

Reaktionen mit Phosphonyl- und Thiophosphonyl-dichloriden*

Von

Dieter Klamann, Harro Wache und Peter Weyerstahl

Aus den Esso AG. Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

(Eingegangen am 2. März 1967)

Äthan- und Cyclohexanphosphonsäure- bzw. -thiophosphonsäuredichlorid tauschen die Chloratome in Gegenwart säurebindender Mittel gegen Alkoxy- und Alkylmercapto-Gruppen aus. Thiophosphonsäureester-chloride reagieren mit Natriumsulfid zu Dithiophosphonsäuremonoestern, deren Nickelsalze hergestellt wurden.

Nach einem von *Graf*¹, *Clayton*² und *Soborovsky*³ unabhängig voneinander gefundenen Verfahren sind Phosphonsäuredichloride aus Kohlenwasserstoffen und Phosphortrichlorid in Gegenwart von Sauerstoff einfach darstellbar. Bisher sind nur Reaktionen von Phosphorsäuredichloriden bekannt, bei denen die Chloratome durch nucleophile Partner verdrängt werden⁴. Im Hinblick auf das Interesse der Phosphor- und Phosphor—Schwefel-Verbindungen in der Mineralöl-Technologie haben wir uns mit den Reaktionen dieser Verbindungen beschäftigt. Obwohl die Phosphor—Kohlenstoff-Bindung unter bestimmten Bedingungen gelöst werden kann^{5, 6}, sind im System Phosphonsäuredichlorid die Phosphor—Chlor-Bindungen zweifellos die reaktivsten. Für den ionischen Verlauf derartiger Substitutionsreaktionen sind drei Typen denkbar, von denen bisher nur S_N2 -Reaktionen beschrieben wurden⁴.

* Herrn Prof. Dr. *F. Asinger* zum 60. Geburtstag herzlichst gewidmet.

¹ *R. Graf*, D.R.P. 910 649 (1943), Farbw. Hoechst; Chem. Zbl. **1954**, 6589; *R. Graf*, Chem. Ber. **85**, 9 (1952).

² *J. O. Clayton* und *W. L. Jensen*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3880 (1948).

³ *L. Z. Soborovsky*, *Yu. M. Zinovev* und *M. A. Englin*, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **67**, 293 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1401 (1950).

⁴ *Houben-Weyl*, Meth. org. Chem., Band XII/1, Stuttgart 1963, S. 406.

⁵ *Z. B. W. S. Wadsworth* und *W. D. Emmons*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1733 (1961).

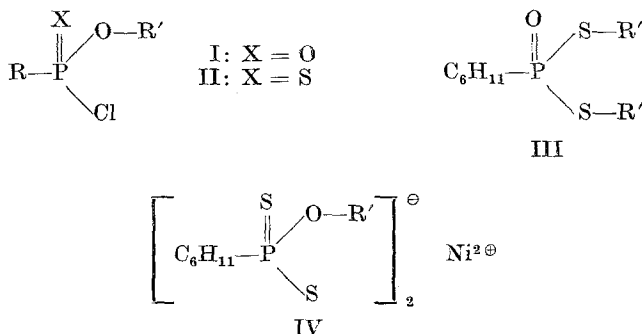
⁶ *H. G. Henning* und *D. Gloyna*, Z. Chem. **6**, 28 (1966).

Für unsere Untersuchung erschienen Phosphonsäure-esterchloride I und II besonders interessant. Die Phosphonsäuredichloride wurden nach dem oben genannten Verfahren aus den Kohlenwasserstoffen, PCl_3 und Sauerstoff, die Thiophosphonsäuredichloride aus den Sauerstoffverbindungen mit P_2S_5 hergestellt. Die nach an sich bekannten Verfahren^{7, 8, 9} aus äquimolaren Mengen Säuredichlorid, Alkohol und Triäthylamin erstmalig gewonnenen Esterchloride sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die

Tabelle 1. Darstellung von Phosphonsäure-esterchloriden
 $\text{R}-\text{P}(\text{X})\text{Cl}(\text{OR}')$ aus Phosphonsäuredichloriden

Nr.	R	R'	X	Sdp., °C/Torr	Ausb., (% d. Th.)
1	C_6H_{11}	CH_3	O	$69/3 \cdot 10^{-2}$	64
2	C_6H_{11}	C_2H_5	O	160/3	50
3	C_6H_{11}	i- C_4H_9	S	66/0,1	68
4	C_6H_{11}	C_8H_{17}	S	63—65/0,1	77
5	C_6H_{11}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	S	72—74/0,1	80
6	C_2H_5	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	S	74/0,2	54

NMR-Spektren von 1 und 2 in CDCl_3 zeigen das Protonenverhältnis 3:11 bzw. 5:11, während die Infrarot-Spektren mit Absorptionen bei 1180 ($\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$ Stretch) und 1030 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$ Stretch) bzw. 1160 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ Stretch) und 1025 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$ Stretch)¹⁰ die Esterchlorid-Struktur sichern. Die Infrarot-Spektren standen in Einklang mit den Strukturen der Thiophosphonsäureesterchloride (II).



⁷ A. M. de Roos, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **78**, 145 (1959).

⁸ F. W. Hoffmann, D. H. Wadsworth und H. D. Weiss, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3945 (1958).

⁹ M. J. Kabachnik und N. N. Godovikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **110**, 217 (1956); Chem. Abstr. **51**, 4982 (1957).

¹⁰ C. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 236ff.

Cyclohexanphosphonsäuredichlorid reagierte glatt mit Natriummercaptiden zu Cyclohexandithiophosphonsäure-S.S-dialkylestern III¹¹ (Tab. 2). Mit Triäthylamin als Base blieb die Reaktion auch bei Basen-Überschuß offenbar auf der Stufe des Thioesterchlorides stehen. Die Struktur der Produkte folgte eindeutig aus der Herstellungsmethode, den Verbrennungsanalysen und den Infrarotspektren, die eine Absorption zwischen 1250 und 1260 cm^{-1} zeigten. Bei diesen Frequenzen liegen die P=O-Schwingungen

Tabelle 2. Darstellung von Cyclohexandithiophosphonsäure-S.S-dialkylestern

Nr.	Alkylrest	Sdp., °C/Torr	Ausb., (% d. Th.)
7	Äthyl	126—128/0,8	60
8	n-Octyl	224—225/10 ⁻²	71
9	n-Dodecyl	Molekulardestillation	63

Tabelle 3. Nickelsalze von Dithiophosphonsäure-O-alkylestern
[R—P(S)(OR')S]₂Ni

Nr.	R	R'	Schmp., (°C)
10	C ₆ H ₁₁	i-C ₄ H ₉	147
11	C ₆ H ₁₁	C ₈ H ₁₇	143
12	C ₆ H ₁₁	C ₁₀ H ₂₁	157

in Phosphonaten¹⁰, so daß kein Sauerstoff—Schwefel-Austausch am Phosphoratom stattgefunden hatte.

Die Thiophosphonsäure-O-alkylesterchloride 3—5 (Tab. 1) gingen mit Natriumsulfid in die Natriumsalze von Dithiophosphonsäure-O-alkylestern über, die mit Nickelchlorid-Lösung violettgefärbte Nickelsalze IV lieferten¹² (Tab. 3). Die Salze lösten sich ausgezeichnet in Benzol mit violetter Farbe, in Wasser dagegen nicht. Dieses Verhalten spricht für das Vorliegen von Innerkomplex-Salzen, wie es bei Metallsalzen von Dialkyl-dithiophosphonsäuren formuliert wurde¹³. Das Nickelsalz des Cyclohexanthiophosphonsäure-O-isobutylesters⁷ liegt nicht als Chelat vor.

Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen wurde wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphonsäuredichloride unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Für die gaschromatographi-

¹¹ K. N. Anisimov und A. N. Nesmeyanov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **1956**, 17.

¹² L. Malatesta und R. Pizzotti, Chim. e Ind. [Milano] **27**, 6 (1945).

¹³ W. Kuchen, J. Metten und A. Judat, Chem. Ber. **97**, 2306 (1964).

schen Untersuchungen wurde ein Perkin-Elmer-Gerät Modell 116 E mit einer 2-m-Siliconöl-Säule verwendet. Die Verbrennungsanalysen führte A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, aus. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 aufgenommen (Tetramethylsilan als innerer Standard).

Cyclohexanphosphonsäuremethylesterchlorid (1)

20,1 g (0,1 Mol) Cyclohexanphosphonsäuredichlorid wurden in 50 ml Äther gelöst und bei -10° mit einer Mischung aus 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin und 3,2 g (0,1 Mol) Methanol in 20 ml Äther versetzt. Man ließ 15 Min. bei 0° rühren, saugte das Salz ab, wusch es mit 3 Portionen Äther und engte das Filtrat im Vak. ein. Bei der Fraktionierung des Rückstandes gingen 12,5 g **1** vom Sdp._{0,03} 69° über; Ausb. 64%.

Cyclohexanphosphonsäureäthylesterchlorid (2)

Aus 20,1 g (0,1 Mol) Cyclohexanphosphonsäuredichlorid und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin in 50 ml Toluol bei Zimmertemp. durch Zutropfen von 4,67 g (0,1 Mol) Äthanol und 30 Min. Kochen am Rückfluß. Sdp.₃ 160° ; Ausb. 50%.

Cyclohexanthiophosphonsäure-O-isobutylesterchlorid (3)

Analog aus 21,7 g (0,1 Mol) Cyclohexanthiophosphonsäuredichlorid in 100 ml Benzol, 7,4 g (0,1 Mol) Isobutanol und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin bei $30-40^{\circ}$. 16,2 g (68% d. Th.) Esterchlorid **3** vom Sdp._{0,1} 66° .

Cyclohexanthiophosphonsäure-O-octylesterchlorid (4)

Aus 21,7 g (0,1 Mol) Cyclohexanthiophosphonsäuredichlorid, 13,0 g (0,1 Mol) Octanol und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin analog 22,7 g (77% d. Th.) **4** vom Sdp._{0,1} $63-65^{\circ}$.

Cyclohexanthiophosphonsäure-O-decylesterchlorid (5)

Aus 21,7 g (0,1 Mol) Cyclohexanthiophosphonsäuredichlorid, 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin und 15,8 g (0,1 Mol) Decylalkohol 25,8 g (80% d. Th.) **5**; Sdp._{0,1} $72-74^{\circ}$.

Äthanthiophosphonsäure-O-decylesterchlorid (6)

Aus 5,7 g (0,035 Mol) Äthanthiophosphonsäuredichlorid, 5,6 g (0,035 Mol) Decanol-(1) und 3,0 g (0,035 Mol) Triäthylamin 5,3 g (54% d. Th.) **6**, Sdp._{0,2} 74° .

Cyclohexandithiophosphonsäure-S,S-diäthylester (7)

4,6 g (0,2 Mol) fein verteiltes Natrium wurden unter N_2 in 100 ml Äther suspendiert und unter Rühren 12,4 g (0,2 Mol) Äthylmercaptan unter Eiskühlung zutropft. In diese Aufschlämmung wurden 20,1 g (0,1 Mol) Cyclohexanphosphonsäuredichlorid in 50 ml Äther getropft und eine Stde. am Rückfluß gekocht. NaCl wurde abfiltriert und der Ester nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert: 15,0 g (60% d. Th.) **7**; Sdp._{0,8} $126-128^{\circ}$.

$C_{10}H_{21}OPS_2$. Ber. C 47,59, H 8,38, S 25,41.
Gef. C 47,31, H 8,27, S 24,26.

Cyclohexandithiophosphonsäure-S,S-dioctylester (8)

Analog aus 4,6 g (0,2 Mol) Na, 29,2 g (0,2 Mol) Octanthiol-(1) und 20,1 g (0,1 Mol) Cyclohexanphosphonsäuredichlorid: 29,8 g (71% d. Th.) **8**; Sdp._{0,01} 224—225°.

$C_{22}H_{45}OPS_2$. Ber. C 62,81, H 10,78, S 15,24.
Gef. C 63,51, H 10,70, S 14,61.

Cyclohexandithiophosphonsäure-S,S-didodecylester (9)

Mit Benzol als Lösungsmittel analog aus 4,6 g (0,2 Mol) Na, 40,4 g (0,2 Mol) Dodecylmercaptan und 20,1 g (0,1 Mol) Cyclohexanphosphonsäuredichlorid: 33,7 g (63% d. Th.) **9**.

$C_{30}H_{61}OPS_2$. Ber. C 67,61, H 11,54, S 12,03.
Gef. C 67,62, H 11,45, S 11,96.

Nickelsalz des Cyclohexandithiophosphonsäure-O-isobutylesters (10)

12,75 g (0,05 Mol) Cyclohexanthiophosphonsäure-O-isobutylesterchlorid in 100 ml Benzol wurden mit 12,0 g (0,05 Mol) $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in 120 ml Äthanol versetzt. Man destillierte unter Rühren bei Normaldruck etwa 120 ml Benzol—Wasser—Äthanol-Gemisch ab und tropfte in die restliche Mischung 0,025 Mol (6,0 g) $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ in 6 ml Wasser ein. Dabei färbte sich die Mischung und violettes Salz fiel aus. Das abgesaugte Produkt wurde in Benzol gelöst, mehrmals mit Wasser gewaschen und die Benzolphase eingedampft. Der Rückstand wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 1,7 g (12% d. Th.) **10**; Schmp. 147°.

$C_{20}H_{40}O_2P_2S_4Ni$. Ber. P 11,05. Gef. P 11,15.

Nickelsalz des Cyclohexandithiophosphonsäure-O-octylesters (11)

Aus 14,3 g (0,025 Mol) Cyclohexanthiophosphonsäure analog 0,24 g (3,6% d. Th.); Schmp. 143°.

Nickelsalz des Cyclohexanthiophosphonsäure-O-decylesters (12)

Aus 25,5 g (0,035 Mol) Cyclohexanthiophosphonsäure-O-decylesterchlorid: 3,9 g (32% d. Th.) **12**, Schmp. 157°.