}$.

12.8 g Di- $[p\text{-chlor-phenoxy}]$ -chlor-phosphin werden mit einem Überschuß an Selen — etwa 4 g — erhitzt, wobei Selen bei einer Temperatur von 275° addiert wird. Die Destillation liefert unter 11 mm Druck bei $245\text{--}255^\circ$ das erwartete Produkt, das bei guter Kühlung zu derben Kryställchen vom Schmp. $59\text{--}61^\circ$ erstarrt. Diese werden leicht von Alkohol, Äther, Benzol, etwas weniger leicht von Ligroin und Petroläther gelöst. Aus Ligroin kann man sie umkrystallisieren.

0.1348 g Sbst.: 0.1437 g AgCl.

$\text{SeP}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Cl}$. Ber. Cl 26.59. Gef. Cl 26.47.

Tri- $[p\text{-nitro-phenoxy}]$ -phosphin, $\text{P}(p\text{-O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3$.

Zu seiner Darstellung wurde 1 Mol. Phosphorthrichlorid mit 3 Mol. p -Nitrophenol zwei Tage im Ölbad auf 90° erwärmt. Die entstandene graue Masse spaltet mit Sodalösung Nitrophenol ab. Beim Kochen mit Eisessig löste sich das Produkt mit dunkelvioletter Farbe unter völliger Zersetzung. Es gelang aber durch mehrfaches Ausziehen mit warmem Eisessig, die Nebenprodukte zu entfernen, so daß schließlich eine weiße Masse zurückblieb, die sich in siedendem Eisessig farblos löste und in glänzenden weißen Nadeln auskrystallisierte. Da beim Absaugen geringe Zersetzung eintrat, filtrierte man, preßte das Filter schnell auf Ton ab und trocknete die Masse im Exsiccator über Kalk. Der Körper löst sich schwer in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther. Er schmilzt frisch umkrystallisiert bei $170\text{--}171^\circ$. Erhitzt man ihn nur wenig über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt er sich sehr heftig und ist daher zu Anlagerungsversuchen nicht zu verwenden.

0.1202 g Sbst.: 10.3 ccm N (19° , 736 mm).

$\text{P}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3$. Ber. N 9.44. Gef. N 9.53.

Marburg, Chemisches Institut.