

Eine neue Darstellungsmethode für Trithiopyrophosphonate; Reaktionsmechanismus

(Über heteroorganische Verbindungen, 43. Mitt.¹⁾)

Von

L. Almasi, N. Popovici und A. Hantz

Aus dem Chemischen Institut des Unterrichtsministeriums, Cluj, Rumänien

(Eingegangen am 19. Juli 1971)

A New Synthetic Route to Trithiophosphonates; Reaction Mechanism

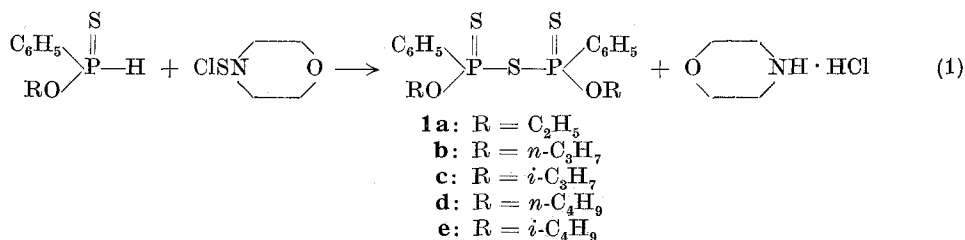
The synthesis of the unknown trithiopyrophosphonates, $(C_6H_5)(RO)P(S)-S-P(S)(RO)(C_6H_5)$, which are formed by the interaction between the corresponding thiophosphonic acid and morpholinosulfonyl chloride, is reported.

In the presence of triethylamine the reaction leads to the S-morpholinodithiophosphonates which, corresponding to the assumed reaction mechanism, gives, with hydrogen chloride and thiophosphonic acid the trithiopyrophosphonates.

Among the sulfonylchlorides of the thiophosphonic acids which arise by the interaction of S-morpholinodithiophosphonates with hydrogen chloride, only $(C_6H_5)(C_2H_5O)P(S)-SCl$ could be isolated.

Es wird über die Synthese der bisher unbekannten Trithiopyrophosphonate $(C_6H_5)(RO)P(S)-S-P(S)(RO)(C_6H_5)$ aus der entsprechenden thiophosphonigen Säure mit Morpholinosulfonylchlorid berichtet. In Anwesenheit von Triäthylamin bilden sich die bisher nicht beschriebenen S-Morpholino-dithiophosphonate, die dem angenommenen Reaktionsmechanismus nach mit Chlorwasserstoff und thiophosphoniger Säure die Trithiopyrophosphonate liefern. Als Vertreter der Schwefelchloride der Thiophosphonsäuren, die sich bei der Umsetzung von S-Morpholino-dithiophosphonate mit HCl bilden, konnte $(C_6H_5)(C_2H_5O)P(S)-SCl$ isoliert werden.

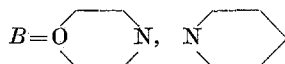
Die Trithiopyrophosphonate **1 a** bis **1 e** wurden in 80—90% Ausbeute als farblose Kristalle gemäß der folgenden Gleichung erhalten:



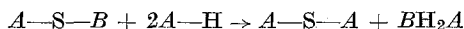
Analysenzahlen und IR-Spektren (Maxima im Bereich 635—640 cm⁻¹, die dem S=P—S-Skelett entsprechen) sind im Einklang mit der Konstitution dieser Verbindungen. In vorhergehenden Arbeiten²⁻⁶ haben wir festgestellt, daß Aminosulfonylchloride, BSCl, mit H-aktiven Verbindungen A—H zu Substanzen der Struktur A—S—A gemäß dem folgenden dreistufigen Reaktionsmechanismus reagieren:

- a) A—H + BSCl → A—S—B + HCl
 b) A—S—B + HCl → A—S—Cl + BH
 c) A—S—Cl + AH + BH → A—S—A + BH · HCl

A = (RO)₂P(S), R₂P(S), (RO)₂P(S)S, R₂P(S)S, 4-(CH₃)₂N—C₆H₄, C₂H₅O, 4-CH₃—C₆H₄S

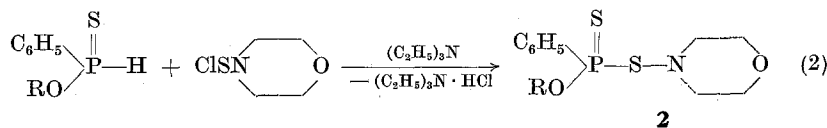


Falls A—H eine starke Säure ist [(RO)₂P—SH oder R₂P—SH], muß auch die Reaktion



in Betracht gezogen werden, obwohl ihre Geschwindigkeit wahrscheinlich viel kleiner ist, als die der Reaktion nach b), bei der ja die Säure, welche die S—N-Bindung angreift, HCl ist.

Falls die Verbindungen **1 a—e** nach demselben Reaktionsprinzip entstehen, sollten in Anwesenheit eines säurebindenden Mittels die S-Morpholino-dithiophosphonate (**2 a—e**) als Zwischenprodukte anfallen:



Die Verbindungen **2 a—e** (Tab. 2) sind sehr wenig beständig; deshalb wurde ihre Reinigung durch Umkristallisieren bei niedrigen Tempera-

turen ausgeführt. **2 b, d, e** sind bei Zimmertemperatur Flüssigkeiten; sie lassen sich sehr schwer reinigen.

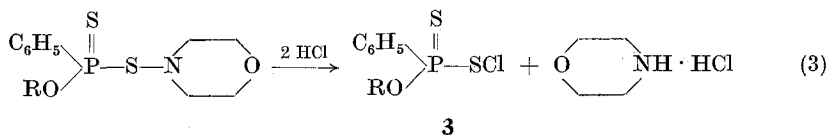
Tabelle 1. Physikalische Konstanten, Analysen und Ausbeuten der Verbindungen **1a—e**

Ver- bin- dung	Summenformel	Schmp., °C (% Ausb.)	Analyse			
			C ber. gef.	H ber. gef.	P ber. gef.	S ber. gef.
1 a	$C_{16}H_{20}O_2P_2S_3$	113 (85)	47,74 48,07	5,01 5,03	15,39 15,06	23,89 23,70
1 b	$C_{18}H_{24}O_2P_2S_3$	116—117 (80)	50,21 50,62	5,62 5,62	14,39 14,32	22,35 22,27
1 c	$C_{18}H_{24}O_2P_2S_3$	74—75 (90)	50,21 50,18	5,62 5,60	14,39 14,32	22,35 22,30
1 d	$C_{20}H_{28}O_2P_2S_3$	118—119 (81)	52,38 52,32	6,15 5,90	13,50 13,42	20,95 20,72
1 e	$C_{20}H_{28}O_2P_2S_3$	70—71 (82)	52,38 52,64	6,15 5,96	13,50 13,47	20,95 20,50

Tabelle 2. Physikalische Konstanten, Analysen und Ausbeuten der Verbindungen **2a—2e**

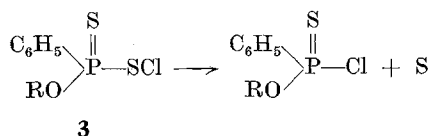
Ver- bin- dung	Summenformel	Schmp., °C (% Ausb.)	n_D^{20}	Analyse			
				C ber. gef.	H ber. gef.	P ber. gef.	S ber. gef.
2 a	$C_{12}H_{18}NO_2PS_2$	41—42 (60)	—	47,51 47,58	5,98 5,84	10,23 10,12	21,12 20,83
2 b	$C_{13}H_{20}NO_2PS_2$	— (46)	1,5812	49,15 48,94	6,35 6,56	9,77 9,51	20,20 20,14
2 c	$C_{13}H_{20}NO_2PS_2$	42 (61)	—	49,15 49,18	6,35 6,52	9,77 9,79	20,20 20,48
2 d	$C_{14}H_{22}NO_2PS_2$	— (43)	1,5742	50,74 50,84	6,69 6,67	9,34 9,27	19,35 19,45
2 e	$C_{14}H_{22}NO_2PS_2$	— (52)	1,5732	50,74 50,68	6,69 6,84	9,34 9,30	— —

Beim Versetzen von **2 a—e** mit trockenem Chlorwasserstoff scheidet sich Morpholiniumhydrochlorid aus, und das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Die Reaktion verläuft gemäß der Gleichung:



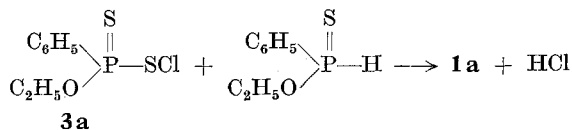
Von den Sulfonylchloriden der Thiophosphonsäuren konnte nur

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{Cl} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$
 isoliert werden, die übrigen Vertreter zersetzten sich bei der Aufarbeitung unter Schwefelausscheidung:

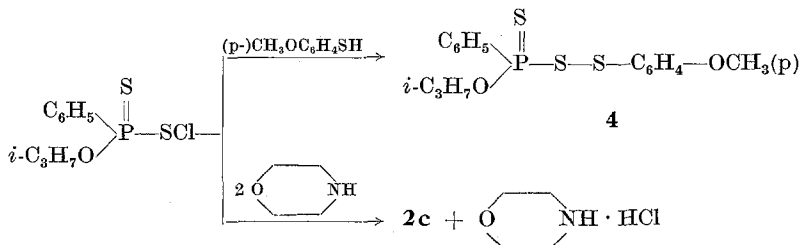


Das Sulfonylchlorid der O-Äthyl-benzol-thiophosphonsäure (**3 a**) ist eine wenig beständige gelbe Flüssigkeit, deren IR-Spektrum das für die S—Cl-Bindung charakteristische intensive Maximum bei 513 cm^{-1} und die für das S=P—S-Skelett charakteristische Bande bei 650 cm^{-1} aufweist.

Der chemische Beweis der Struktur von **3 a** ist die folgende Reaktion:



In den allen anderen Fällen, in welchen sich die Sulfonylchloride der Thiophosphonsäuren nicht isolieren lassen, wurde ihre Entstehung dadurch bewiesen, daß die in der Reaktion (3) entstandene gelbe Lösung (nach dem Abfiltrieren des Morpholiniumhydrochlorides) mit p-Methoxythiophenol bzw. Morpholin versetzt wurde; dabei finden folgende Reaktionen statt:



Die erhaltenen Verbindungen **4** und **2 c** wurden durch IR-Spektrum, Analyse und Mischprobe identifiziert.

Experimenteller Teil

Darstellung der Thiopyrophosphate 1a—e

In einem mit Rührer, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr versehenen Dreihalskolben werden 0,02 Mol der entsprechenden thiophosphonigen Säuren in 50 ml Äther mit 0,01 Mol Morpholinosulfonylchlorid in 50 ml Äther versetzt, nach 5 Min. Rühren vom ausgeschiedenen Morpholinhydrochlorid filtriert, mit Wasser gewaschen, die organische Schicht über CaCl_2 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus Äther—Petroläther (*PÄ*) umkristallisiert.

Darstellung der S-Morpholino-dithiophosphate 2a—e

Bei Raumtemp. werden 0,02 Mol einer thiophosphonigen Säure und 0,01 Mol Triäthylamin in 50 ml absol. Äther eingetragen, bei -5°C unter heftigem Rühren mit 0,01 Mol Morpholinosulfonylchlorid in 50 ml Äther tropfenweise versetzt und filtriert. Die Lösung wird 2mal mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Äther—*PÄ* umkristallisiert.

Darstellung des Benzol-O-isopropyl-S-(4-methoxyphenyl)-trithiophosphonates (4)

In die äther. Lösung von 0,01 Mol **2c** wird ein trockener HCl -Strom bei -10°C bis zur Sättigung eingeleitet, das Morpholinhydrochlorid abfiltriert, die Lösung mit 0,01 Mol p-Methoxythiophenol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gewaschen, die organische Schicht über MgSO_4 getrocknet und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird 2mal aus Äther umkristallisiert; Ausb. 60% **4**, Schmp. 79°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PS}_3$. Ber. C 51,58, H 5,17, P 8,36, S 25,97.
Gef. C 51,78, H 5,03, P 8,56, S 25,65.

Umsetzung des S-Morpholino-O-äthyl-phenyldithiophosphates mit Chlorwasserstoff

In die äther. Lösung von 0,01 Mol **2a** wird ein trockener HCl -Strom bei -10° bis zur Sättigung eingeleitet. Das Morpholiniumhydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei 1 Torr entfernt. Der Rückstand, eine gelbliche Flüssigkeit, hat die folgenden physikalischen Konstanten und Analysenwerte: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClOPS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{S})\text{SCl}$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,6155$, $d_4^{25} = 1,2957$, MR_{D} ber. = 68,47, MR_{D} gef. = 68,11.

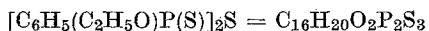
Ber. C 38,02, H 3,98, S 25,37, P 12,25.
Gef. C 38,21, H 3,97, S 25,18, P 11,98.

Im Falle der Verbindungen **2b—e** trat während der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Schwefelausscheidung und Entfärbung ein.

Umsetzung von 3a mit Benzol-O-äthoxy-thiophosphonsäure

Äquimolare Mengen **3a** und Phenyläthoxythiophosphonsäure werden in äther-petroläther. Lösungen bei 0°C miteinander vermischt. Das Lösungs-

mittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand (weiße Kristalle) aus Äther—Petroläther umkristallisiert. Ausb. 75%, Schmp. 113°, Mischschmp. mit **1 a** ohne Depression.



Ber. C 47,74, H 5,01, P 15,39, S 23,89.

Gef. C 48,09, H 5,03, P 15,35, S 23,90.

Synthese von **2 c**

In die äther. Lösung von 0,01 Mol **2 c** wird ein trockener HCl-Strom bis zur Sättigung eingeleitet, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit der Lösung von 0,1 Mol Morpholin in Äther versetzt, vom ausgeschiedenen Hydrochlorid abfiltriert, die Lösung mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt; der Rückstand wird aus Äther—Petroläther umkristallisiert. Schmp. 42°, Mischschmp. mit **2 c** ohne Depression; Ausb. 60%.

Literatur

¹ 42. Mitt.: L. Almasi, A. Hantz und E. Hamburg, Chem. Ber. **103**, 2976 (1970).

² L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. **97**, 661 (1964).

³ L. Almasi und A. Hantz, Omagiu Acad. R. Ripan, S. 59. Editura Academiei R. S. România. 1966.

⁴ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. **99**, 3288 (1966).

⁵ L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **102**, 1489 (1969).

⁶ L. Almasi und L. Paskucz, Mh. Chem. **101**, 662 (1970).