

Über heteroorganische Verbindungen, 35. Mitt.¹:

O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfensäureester

Von

Lucreția Almasi und A. Hantz

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Es wird über die bisher unbekannte Verbindungsgruppe: O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfensäureester und ihre Darstellungsmöglichkeiten berichtet.

O,O-Dialkyl sulfenylthiophosphates, a new group of compounds, are described and the methods for their preparation discussed.

O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfensäureester, Strukturisomere der insektizid wirkenden Alkyl-sulfinyl-thiophosphate², sind unbekannt.

Zu der wenig untersuchten Stoffklasse der Sulfensäureester führt nur die Umsetzung von Sulfenylhalogeniden mit Alkoholaten³ oder mit Alkoholen (in Gegenwart von tertiären Aminen)⁴, nicht aber die Reaktion von Alkylhypochloriten und Mercaptiden⁵, so daß die Synthese der O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfensäureester erst dadurch möglich geworden ist, daß wir O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfenylchloride dargestellt haben^{6, 7}.

¹ 34. Mitt.: L. Almasi und L. Paskucz, Mh. Chem. **99**, 187 (1968).

² Farbenfabr. Bayer A. G., Brit. Pat. 812 045; Chem. Abstr. **54**, 1433 (1960); G. Schrader und W. Lorenz, U.S. Pat. 2 910 500; Chem. Abstr. **54**, 3318 (1960).

³ H. Lecher, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 409 (1925).

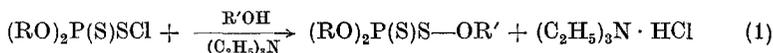
⁴ N. Kharasch, D. P. McQuarrie und C. M. Buess, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2658 (1953).

⁵ R. Connor in: H. Gilman, Organic Chemistry, Bd. I, S. 922, Wiley, New York (1949).

⁶ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. **97**, 661 (1964).

⁷ L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **98**, 3546 (1965).

Es ist uns gelungen, reine O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfensäureester mit 85—95proz. Ausbeute zu erhalten, gemäß der Gleichung:



	R	R'
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
2	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
3	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
4	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉
5	C ₂ H ₅	CH ₃
6	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇
7	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂

Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten, mit Ausnahme von 7, das gelblich ist. Analysenangaben, Molrefraktion, IR-Spektren (intensive Maxima bei 650—670, 845—890, 970 und 1015/cm, die den P=S-, S—O- bzw. P—O—C-Gruppen entsprechen) beweisen die Reinheit und Struktur der Verbindungen. Die S—O-Bande ist strukturempfindlich: im IR-Spektrum der Verbindung 1 liegt sie bei 890/cm, in 3 bei 845/cm.

In der Tab. sind die physikalischen Konstanten, Ausbeuten, Molrefraktionen und Analysen von 1—7 angegeben. Die Molrefraktion wurde auf Grund der Additivität der Bindungsrefraktionen unter Benützung der in der Literatur^{8, 9} angegebenen Mittelwerte berechnet.

Beim Versetzen von O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorid mit tertiärem Butylalkohol oder Phenol verläuft die Reaktion wie bei den anderen Verbindungen (quantitative Ausscheidung von Triäthylaminhydrochlorid); nach Entfernen des Lösungsmittels findet aber eine rasche Erwärmung und Zersetzung der Substanzen, schon im Vakuum, statt.

Die Reaktion von O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorid und Natriumäthylat führt nicht (wie zu erwarten war) zur Bildung von 1, sondern es entstehen folgende Produkte: O,O,O-Triäthyl-thiophosphat, Natriumsalz der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure und Bis-(O,O-diäthyl-thiophosphoryl)-disulfid. Ihre Charakterisierung erfolgte durch ihre physikalischen Konstanten, Molrefraktion, Analysen, IR-Spektren, die mit den in der Literatur angegebenen befriedigend übereinstimmen; das Natriumsalz der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure wurde durch Misch-

⁸ A. I. Vogel, W. I. Cresswell, G. Jefferey und J. Leicester, J. Chem. Soc. [London] 1952, 514.

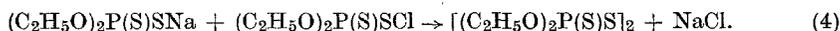
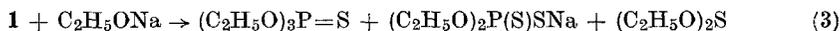
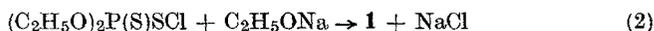
⁹ R. Sayre, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5438 (1958).

Physikalische Konstanten, Ausbeuten, Molrefraktionen und Analysen der Verbindungen 1—7

Verbin- dung	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	M^R_D Gef. (Ber.)	Summenformel	Analysen			
							C % Ber. (Gef.)	H % Ber. (Gef.)	P % Ber. (Gef.)	S % Ber. (Gef.)
1	95	67/0,4	1,4975	1,1426	59,02 (59,08)	$C_6H_{15}O_3PS_2$	31,29 (31,53)	6,56 (6,35)	13,45 (13,17)	27,84 (28,04)
2	92	90/0,35	1,4896	1,0836	72,62 (73,01)	$C_9H_{21}O_3PS_2$	—	—	11,37 (11,23)	23,55 (23,52)
3	95	67/0,2	1,4791	1,0590	72,94 (73,01)	$C_9H_{21}O_3PS_2$	39,65 (39,98)	7,77 (7,84)	11,37 (11,39)	23,55 (23,92)
4	90	103/0,2	1,4810	1,0325	86,68 (86,94)	$C_{12}H_{27}O_3PS_2$	—	—	9,85 (9,84)	20,40 (20,70)
5	94	67/0,6	1,5035	1,1805	54,20 (54,44)	$C_5H_{13}O_3PS_2$	—	—	14,32 (14,03)	29,66 (29,60)
6	90	73/0,25	1,4880	1,1063	63,62 (63,72)	$C_7H_{17}O_3PS_2$	—	—	12,68 (12,40)	26,26 (26,21)
7	85	130/0,35	1,5535	1,1913	78,59 (78,86)	$C_{11}H_{17}O_3PS_2$	—	—	10,60 (10,70)	21,94 (22,24)

schmelzprobe wie auch durch Überführung in das Acridiniumaddukt der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure identifiziert.

Wir vermuten, daß auch in dieser Reaktion ursprünglich **1** entsteht, daß es aber weiter mit Natriumäthylat reagiert:



Um zu prüfen, ob **1** mit Natriumäthylat reagiert, d. h. ob die Reaktion (3) stattfinden kann, wurde **1** mit Natriumäthylat im Verhältnis 2 : 1 [unter denselben Bedingungen* wie (2)] versetzt und dabei O,O,O-Triäthyl-thiophosphat und das Natriumsalz der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure erhalten. Leider konnten wir Diäthyl-sulfoxylat nicht isolieren; die bei 3 Torr (Zimmertemp.) entfernte und im Kältegemische aufgefangene Äthanolfraktion scheidet aber aus mit Salzsäure angesäuertes Kaliumjodidlösung Jod aus; es ist bekannt¹⁰, daß Sulfoxylate diese Reaktion zeigen.

Die Reaktion (4) wurde von uns reproduziert.

Diese Befunde erklären, warum die Reaktion (2) nicht als Darstellungsmethode der O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfensäureester dienen kann.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Darstellungsmethode der Verbindungen **1**—**7**

0,05 Mol des entsprechenden O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorids werden in 100 ml wasserfr. Petroläther (*PÄ*) bei 10° mit einem Gemisch von 0,05 Mol wasserfr. Triäthylamin und 0,05 Mol des entsprechenden wasserfr. Alkohols in 100 ml *PÄ* versetzt. Der aus der entfärbten Lösung ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand 2mal im Hochvak. unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert.

2. Reaktion von O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorid mit Natriumäthylat in absol. Äthanol. Lösung

Die Lösung von 3,4 g Natriumäthylat in 40 ml absol. Äthanol wird bei 0° C mit der äquimolaren Menge von O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorid (in absol. petroläther. Lösung) versetzt; rasche Entfärbung der Lösung. Der Niederschlag (NaCl) wird abfiltriert, das Lösungsmittelgemisch bei 3 Torr (Zimmertemp.) entfernt und bei —20° aufgefangen **. Der Rückstand wird mit *PÄ* mehrmals extrahiert. Es bleibt eine kristalline Verbindung zurück, die nach Waschen mit *PÄ* und Benzol bei 186° schmilzt. Misch.-Schmp. mit dem Natriumsalz der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure ohne Depression.

* Absol. Äthanol, 0° C.

** Das Destillat scheidet aus mit HCl angesäuertes KJ-Lösung Jod aus.

¹⁰ M. Goehring, Z. anorg. Chem. **253**, 304 (1947).

Das Salz wird in Wasser gelöst, mit HCl versetzt, die Lösung mit CHCl_3 extrahiert, das Chloroform bei 10 Torr entfernt, der flüssige Rückstand mit Benzol aufgenommen und mit einer benzol. Lösung von Acridin versetzt, wobei sich das gelbe Acridiniumaddukt der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure ausscheidet. Nach Reinigung Schmp. 156° , Misch-Schmp. ohne Depression.

Der Petrolätherextrakt wird folgenderweise behandelt: der *PÄ* wird bei 10 Torr (Zimmertemp.) entfernt und der Rückstand destilliert. Wir erhielten zwei Hauptfraktionen, die nach Redestillieren folgende physikalische Konstanten haben:

Fraktion 1: Sdp._{0,3} $33-35^\circ$ n_D^{20} 1,4485; d_4^{20} 1,0746. Für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}(\text{S})$ in der Lit.¹¹: n_D^{20} 1,4480. Für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}(\text{S})$ ber.⁴ MR_D 49,58; gef. MR_D 49,46; $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PS}$: ber. P 15,63; gef. P 15,49.

Fraktion 2: Sdp._{0,3} $150-152^\circ$. Die Fraktion 2 wird mit *n*-Heptan versetzt, bei -40° aufbewahrt und die ausgeschiedenen Kristalle rasch abfiltriert. Schmp. $23-24^\circ$, n_D^{25} 1,5600; d_4^{25} 1,2490. Für $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})]_2\text{S}_2$ in der Lit.¹²: n_D^{25} 1,5600; $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$: ber. P 16,72, gef. P 16,80; ber. S 34,62, gef. S 34,80.

3. Reaktion von O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-äthylsulfensäureester mit Natriumäthylat in Äthanol. Lösung

4,6 g **1** wird mit 0,68 g Natriumäthylat (in 20 ml wasserfr. Äthanol) bei 0°C versetzt. Äthanol wird bei 3 Torr (Zimmertemp.) entfernt und im Kältemische aufgefangen; das Destillat mit KJ-Lösung (+ HCl) scheidet Jod aus. Der Rückstand wird wie oben behandelt, und es konnten das Natriumsalz der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure und O,O,0-Triäthyl-thiophosphat identifiziert werden.

4. Reaktion des Natriumsalzes der O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure mit O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorid

Zu 0,57 g Na in 20 ml absol. Äthanol wird 4,65 g O,O-Diäthyl-dithiophosphorsäure in 12 ml *PÄ* zugefügt. Zu dieser Lösung wird bei 0° 5,5 g O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-sulfenylchlorid in 10 ml *PÄ* zugegeben. Es scheidet sich NaCl aus, welches abfiltriert wird; das Lösungsmittel wird bei 10 Torr entfernt, der Rückstand in *n*-Heptan bei -40° aufbewahrt, wobei sich (bei $23-25^\circ$ schmelzende) Kristalle ausscheiden. Ihr IR-Spektrum ist identisch mit dem des Bis-(O,O-Diäthyl-thiophosphoryl)-disulfids⁷; Ausb. 70%

¹¹ B. A. Arbuzow und V. S. Winogradowa, Izv. Akad. Nauk SSSR., Otdel Khim. Nauk **1947**, 459.

¹² Hu Bin-Fan und Tschen-Van-I, Ref.-J. Khim. **1957**, 57565.