

Die Umsetzung von Diphenylphosphinigsäurechlorid mit Natriumsalzen von aromatischen Sulfinsäuren zu Diphenylphosphinsäure-S-arylestern

Von

H. Schindlbauer und W. Prikoszovich

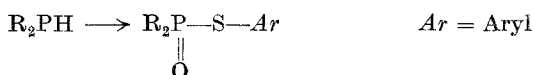
Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 30. März 1968)

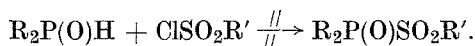
Die Umsetzung von Diphenylphosphinigsäurechlorid mit Alkalisalzen aromatischer Sulfinsäuren führt unter Reduktion am Schwefel, Oxydation am Phosphor und Ausbildung einer Bindung zwischen Phosphor und Schwefel, zu Diphenylthiophosphinsäure-S-arylestern: $(C_6H_5)_2P(O)-S-Ar$ ($Ar = C_6H_5$, $4-CH_3C_6H_4$, $4-ClC_6H_4$, $2-Cl-5-CH_3-C_6H_3$, $2-C_{10}H_7$). Die besten Ausbeuten (40—85%) wurden mit *DMF* als Lösungsmittel erhalten. Aliphatische Phosphinigsäurechloride geben keine Bindung zwischen P und S. Ebenso tritt keine Umsetzung ein, wenn im Säurechlorid eine P—O-Struktur vorliegt. Auch die Umsetzung von $(C_6H_5)_2PCl$ und $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ mit Sulfonsäuren anstelle der Sulfinsäuren führt zu keiner P—S-Verknüpfung. Diese Phosphor—Schwefel-Bindung in den Thiophosphinsäure-S-estern stellt die schwächste Stelle im Molekül dar, da ein hydrolytischer, oxydativer oder reduktiver Angriff diese Bindung wieder löst.

Reaction of diphenylchlorophosphine with alkali salts of aromatic sulfinic acids leads to diphenylthiophosphinates; reduction occurs at the sulfur atom, oxidation at the phosphorus atom and a bond between phosphorus and sulfur is formed: $(C_6H_5)_2P(O)-S-Ar$, $Ar = C_6H_5$, $4-CH_3C_6H_4$, $4-ClC_6H_4$, $2-Cl-5-CH_3-C_6H_3$, $2-C_{10}H_7$. The best yields were obtained in dimethyl formamide as solvent. With aliphatic chlorophosphines no bond formation between sulfur and phosphorus occurred. Similarly no reaction was observed, when a phosphorus atom in a higher state of oxidation was present, as for example in diphenylphosphorylchloride. Also, no reaction took place when sulfonic instead of sulfinic acids were used. The weakest bond found to exist in the diphenylthiophosphinates was the P-S-linkage, which readily undergoes hydrolytic, oxidative or reductive cleavage.

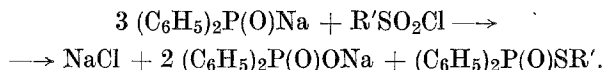
Verbindungen des dreibindigen Phosphors werden häufig zur Reduktion verschiedener organischer Substanzen herangezogen, wobei der Phosphor in den fünfbindigen Zustand übergeht. Kürzlich wurde von einem von uns über die Umsetzung von Diphenylphosphin mit Sulfochloriden in Gegenwart von Pyridin berichtet¹, wobei eine Reduktion am Schwefel und eine Oxydation am Phosphor unter gleichzeitiger Bindungsbildung zwischen P und S zu Thiophosphinsäure-S-estern führt:



Als Nebenprodukt tritt dabei Diphenylphosphinsäure auf. Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung der Thiophosphinsäure-S-ester stellt die Umsetzung von Diphenylphosphinsäurechlorid mit den Alkalisalzen von Mercaptanen dar². Liegt der Phosphor aber bereits in der fünfbindigen Form vor, so ist keine Umsetzung mit Sulfochloriden mehr gelungen:



Sinn und *Naumann*³ berichteten kürzlich über die Reaktion des Natriumsalzes des Diphenylphosphinoxids mit Sulfochloriden, wobei sie ebenfalls zu Diarylphosphinsäure-S-estern gelangten:



In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktion von Diphenylphosphinigsäurechlorid mit den Natriumsalzen aromatischer Sulfin-säuren, wobei ebenfalls in einem Redoxvorgang unter gleichzeitiger Bindungsbildung Diphenylthiophosphinsäure-S-arylester entstehen:



Die Umsetzung wurde mit den Alkalisalzen der Sulfin-säuren durchgeführt, da diese wesentlich beständiger sind als die freien Säuren. Außerdem wurden dadurch Störungen durch entstehenden Chlorwasserstoff ausgeschlossen. Da es sich um eine Ionenreaktion handelt, ist der Einfluß des Lösungsmittels groß. Die Einwirkung äquimolekularer Mengen Diphenylphosphinigsäurechlorid auf eine Aufschlammung des Natriumsalzes der Benzolsulfin-säure in Benzol ergab bei 81° C in 6 Stdn. 15%

¹ H. Schindlbauer, Mh. Chem. **96**, 2012 (1965).

² Houben-Weyl, Meth. org. Chemie, Bd. **12/1**, S. 281; G. Thieme, Stuttgart 1963.

³ E. Sinn und E. Naumann, Z. Chem. **6**, 338 (1966).

Ester. Bei gleicher Reaktionszeit wurden in Dimethylformamid bei 70° C 50% Ester erhalten. Eine Erhöhung der Reaktionsdauer wirkt sich ausbeutevermindernd aus. Elektronenabgebende Substituenten im Phenylring der Sulfinsäure steigern die Ausbeute, während sie elektronenanziehende Substituenten vermindern (Tab. 1 und Tab. 2).

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Diphenylthiophosphinsäure-S-arylester

Aryl	Lösungsmittel	Reaktionstemp., °C	Reaktionszeit, Stdn.	Ausb., % d.Th.
C ₆ H ₅	Benzol	81	6	15
C ₆ H ₅	<i>DMF</i>	70	6	50
C ₆ H ₅	<i>DMF</i>	70	3	70
C ₆ H ₅	<i>DMF</i>	70	1	84
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>DMF</i>	70	6	69
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>DMF</i>	70	3	85
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>DMF</i>	70	1	93
4-Cl-C ₆ H ₄	<i>DMF</i>	70	6	40
4-Cl-C ₆ H ₄	<i>DMF</i>	70	1	59
2-Cl-5-CH ₃ -C ₆ H ₃	<i>DMF</i>	70	6	67
2-Cl-5-CH ₃ -C ₆ H ₃	<i>DMF</i>	70	1	78
2-C ₁₀ H ₇	<i>DMF</i>	70	6	67
2-C ₁₀ H ₇	<i>DMF</i>	70	1	79

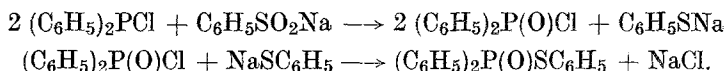
Tabelle 2. Kennzahlen der dargestellten Diphenylthiophosphinsäure-S-arylester

Aryl	Schmp., °C	Summenformel	P ber. (gef.)	S ber. (gef.)	Cl ber. (gef.)
C ₆ H ₅	91—92 (Lit.: 90°)	C ₁₈ H ₁₅ OPS	9,88 (9,62)	10,45 (10,20)	
4-CH ₃ C ₆ H ₄	112—113 (Lit.: 112°)	C ₁₉ H ₁₇ OPS	9,56 (9,45)	9,85 (9,72)	
4-ClC ₆ H ₄	111	C ₁₈ H ₁₄ ClOPS	8,98 (8,92)	9,32 (9,45)	10,31 (9,88)
2-Cl-5-CH ₃ C ₆ H ₃	89	C ₁₉ H ₁₆ ClOPS	8,63 (8,50)	8,95 (8,80)	9,90 (9,39)
2-C ₁₀ H ₇	113	C ₂₂ H ₁₇ OPS	8,58 (8,55)	8,91 (8,80)	

Der Reaktionsablauf ist folgendermaßen denkbar: Durch die Reduktionswirkung des dreibindigen Phosphors wird das Sulfination bis zur Stufe des Mercaptidions reduziert. Das Phosphinigsäurechlorid geht dabei in das Phosphinsäurechlorid über und dieses reagiert dann mit dem

Mercaptid unter Ausbildung einer P—S-Bindung und Bildung des Thioesters. Die besten Ausbeuten wurden auch tatsächlich bei Anwendung eines Molverhältnisses $R_2\text{PCl} : \text{RSO}_2\text{Na} = 2 : 1$ erhalten.

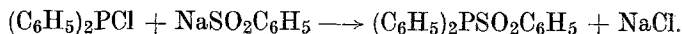
Das legt die Vermutung nahe, daß beide Sauerstoffatome der Sulfin-säure zur Oxydation von 2 Mol Phosphinigsäurechlorid ausgenützt wurden:



Bei der wasserfreien Aufarbeitung konnte auch $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ erhalten werden, während bei Behandlung mit Wasser natürlich daraus die Diphenylphosphinsäure entsteht. Obwohl die P—S-Verknüpfung teilweise den Charakter einer Ionenreaktion hat, sind die Ausbeuten dennoch niedriger als erwartet. Dies ist auch dadurch bedingt, daß unter dem Einfluß des Dimethylformamids eine teilweise Spaltung bereits gebildeten Phosphinsäureesters eintritt, unter Bildung von Diphenylphosphinsäure und dem entsprechenden Disulfid. Besonders dem letzteren Spaltungsprodukt kommt hier ein Aussagewert zu, denn mit zunehmender Reaktionsdauer konnten steigende Mengen an Disulfid isoliert werden. Dafür spricht ja auch, daß die Ausbeuten an Diphenylthiophosphinsäure-S-ester bei kürzerer Reaktionsdauer besser waren.

Aliphatische Phosphinigsäurechloride wirken stärker reduzierend als aromatische, da das freie Elektronenpaar am Phosphor durch keinerlei Resonanzwirkungen in seiner nucleophilen Kraft beeinträchtigt wird. Auch die Umsetzung von Di-n-hexylphosphinigsäurechlorid mit dem Natriumsalz der Benzolsulfinsäure ergab keinen Di-n-hexylthiophosphinsäure-S-phenylester. Bei der Aufarbeitung konnten nur Diphenyldisulfid und Di-n-hexylphosphinsäure neben NaCl isoliert werden. Rein aliphatische Thiophosphinsäure-S-arylester lassen sich demnach nach diesem Verfahren nicht herstellen. Es erfolgt wohl ein Redoxvorgang, aber keine P—S-Verknüpfung.

Als erster Schritt bei der Umsetzung des Diphenylphosphinigsäurechlorids mit Salzen aromatischer Sulfin-säuren wurde ein Redoxvorgang angenommen. Theoretisch wäre es auch möglich, daß zuerst die P—S-Bindung unter Erhaltung der Sulfonylgruppe gebildet wird.



In diesem primär gebildeten Sulfophosphid könnte durch einen intramolekularen Redoxvorgang ein Sauerstoffatom vom Schwefel auf den Phosphor übergehen und diese Verbindung dann durch noch vorhandenes $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ zum Ester reduziert werden. Um dies zu entscheiden, wurde die Einwirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ auf sulfinsaure Salze untersucht,

weil im Diphenylphosphinsäurechlorid der Phosphor nicht mehr reduzierend wirken kann. Es kommt aber weder in Benzol noch in *DMF* zu einer Reaktion. Damit kann man als bewiesen ansehen, daß der primäre Reaktionsschritt der Redoxvorgang ist und erst dann die P—S-Bindung gebildet wird.

Bei der Einwirkung von Diphenylphosphinig- und Diphenylphosphinsäurechlorid auf die Alkalisalze aromatischer Sulfonsäuren sind verschiedene Reaktionsprodukte denkbar, doch konnte in keinem Fall eine Umsetzung festgestellt werden. Die Phosphor—Schwefel-Bindung, die *Sinn* und *Naumann*³ bei der Einwirkung eines aromatischen sekundären Phosphinoxids auf Benzolsulfochlorid unter Ausbildung des Thio-phosphinsäureesters beobachten konnten, war bei Anwendung eines aliphatischen Phosphinoxids, wie z. B. des Di-*n*-hexylphosphinoxids, nicht festzustellen. Die Umsetzung dieses Oxids mit Benzolsulfochlorid im Molverhältnis 1 : 1 lieferte in Gegenwart äquimolekularer Mengen Pyridin in Benzol bei 80° C und 3 Stdn. Reaktionsdauer nur Di-*n*-hexylphosphinsäure, Diphenyldisulfid, nicht umgesetztes Benzolsulfochlorid und unverändertes Phosphinoxid. Die Tatsache, daß aromatische sekundäre Phosphinoxide mit aromatischen Sulfochloriden durch einen Redoxvorgang und durch anschließende P—S-Verknüpfung reagieren, während aliphatische sekundäre Phosphinoxide nur reduzierend wirken und keine Phosphor—Schwefel-Bindung ergeben, steht im Einklang mit den Ergebnissen, die bei der Reaktion von Phosphinigsäurechloriden mit Sulfinsäuren erhalten wurden.

Die dargestellten Diarylthiophosphinsäure-S-arylester sind gegen Wasser selbst in der Wärme stabil, sie werden von heißem Alkali nur langsam hydrolysiert, während konz. Salzsäure sehr schnell unter Spaltung der P—S-Bindung angreift. Dabei entstehen die Diphenylphosphinsäure und das entsprechende Thiophenolderivat. Die P—S-Bindung ist ganz allgemein die schwächste Stelle im Molekül, denn auch Oxydations- und Reduktionsmittel spalten diese Bindung. Ursprünglich sollte versucht werden, mit diesen Oxydationen den Schwefel im Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester zu oxydieren, um zu Produkten mit einer —P(O)—SO- oder —P(O)—SO₂-Gruppe zu gelangen. Alle Oxydationen (mit H₂O₂ in Aceton, Eisessig oder Methanol, mit KMnO₄ oder Silberperoxid in Aceton, oder mit Brom in Chloroform) ergaben aber entweder keine Oxydation oder Spaltung der Phosphor—Schwefel-Bindung. Aus dem Reaktionsgemisch konnten dann Diphenylphosphinsäure, Diphenyldisulfid und Diphenyldisulfoxid isoliert werden. Auch bei der Reduktion des Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylesters mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther wurde die P—S-Bindung gespalten, da als Reaktionsprodukte Thiophenol, Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure erhalten wurden. Wahrscheinlich entsteht neben dem Thiophenol zuerst Diphenyl-

phosphinoxid, das durch Disproportionierung sehr leicht in Diphenylphosphinsäure und Diphenylphosphin übergeht.

Herrn Prof. Zorn, dem Vorstand des Institutes für chemische Technologie organischer Stoffe, der diese Arbeit ermöglichte und förderte, sei dafür herzlichst gedankt.

Experimenteller Teil

1. Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester

Zu einer Lösung von 16,4 g (0,1 Mol) Na-Salz der Benzolsulfinsäure in 200 ml absol. *DMF* wurden unter kräftigem Rühren in N_2 -Atmosphäre 44,1 g (0,2 Mol) Diphenylchlorphosphin in 100 ml absol. *DMF* zugetropft. Nach der schwach exothermen Reaktion wurde noch 6 Stdn. bei 70° C gerührt, nach dem Abkühlen mit viel Benzol versetzt und das *DMF* mit H_2O herausgewaschen. Neutralisieren der benzol. Phase mit Na_2CO_3 -Lösung, Waschen mit H_2O , Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen ergab einen Rückstand, der aus n-Heptan umkristallisiert wurde; Ausb.: 15,5 g = 50% d. Th., Schmp. 191° C. Die Substanz ist gut löslich in arom. Kohlenwasserstoffen und Äthanol, schlecht löslich in Diäthyläther und Dioxan, schwer löslich in Petroläther und Acetonitril. UV-Spektrum: λ_{max} : 227 nm ($\log \epsilon = 4,45$), IR-Banden: 1441 cm^{-1} , 1198 (P=O), 1120, 1100, 760, 735, 704, 690, 575, 531 (P-S-C), 504, 485 cm^{-1} . Die wäßrige Phase und die vereinigten sodaalkal. Auszüge wurden mit HCl angesäuert, der dabei entstehende Niederschlag abgetrennt und in Äther aufgenommen. Dabei verblieben 30 g Diphenylphosphinsäure (Schmp. 192° C) als Rückstand, aus der äther. Lösung wurden 2 g Diphenyldisulfid (Schmp. 61° C) gewonnen. Bei gleichen Mengen und Reaktionsbedingungen, jedoch nur 3 Stdn. Reaktionsdauer, betrug die Ausb. an Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester 22 g (70% d. Th.), bei einer Reaktionsdauer von 1 Stde. 26 g (84% d. Th.).

2. Diphenylthiophosphinsäure-S-4-methylphenylester

Zu einer Lösung von 8,9 g (0,05 Mol) Na-Salz der p-Toluolsulfinsäure in 200 ml absol. *DMF* wurden bei 65° C 22 g (0,1 Mol) Diphenylchlorphosphin zugetropft (Temperaturerhöhung auf 83° C). Nach 1stdg. Rühren bei 70° C wurde wie oben aufgearbeitet; Ausb. 15,1 g (93% d. Th.), Schmp. 112–113° C (n-Heptan). Die Löslichkeitseigenschaften dieser Substanz sind denen der obigen analog. UV-Spektrum: λ_{max} : 231 nm ($\log \epsilon = 4,42$) IR-Banden (cm^{-1}): 1441, 1216 (P=O), 1116, 1100, 811, 759, 722, 697, 565, 530 (P—S—C), 501, 489.

3. Diphenylthiophosphinsäure-S-4-chlorphenylester

Aus 9,9 g (0,05 Mol) Natriumsalz der 4-Chlorbenzolsulfinsäure und 22 g (0,1 Mol) Diphenylchlorphosphin in *DMF* bei 70° C und 1stdg. Reaktionszeit. Ausb. 10,1 g (59% d. Th.), Schmp. 111° C (n-Heptan). Die Substanz ist in Äthanol weniger gut löslich, sonst sind die Löslichkeitseigenschaften analog denen der obigen Verbindungen. UV-Spektrum: λ_{max} . = 230 nm ($\log \epsilon = 4,46$). IR-Banden (cm^{-1}): 1441, 1215 (P=O), 1112, 1088, 818, 756, 722, 698, 562, 522 (P—S—C), 508, 485.

4. *Diphenylthiophosphinsäure-S-2-chlor-5-methylphenylester*

Aus 10,6 g (0,05 Mol) 2-chlor-5-methylbenzolsulfinsäurem Na und 22 g (0,1 Mol) Diphenylchlorphosphin in *DMF* bei 70° C, 1 Stde. Reaktionsdauer, Ausb. 13,9 g (78% d. Th.), Schmp. 89° C (n-Heptan). Die Substanz ist gut löslich in Äthanol, mäßig löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, schlecht löslich in Äthern, aliphat. KW und Acetonitril. UV-Spektrum: $\lambda_{\max.} = 225\text{nm}$ ($\log \epsilon = 4,42$). IR-Banden (cm^{-1}): 1441, 1210 (P=O), 1118, 1098, 876, 830, 751, 722, 698, 572, 551 (P—S—C), 522, 483.

5. *Diphenylthiophosphinsäure-S- β -naphthylester*

Aus 10,7 g (0,05 Mol) Natriumsalz der β -Naphthalinsulfinsäure und 22 g (0,1 Mol) Diphenylchlorphosphin in *DMF* bei 70° C, 1 Stde. Reaktionszeit. Ausb. 14,2 g (79% d. Th.), Schmp. 113° C (n-Heptan). Die Substanz ist gut löslich in Äthanol, mäßig löslich in aromat. KW., schlecht löslich in Äthern, aliphat. KW und Acetonitril. UV-Spektrum: $\lambda_{\max.} = 232\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,76$). IR-Banden (cm^{-1}): 1441, 1206 (P=O), 1120, 1110, 897, 862, 750, 743, 722, 695, 562, 530 (P—S—C), 508, 485.