

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ARYLIERUNG VON THIOPHOSPHORCHLORIDEN IN GEGENWART VON ALUMINIUMCHLORID

Erwin Weiß^a; Hanß-Jerg Kleiner^a

^a Hoechst AG, Geburtstag, Gewidmet

To cite this Article Weiß, Erwin and Kleiner, Hanß-Jerg(1987) 'ARYLIERUNG VON THIOPHOSPHORCHLORIDEN IN GEGENWART VON ALUMINIUMCHLORID', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 34: 1, 39 — 46

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074305

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074305>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ARYLIERUNG VON THIOPHOSPHORCHLORIDEN IN GEGENWART VON ALUMINIUMCHLORID

ERWIN WEIß und HANß-JERG KLEINER
Hoechst AG, D-6230 Frankfurt 80

Herrn Prof. Dr. Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received March 9, 1987)

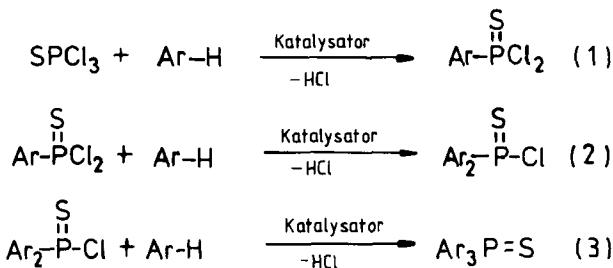
Unterschiedlich substituierte tert. Phosphansulfide werden in einer Eintopf-Reaktion durch Umsetzung von PCl_3 mit Benzol und Schwefel zu Phenyl-thiophosphonsäuredichlorid oder durch Arylierung von PSCl_3 oder Organo-thiophosphonsäuredichloriden über die isolierbaren Zwischenstufen der Diorgano-thiophosphinsäurechloride hergestellt. Als Katalysator wird AlCl_3 verwendet.

Differently substituted tertiary phosphine-sulfides are prepared in an one-pot-synthesis by reaction of PCl_3 with benzene and sulfur via the intermediate phenylthiophosphonic-dichloride or by arylation of PSCl_3 or organothiophosphonic-dichlorides via the isolable intermediates diorganothiophosphinic-chlorides. AlCl_3 is used as catalyst.

EINLEITUNG

Die Friedel-Crafts-Arylierung von PCl_3 in Gegenwart von AlCl_3 ist seit langem bekannt¹ und hat ihren Einzug ins Labor vornehmlich zur Herstellung von Dichlor-phenyl-phosphan und Chlor-diphenyl-phosphan² gefunden. Demgegenüber zählt die ebenfalls bereits von A. Michaelis³ entdeckte Arylierung von PSCl_3 mit Hilfe von Friedel-Crafts-Aktivatoren zu den lange Zeit nur wenig untersuchten Möglichkeiten zur Knüpfung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen. Die grundlegenden Arbeiten von L. Maier⁴ eröffneten die vielfältigen synthetischen Möglichkeiten dieser Reaktion. Der Substitutionsgrad der Chloratome in PSCl_3 durch aromatische Reste hängt dabei außerordentlich empfindlich vom molaren Verhältnis der Reaktionspartner PSCl_3 : Aromat: Katalysator sowie den Parametern Temperatur, Druck und Verweilzeit ab. Bei niedrigen Katalysatormengen, hohen Temperaturen und hohen Chlorwasserstoffdrucken erhalten Y. Ura *et al.*⁵ nach (1) überwiegend Aryl-thiophosphonsäuredichlorid, während laut L. Maier⁴ bei Normaldruck unter Rückflußbedingungen bevorzugt nach (2) Diaryl-thiophosphinsäurechloride entstehen. Für gute Umsätze sind dabei mindestens molare Mengen an Katalysator erforderlich.

Bei einem Verhältnis Katalysator : PSCl_3 größer 3:1 und verlängerten Reaktionszeiten sind nach (3) die tertiären aromatischen Phosphansulfide in guten Ausbeuten zugänglich.^{4,6}



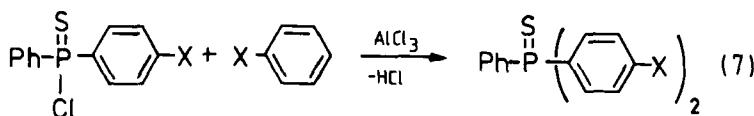
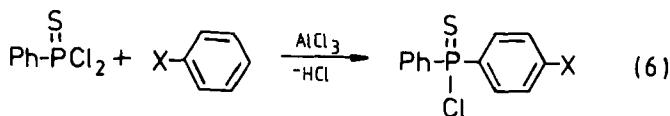
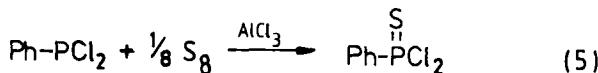
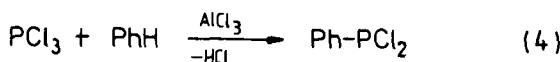
Schema 1

ERGEBNISSE

Durch geeignete Kombination dieser Grundlagen lassen sich ohne Isolierung von Zwischenverbindungen unterschiedlich substituierte tertiäre Phosphansulfide aufbauen.

A) PCl_3 -Verfahren

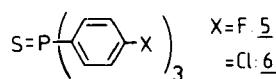
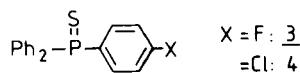
Nach literaturbekannter Laborsynthese wird PCl_3 mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 zu Dichlor-phenyl-phosphan entsprechend (4) aryliert. Das so erhaltene Dichlor-phenyl-phosphan- AlCl_3 -Addukt kann ohne weitere Aufarbeitung in einer Eintopf-Reaktion zunächst nach (5) mit Schwefel und dann mit einem zweiten Aromaten nach (6) und (7) bis zur Stufe des tertiären Phosphansulfids umgesetzt werden.



$$\begin{aligned} \text{X} = \text{F: } & \frac{1}{2} \\ = \text{Cl: } & \underline{2} \end{aligned}$$

Schema 2

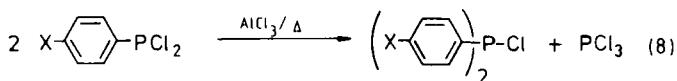
Zur Herstellung von Dichlor-phenyl-phosphan entsprechend (4) muß das Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{AlCl}_3$ mindestens 1:1 betragen, um den vollständigen Umsatz des PCl_3 zu gewährleisten. Außerdem sollte nach Ende des Schritts (4) kein überschüssiges Benzol oder PCl_3 mehr vorhanden sein, da diese im Verlauf der weiteren Reaktion zu Di-phenyl-(4-halogenphenyl)-phosphansulfid 3, 4 und Tris-(4-halogenphenyl)-phosphansulfid 5, 6 führen.



Schema 3

Im Teilschritt (7) muß das Verhältnis $\text{PCl}_3:\text{AlCl}_3$ mindestens 1:2, praktisch 1:2.2–2.5 betragen, falls nur wenig reaktive Aromaten wie Fluorbenzol oder Chlorbenzol eingesetzt werden, andernfalls bleibt die Reaktion auf der Stufe der 4-Halogenphenyl-phenyl-thiophosphinsäurechloride stehen.

Die als Nebenkomponente in geringem Umfang gebildeten tertiären Phosphansulfide 3–6 können auch aus der bekannten Disproportionierung von Dichlor-phenyl-phosphan zu PCl_3 und Chlor-diphenyl-phosphan herrühren (8).²



Schema 4

Die Produktverteilung der Reaktionsfolge (4) bis (7) kann durch Kombination von Gaschromatographie (GC) und ^{31}P -NMR-Messungen bestimmt werden. In beiden Fällen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) befindet sich das Halogenatom überwiegend *p*-ständig zum Phosphoratom, *o*- und *m*-Substitution findet nur in untergeordnetem Ausmaß statt (Tabelle I).

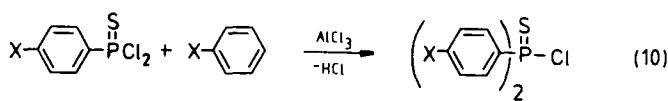
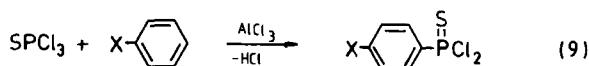
TABELLE I
Produktverteilung der nach (4) bis (7) gebildeten Phosphansulfide (Angaben in %).

| Zielverbindung | Gesamt-ausbeute ¹ | Produkt-verteilung | <i>o</i> - und <i>m</i> -Produkte |
|-------------------------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| 1 ($\text{X} = \text{F}$) | 74 | 82.7 1 ; 2.6 3 6.3 5 | 4.8 |
| 2 ($\text{X} = \text{Cl}$) | 80 | 80.3 2 ; 6.9 4 2.7 6 | 3.3 + 5.3 |

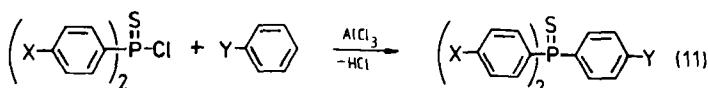
¹ Gesamtmenge an tertiären Phosphansulfiden, bezogen auf PCl_3 .

B) $PSCl_3$ -Verfahren

Bis-aryl-thiophosphinsäurechloride lassen sich durch Arylierung von $PSCl_3$ in Gegenwart von $AlCl_3$ in guten Ausbeuten herstellen.⁴ Die Weiterführung der Reaktion zu unterschiedlichen substituierten Phosphansulfiden ohne Isolierung der Thiophosphinsäurechloride ist möglich. Auch hier muß so gearbeitet werden, daß die Arylierung von $PSCl_3$ quantitativ verläuft und kein Überschuß des betreffenden Aromaten mehr vorhanden ist. Die Umsetzungen verlaufen nach folgendem Schema:



$X=H: 7 \quad F: 8 \quad Cl: 9$



| | | |
|--------|------------|------|
| $X=F,$ | $Y=H$ | : 1 |
| $=Cl,$ | $=H$ | : 2 |
| $=H,$ | $=F$ | : 3 |
| $=H,$ | $=Cl$ | : 4 |
| $=F,$ | $=CH_3$ | : 10 |
| $=Cl,$ | $=CH_3$ | : 11 |
| $=F,$ | $=C_6H_5$ | : 12 |
| $=F,$ | $=OC_6H_5$ | : 13 |

Schema 5

Bei der Reaktion (11) ist immer ein Überschuß an dem Aromaten ($Y-C_6H_5$) erforderlich. Nach diesem Verfahren wurden in durchweg beachtlichen Ausbeuten **1**, **2**, **3**, **4**, **10**, **11**, **12** und **13** hergestellt.

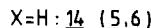
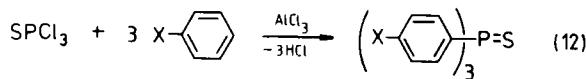
In den Reaktionen (9) und (10) muß das molare Verhältnis von Katalysator zur Phosphorverbindung mindestens 1:1 betragen, sonst werden für den Fortgang der Reaktion ungünstige Gemische aus Thiophosphinsäurechloriden und $PSCl_3$ neben wenig Thiophosphonsäuredichloriden erhalten.

Die Thiophosphinsäurechloride **7**, **8** und **9** gemäß (10) sind grundsätzlich ebenfalls in guten Ausbeuten gewinnbar.

Für den Schritt (11) ist ein Verhältnis Katalysator: Phosphorverbindung von mindestens 2:1 (bevorzugt 2.2–2.5:1) erforderlich, falls keine aktivierten Aromaten eingesetzt werden. Bei aktivierten Aromaten ($Y = CH_3, OC_6H_5$) genügt

auch ein Verhältnis AlCl_3 :Phosphorverbindung kleiner 2:1 zur vollständigen Arylierung.

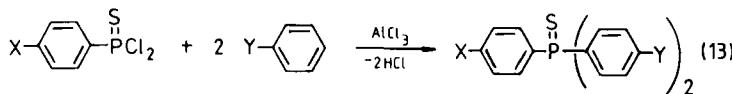
Als unerwünschte Nebenreaktion treten die Reaktionen (12) und (13) auf.



Schema 6

Verbleiben bei der Herstellung der Thiophosphinsäurechloride **7–9** geringe Mengen an Thiophosphonsäuredichloriden im Rohgemisch zurück, so ergibt sich die Reaktionsfolge (13).

Die Produktverteilung der nach (9) bis (11) hergestellten tertiären Phosphan-sulfide zeigt Tabelle II.



| | | |
|---------------|--------------------------|--------------------------------|
| $X=F,$ | $Y=H$ | $: \underline{\underline{3}}$ |
| $=\text{Cl},$ | $=\text{H}$ | $: \underline{\underline{4}}$ |
| $=\text{H},$ | $=\text{F}$ | $: \underline{\underline{1}}$ |
| $=\text{H},$ | $=\text{Cl}$ | $: \underline{\underline{2}}$ |
| $=\text{F},$ | $=\text{CH}_3$ | $: \underline{\underline{15}}$ |
| $=\text{Cl},$ | $=\text{CH}_3$ | $: \underline{\underline{16}}$ |
| $=\text{F},$ | $=\text{C}_6\text{H}_5$ | $: \underline{\underline{17}}$ |
| $=\text{F},$ | $=\text{OC}_6\text{H}_5$ | $: \underline{\underline{18}}$ |

Schema 7

Auch die Synthese dreifach unterschiedlich substituierter tertiärer Phosphan-sulfide ist von Interesse. Sie gelingt prinzipiell durch die Kombination der Reaktionen (4), (5), (6) und (8). Dabei wird von PCl_3 ausgegangen.

Günstiger ist der Einsatz von Thiophosphonsäuredichloriden. In diesem Fall wurde von Methyl- bzw. Phenyl-thiophosphonsäuredichlorid ausgegangen entsprechend (14) und (15). Dabei wurden **19**, **20**, **21** und **22** erhalten.

Der Anteil von **22** an der Gesamtmenge tertiärer Phosphansulfide im Rohgemisch beträgt beispielsweise 92.8%, der entsprechende Anteil von **21** 98.1% (*o*-Substitution 3.8%).

DISKUSSION

Unterschiedlich substituierte tertiäre Phosphansulfide lassen sich durch Eintopf-Synthese aus einfachen Grundkörpern in überraschender Reinheit aufbauen. Die

TABELLE II
Produkt- und Isomerenverteilung der Reaktionen (9) bis (11)

| Zielverbindungs ¹ | Ausbeute ² | Produktverteilung ³ | Isomerenverteilung. ⁴ | | |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----|----------------|
| | | | p | o | Rest |
| 1 (92.4) | 87 | 2.7 5 0.9 3 | 97.5 | 2.4 | — |
| 2 (95.6) | 80 | 1.8 6 1.9 4 | 93.1 | 6.9 | — |
| 3 (88.3) | 80 | 5.4 14 2.3 1 | 96.3 | 3.7 | — |
| 4 (88.2) | 64 | 5.2 14 5.0 2 | 99.0 | 1.0 | — |
| 10 (94.7) | 91 | 2.8 5 1.3 15 | 89.4 | 8.6 | 2.0 |
| 11 (96.8) | 100 ⁶ | 1.0 6 1.6 16 | 95.4 | 4.6 | — ⁵ |
| 12 (98.0) | 100 ⁶ | 2.0 5 + 17 | 91.0 | 7.1 | — ⁵ |
| 13 (95.2) | 100 ⁶ | 4.8 5 + 18 | 93.7 | 6.1 | — ⁵ |

¹ Anteil der Zielverbindung in % der Gesamtmenge an tert. Phosphansulfiden im Rohprodukt.

² Gesamtmenge an tert. Phosphansulfiden im Rohprodukt, bezogen auf PCl_3 .

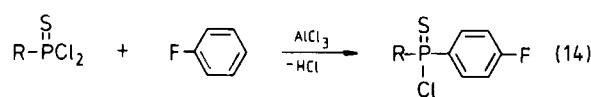
³ Anteil der Nebenkomponenten nach (12) und (13).

⁴ Isomerenverteilung in der Zielverbindung p = para: Alle Substituenten X und Y befinden sich in p-Position o = ortho: Mindestens ein Substituent befindet sich in o-Position.

⁵ Positionsangabe bezieht sich nur auf die Halogenatome.

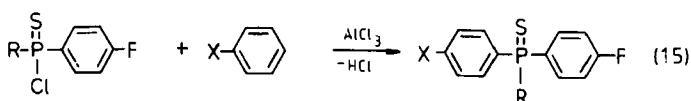
⁶ Das Rohprodukt enthält noch phosphorfreie, hochsiedende Komponenten.

quantitative Auswertung der Isomerenverteilung zeigt, daß die Friedel-Crafts-Reaktion von PSCl_3 mit para-dirigierenden Aromaten in hohem Ausmaß selektiv verläuft. Die Reduktion der erforderlichen Katalysatormengen lässt eine wirtschaftliche Nutzung dieser Reaktion zu.



$\text{R}=\text{CH}_3 : \underline{\underline{19}}$

$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5 : \underline{\underline{20}}$



$\text{R}=\text{CH}_3, \text{X}=\text{H} : \underline{\underline{21}}$

$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{X}=\text{Cl} : \underline{\underline{22}}$

Schema 8

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Friedel-Crafts-Reaktion sowie die Handhabung aller luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Materialien wurde unter Schutzgas durchgeführt.

A) PCl_3 -Verfahren

Bis-(4-fluorphenyl)-phenyl-phosphansulfid 1

29.3 g (0.22 Mol) $AlCl_3$, 7.8 g (0.1 Mol) Benzol und 13.7 g (0.1 Mol) PCl_3 werden 6 h auf 80°C erhitzt. Es werden 57.7 g (0.6 Mol) Fluorbenzol und 3.2 g (0.1 Mol) Schwefel zugegeben und 20 h am Rückfluß gekocht. Dann wird auf Eis gegossen, die org. Phase abgetrennt und eingedampft. Kugelrohrdestillation (225°C, 0.1 mbar) liefert 28.8 g rohes **1** (70.1% **1**, $\delta P = 42.4$ ppm; 4.0% *o*-Isomeres; 2.2% **3**; 5.4% **5**; 18.3% **20**).

Nach Umkristallisieren aus 50 ml Cyclohexan/20 ml *n*-Hexan werden erhalten: 17.5 g **1** (53.3% d. Th. bzgl. PCl_3), Fp. 83–84°C. $C_{18}H_{13}F_2PS$ (330.3) Ber. C, 65.46; H, 3.97; P, 9.39; Gef. C, 65.4; H, 3.9; P, 9.2.

Bis-(4-chlorphenyl)-phenyl-phosphansulfid 2

Eine Mischung aus 29.3 g (0.22 Mol) $AlCl_3$, 7.8 g (0.1 Mol) Benzol und 13.7 g (0.1 Mol) PCl_3 werden 7 h auf 80°C erwärmt. Es werden 3.2 g (0.1 Mol) Schwefel und 67.5 g (0.6 Mol) Chlorbenzol zugegeben und 7 h am Rückfluß erhitzt. Der Rückstand wird auf Eis gegossen, die org. Phase abgetrennt, in Methylenchlorid aufgenommen und mit kalter verdünnter Natronlauge gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Man erhält 33.7 g eines roten Öls, das aus einer Mischung aus 69% **2**, $\delta P = 42.8$ ppm; 7.4% *o*- und *m*- Isomeren, 6.0% **4** und 2.3% **6** besteht.

Die Kristallisation aus 100 ml Eisessig liefert 18 g **2** (49.6% d. Th. bzgl. PCl_3), Fp. 94–96°C. $C_{18}H_{13}Cl_2PS$ (363.2) Ber. C, 59.53; H, 3.61; P, 8.53. Gef. C, 59.1; H, 3.7; P, 8.2.

B) $PSCl_3$ -Verfahren

Bis-(4-fluorphenyl)-phenyl-phosphansulfid 1

667 g (5 Mol) $AlCl_3$, 339 g (2 Mol) $PSCl_3$ und 442 g (4.6 Mol) Fluorbenzol werden in 2 h auf 100°C erhitzt und weitere 4 h bei 100°C gehalten. Nach Zugabe von 625 g (8 Mol) Benzol wird 16 h am Rückfluß gekocht, auf Eis gegossen, die Phasen getrennt und die org. Phase eingedampft. Man erhält 660 g eines roten Öls, das zu 87% aus tert. Phosphansulfiden besteht. (80.4% **1**; 0.7% **3**; 2.3% **5**).

Bis-(4-chlorphenyl)-phenyl-phosphansulfid 2

146 g (1.1 Mol) $AlCl_3$, 84.8 g (0.5 Mol) $PSCl_3$ und 129 g (1.15 Mol) Chlorbenzol werden in 2 h auf 110°C erhitzt, 8 h bei 110°C nachgerührt und dann mit 234 g (3 Mol) Benzol 20 h am Rückfluß gekocht. Es wird auf Eis gegossen, die Phasen getrennt und die org. Phase einrotiert. Man erhält 175 g eines Öls, das langsam kristallisiert. Es enthält 73.8% **2**; 5.4% *o*-Isomeres, 1.5% **6** und 1.6% **4**.

Di-phenyl-4-fluorphenyl-phosphansulfid 3

16.9 g (0.1 Mol) $PSCl_3$, 16.4 g (0.21 Mol) Benzol und 33.3 g (0.25 Mol) $AlCl_3$ werden 4 h bei 100°C gerührt, 38.4 g (0.4 Mol) Fluorbenzol zugegeben und weitere 10 h am Rückfluß gekocht. Es wird auf Eis gegossen, die org. Phase mit Methylenchlorid aufgenommen und eingedampft. Man erhält 31 g eines roten Öls mit der Zusammensetzung 70.6% **3**; 4.3% **14**; 1.8% **1**.

4-Chlorphenyl-di-phenyl-phosphansulfid 4

Analog der Herstellung von **3**. Statt Fluorbenzol werden 45 g (0.4 Mol) Chlorbenzol eingesetzt und anschließend 6 h auf max. 150°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man 34 g Rohprodukt mit der Zusammensetzung 56.4% **4**; 3.3% **14**; 3.2% **2**.

Bis-(4-fluorphenyl)-4-tolyl-phosphansulfid 10

180 g (1.34 Mol) $AlCl_3$, 160 g (1.66 Mol) Fluorbenzol, 150 ml Cyclohexan und 127 g (0.75 Mol) $PSCl_3$ werden 8 h am Rückfluß gekocht, 276 g (3 Mol) Toluol zugegeben und 5 h am Rückfluß gekocht. Die Mischung wird auf Eis gegossen, die org. Phase abgetrennt und anschließend mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttet. Dann wird erneut getrennt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nun werden die Leichtsieder im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird bei 195–200°C/0.2 mbar destilliert. Man erhält 207 g, die laut ^{31}P -NMR die Zusammensetzung haben: 77.1% **10**, $P = 41.4$ ppm; 10.8% Isomere; 5.2% **8**; 0.4% **5**.

Das entspricht einer Ausbeute von 62%, bezogen auf reines **10**.

Bis-(4-chlorphenyl)-4-tolyl-phosphansulfid 11

84.7 g (0.5 Mol) $PSCl_3$, 129.4 g (1.15 Mol) Chlorbenzol und 146.7 g (1.1 Mol) $AlCl_3$ werden 8 h auf 110°C erwärmt, 276 g (3 Mol) Toluol und 100 ml Cyclohexan zugegeben und weitere 5 h am Rückfluß gekocht. Die Mischung wird mit 600 g Eis hydrolysiert, die org. Phase abgetrennt und eingedampft. Man erhält 205 g Öl. Laut ^{31}P -NMR werden 95.4% des eingesetzten $PSCl_3$ als tertiäre Phosphansulfide wieder aufgefunden. (85% **11**, $\delta P = 42.5$ ppm; 1.02% **6**; 1.63% **16**).

Biphenyl-bis-(4-fluorphenyl)-phosphansulfid 12

90 g (0.68 Mol) AlCl_3 , 80 g (0.83 Mol) Fluorbenzol, 63.5 g (0.375 Mol) PSCl_3 und 75 ml Cyclohexan werden 8 h unter Rückfluß gekocht, 40 g (0.3 Mol) AlCl_3 und 289 g Biphenyl zugegeben und 4 h am Rückfluß gekocht. Es wird auf Eis gegossen, mit 250 ml Toluol aufgenommen und mit Wasser nachgewaschen. Dann werden flüchtige Bestandteile bei $110^\circ\text{C}/0.1$ mbar abdestilliert. Man erhält 225 g eines Harzes.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten die Signale auf: 91% **12**, $\delta\text{P} = 42.2$ ppm, t , $^5J_{\text{FP}} = 2.2$ Hz; 7% o-F-Isomeres, $\delta\text{P} = 38.6$ ppm, dd, $^3J_{\text{FP}} = 1$ Hz, $^5J_{\text{FP}} = 2.4$ Hz, 2% **5** und **7**.

Bis-(4-fluorphenyl)-phenoxyphenyl-phosphansulfid 13

33.9 g (0.2 Mol) PSCl_3 , 48 g (0.36 Mol) AlCl_3 , 44.2 g (0.46 Mol) Fluorbenzol und 80 ml Cyclohexan werden 8 h am Rückfluß gekocht. Man gibt 200 g Diphenylether zu und kocht 5 h am Rückfluß. Man gießt auf 240 g Eis, trennt die org. Phase ab und destilliert Leichtsieder bei zu einer Innentemperatur von $80^\circ\text{C}/0.1$ mbar ab. Man erhält 90 g Rückstand, der laut ^{31}P -NMR die Zusammensetzung hat: 89.4% **13**, $\delta\text{P} = 41.7$ ppm, t , $^5J_{\text{FP}} = 2.2$ Hz; 5.8% o-Fluor-Isomeres $\delta\text{P} = 38.1$ ppm, dd, $^3J_{\text{FP}} = 1$ Hz, $^5J_{\text{FP}} = 2.4$ Hz.

4-Fluorphenyl-phenyl-methyl-phosphansulfid 21

14.9 g (0.1 Mol) Methan-thiophosphonsäuredichlorid, 9.6 g (0.1 Mol) Fluorbenzol und 33.3 g (0.25 Mol) AlCl_3 werden 4 h auf 100°C erwärmt. Man gibt 31 g (0.4 Mol) Benzol zu und kocht 10 h am Rückfluß. Es wird auf Eis gegossen, die org. Phase abgetrennt und eingedampft. Man erhält 26 g Rückstand, der zu 70% aus tertiären Phosphansulfiden besteht, davon 94.3% **21** und 3.8% o-Isomeres.

4-Chlorphenyl-4-fluorphenyl-phenyl-phosphansulfid 22

17.9 g (0.1 Mol) Dichlor-phenyl-phosphan, 9.6 g (0.1 Mol) Fluorbenzol, 3.2 g (0.1 Mol) Schwefel und 33.3 g (0.25 Mol) AlCl_3 werden 4 h auf 100°C erhitzt. Man gibt 45 g (0.4 Mol) Chlorbenzol zu und heizt 6 h auf 150°C .

Die Mischung wird auf Eis gegossen, die Phasen getrennt und die org. Phase im Vakuum eingedampft. Man erhält 35 g Rohprodukt mit einem Gehalt an tertiären Phosphansulfiden von 80%. Diese enthalten: 87.5% **22**; 1.85% - Isomere; 1.99% **1**; 2.31% **2**.

4-Fluorphenyl-methyl-thiophosphinsäurechlorid 19

Zu 32.06 g (1 Mol) Schwefel, 147 g (1.1 Mol) AlCl_3 und 106 g (1.1 Mol) Fluorbenzol werden 117 g (1 Mol) Dichlor-methyl-phosphan gegeben. Man heizt in 2 h auf 100°C und röhrt 4 h bei 100°C nach. Die Mischung wird auf Eis gegossen, mit Methylenechlorid extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend destilliert.

Sdp. (0.1 mbar) 84–86°C, $\delta\text{P} = 73$ ppm (67% d. Th.)

4-Fluorphenyl-phenyl-thiophosphinsäurechlorid 20

Zu 560 g (4.2 Mol) AlCl_3 , 128.2 g (4 Mol) Schwefel und 423 g (4.4 Mol) Fluorbenzol lässt man 716 g (4 Mol) Dichlor-phenyl-phosphan tropfen. Man heizt 1 h auf 100°C , kühl ab und gießt auf 5 kg Eis. Es wird mit 3 l Toluol extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert destilliert. Ausbeute 800 g, Sdp. (0.1 mbar) 130°C , $\delta\text{P} = 79$ ppm, (74% d. Th.).

DANK

Herrn Dr. J. Gaede, Hoechst AG, danken wir für die Messung und Auswertung der NMR-Spektren sehr herzlich.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. Michaelis, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **12**, 1009 (1879).
2. H.-J. Kleiner, Houben-Weyl, Methoden der org. Chem., Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. E 1, 248 (1982).
3. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **315**, 43 (1901).
4. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 120 (1964).
5. Nissan Chemical Industries Ltd. (Erf. Y. Ura, H. Takematsu, C. Funabashi) D.O.S. 25 27 650 (1976).
6. G. A. Olah und D. Hehemann, *J. Org. Chem.* **42**, 2190 (1977).