

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 3

S. 623—920

LUCREȚIA ALMASI und LADISLAU PASKUCZ

Über heteroorganische Verbindungen, XVI¹⁾

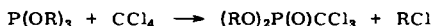
Untersuchung der Reaktion des Natriumsalzes der *O.O*-diäthyl-thiophosphorigen Säure mit Tetrachlorkohlenstoff

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 19. Juni 1963)

Bei der Reaktion von *O.O*-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit Tetrachlorkohlenstoff entstehen *O.O*-Diäthyl-chloro-thiophosphat und bisher unbekanntes Trichloromethan-diäthylthiophosphonat. — In Äthanol verläuft die Umsetzung unter Bildung von Chloroform, Triäthylthiophosphat, Tetraäthyl-dithio-hypo-phosphat und *O.O*-Diäthyl-chloro-thiophosphat.

Nach der Literatur²⁻⁴⁾ reagieren Trialkylphosphite mit Tetrachlorkohlenstoff glatt zu Trichlormethan-dialkylphosphonaten:



Für den Reaktionsverlauf wurde ein Radikalkettenmechanismus vorgeschlagen^{4,5)}.

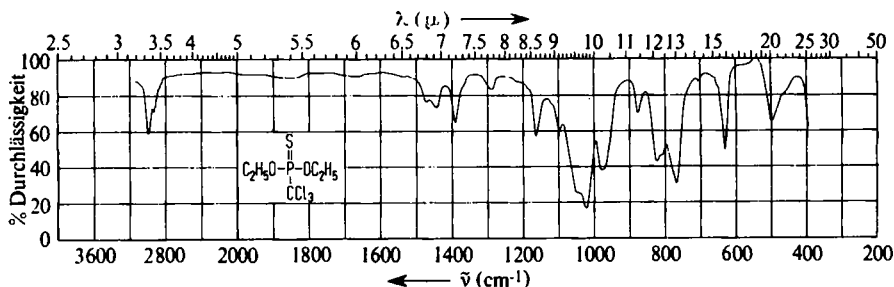
Da *O.O*-Diäthyl-natrium-thiophosphit bei der Umsetzung mit Verbindungen mit beweglichem Halogenatom nicht am Schwefel sondern am Phosphoratom substituiert wird^{6,7)}, vermuten wir eine analoge Reaktion dieses Salzes mit CCl_4 unter Bildung des bisher unbekanntenen Trichlormethan-diäthylthiophosphonats.

- 1) XV. Mitteil.: L. ALMASI, A. HANTZ und E. HAMBURG, Chem. Ber. **96**, 3148 [1963].
- 2) G. KAMAI und L. P. EGOROWA, J. Obscei Khimii (J. Gen. Chem. USSR.) **16**, 1521 [1946]; C. A. **41**, 5439^g [1947].
- 3) G. KAMAI und F. M. HARRASOWA, J. Obscei Khimii **27**, 953 [1957]; C. A. **52**, 3666^a [1958].
- 4) G. KAMAI und F. M. HARRASOWA, Khimia i khimiceskaia Technologia IV, 229 [1961].
- 5) C. E. GRIFFIN, Chem. and Ind. **1958**, 415.
- 6) M. I. KABATSCHNIK und T. A. MASTRIUKOWA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk **1953**, 121; C. A. **48**, 3244^e [1954].
- 7) L. ALMASI und L. PASKUCZ, Chem. Ber. **96**, 2024 [1963].

Die Umsetzung verläuft auch im Dunkeln und bei niedriger Temperatur stürmisch. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich neben viel *O.O*-Diäthyl-chloro-thiophosphat eine kleine Menge Trichlormethan-diäthylthiophosphonat als farblose, im Vakuum unzerstetzt destillierbare Flüssigkeit isolieren und an Silicagel chromatographisch reinigen.

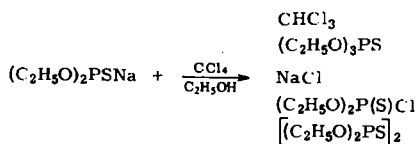
O.O-Diäthyl-chloro-thiophosphat wurde durch seine physikalischen Konstanten⁸⁾, seine Molrefraktion und die Umsetzung zu *p*-Jod-benzolsulfonamido-thiophosphorsäure-*O.O*-diäthylester⁹⁾ identifiziert.

Das IR-Spektrum von Trichlormethan-diäthylthiophosphonat zeigt eine starke, für die P=S-Bindung charakteristische Absorption bei 635/cm¹⁰ sowie eine sehr starke Bande bei 780/cm, die der Cl₃C-Gruppe entspricht¹¹⁾. IR-Spektrum, Molrefraktion, Analysenwerte und Molgewicht stimmen mit der von uns vermuteten Struktur überein.



IR-Spektrum von Trichlormethan-diäthylthiophosphonat

Das stark nucleophile *O.O*-Diäthyl-natrium-thiophosphit neigt im allgemeinen zu heterolytischen, Tetrachlorkohlenstoff zu homolytischen Reaktionen. Um Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde die Umsetzung in Äthanol durchgeführt. Die Reaktion verläuft auch in diesem Falle lebhaft, aber in verschiedenen Richtungen, unter Bildung folgender Verbindungen:



Die Reaktionsprodukte wurden chemisch wie auch spektroskopisch identifiziert:

a) Chloroform durch seine physikalischen Konstanten, seine Molrefraktion und durch charakteristische Reaktionen.

8) J. H. FLETCHER, J. C. HAMILTON, I. HECHENBLEIKNER, E. I. HOEBERGER, B. J. SERTL und J. T. CASSADAY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3943 [1948].

9) L. ALMASI, N. SERBAN, E. KOLOSI und GH. ILYES, Studii și Cercetări de Chimie Cluj, VIII, 159 [1957].

10) E. M. POPOV, T. A. MASTRIUKOWA, N. P. RODIONOWA und M. I. KABATSNIK, J. Obščei Khimii **29**, 1998 [1959]; C. A. **54**, 8282c [1960].

11) A. D. CROSS, Introduction to Practical Infra-red, Spectroscopy, S. 73, Butterworth Sci. Publ., London 1960.

b) Triäthylthiophosphat durch seine physikalischen Konstanten¹²⁾, seine Molrefraktion und das IR-Spektrum¹⁰⁾.

c) Tetraäthyl-dithio-hypodiphosphat durch seine physikalischen Konstanten, seine Molrefraktion sowie das IR-Spektrum⁷⁾.

d) *O.O*-Diäthyl-chloro-thiophosphat wie bei vorstehendem Versuch.

Das Hauptprodukt Chloroform kann sich nur durch Reaktion eines intermediär auftretenden Cl_3C -Radikals mit Äthanol bilden.

Die Entstehung von Tetraäthyl-dithio-hypodiphosphat läßt sich durch Dimerisierung des Thiophosphorylradikals erklären.

Es ist möglich, daß der Reaktion ein komplexer Radikalkettenmechanismus zu Grunde liegt, in dem die Radikale $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\dot{\text{P}}=\text{S}$, $\dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$, $\dot{\text{C}}\text{I}$ und $\dot{\text{H}}$ eine Rolle spielen.

Wir danken der Kollegin E. HAMBURG für die Aufnahme der IR-Spektren. An dieser Stelle sei auch dem KOLLEKTIV FÜR MIKROANALYSE des Instituts für die Ausführung der Analysen gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von O.O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit Tetrachlorkohlenstoff*: In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Thermometer, Rührer, Calciumchlorid-Rohr und Pulvertrichter, werden 500 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß bei -10° (Kältemischung) mit 79.0 g *O.O*-Diäthyl-natrium-thiophosphit in kleinen Anteilen unter starkem Rühren versetzt, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Anschließend rührt man das braune Reaktionsgemisch 1 Stde. bei Raumtemperatur, läßt 24 Stdn. stehen, nutsch ab (25 g NaCl) und entfernt nicht umgesetzten Tetrachlorkohlenstoff bei 40 Torr. Der Rückstand (58.0 g) liefert bei der Vakuumdestillation 3 Fraktionen: I. Sdp. $43-45^\circ/0.3$ Torr, 25.0 g, n_D^{20} 1.4710; II. Sdp. $45-73^\circ/0.3$ Torr, 3.0 g, n_D^{20} 1.4900; III. Sdp. $73-85^\circ/0.3$ Torr, 12.0 g, n_D^{20} 1.5020. Im Kolben bleibt ein nicht destillierbares, braunrötliches Harz (17 g).

Fraktionieren von I über eine Vigreux-Kolonnen unter vermindertem Druck ergibt 20.0 g farbloses $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$: Sdp.₂ 60° , n_D^{20} 1.4700 (Lit.⁸⁾; n_D^{20} 1.4685, d_4^{20} 1.1960.

Für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ ber. M_{R}^{D} 44.20, gef. M_{R}^{D} 43.98.

Die Verbindung setzt sich nach der von uns beschriebenen Methode⁹⁾ mit dem Natriumsalz des *p*-Jod-benzolsulfonamids zu kristallinem *p*-Jod-benzolsulfonamido-thiophosphorsäure-*O.O*-diäthylester vom Schmp. 135° (Lit.⁹⁾: 135°) um. Misch-Schmp. ohne Depression.

Die Fraktion III liefert bei erneuter Destillation über eine Vigreux-Kolonnen 7.0 g rohes $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{CCl}_3$ (Sdp.₃ 99° , n_D^{20} 1.5035, d_4^{20} 1.3314).

Zur Reinigung chromatographiert man 2mal an einer Silicagel-Säule (Länge 75 cm, \varnothing 4 cm) mit reinem Benzin ($70-85^\circ$) als Lösungsmittel (für 1 g Substanz werden 200 g Silicagel verwendet). Das Eluat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁ 88° , n_D^{20} 1.5053, d_4^{20} 1.3687. Ausb. 4.5 g.

Für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{CCl}_3$ ber. M_{R}^{D} 58.45, gef. M_{R}^{D} 58.87.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{PS}$ (271.6) Ber. C 22.11 H 3.71 Cl 39.17 P 11.41 S 11.81
Gef. C 22.07 H 4.03 Cl 39.08 P 11.17 S 11.61
Mol.-Gew. 265 (kryoskop. in Benzol)

¹²⁾ B. A. ARBUZOW und T. G. SAWSA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1951, 796; C. A. 46, 3817^d [1952].

2. *Umsetzung von O.O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit Tetrachlorkohlenstoff in Äthanol:* In einem Dreihalskolben (ausgestattet wie oben, an Stelle des Pulvertrichters ein Tropftrichter) werden 80.8 g *O.O*-Diäthyl-natrium-thiophosphit in 100 ccm absol. Äthanol gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -10° (Kältemischung) läßt man langsam 62.0 g Tetrachlorkohlenstoff unter kräftigem Rühren zutropfen, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen soll. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, 24 Stdn. stehengelassen, in einen Scheidetrichter überführt und 4 mal mit je 250 ccm kaltem Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird nach 24stdg. Trocknen über Calciumchlorid bei 50 Torr destilliert. Die sich in der auf -50° gekühlten Vorlage ansammelnde Flüssigkeit (43.0 g) wird nochmals bei Normaldruck destilliert. Sie erweist sich auf Grund der Farbreaktion mit Resorcin, der Isonitritreaktion, der Reduktion von Fehlingscher Lösung und der physikalischen Konstanten als *Chloroform*. Sdp. $61-62^{\circ}$, n_D^{20} 1.4450, d_4^{21} 1.4725.

Für CHCl_3 ber. MR_D 21.20, gef. MR_D 21.58.

Als nächste Fraktion liefert das Umsetzungsprodukt 48.0 g Flüssigkeit vom Siedebereich $76-90^{\circ}/3$ Torr. Es verbleiben 5.0 g Rückstand. Das Destillat läßt sich über eine Vigreux-Kolonnen in 3.0 g *Diäthyl-chloro-thiophosphat* (Sdp. 4 66° ; setzt sich mit dem Na-Salz des *p*-Jodbenzolsulfonamids zu *p*-Jodbenzolsulfonamido-thiophosphorsäure-*O.O*-diäthylester um) und 36.0 g *Triäthylthiophosphat* trennen. Sdp. 4 75° , n_D^{20} 1.4485 (Lit. ¹²): 1.4488), d_4^{20} 1.0706 (Lit. ¹²): 1.0756), MR_D ber. 49.58, MR_D gef. 49.61.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PS}$ (198.2) Ber. C 36.34 H 7.63 P 15.63 Gef. C 36.43 H 7.65 P 15.70

Der Rückstand liefert bei der Destillation unterhalb 0.2 Torr flüssiges *Tetraäthyl-dithiohypodiphosphat*.

Sdp._{0.1} 109° , n_D^{20} 1.5070 (Lit. ⁷): 1.5080), d_4^{20} 1.1593 (Lit. ⁷): 1.1639), MR_D ber. 78.63, MR_D gef. 78.64.

Das IR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur⁷⁾ angegebenen überein.

Das IR-Spektrum wurde mit einem UR-10 Zeiß-Spektrographen mit NaCl-, KBr-, LiF-Optik aufgenommen. Die Schichtdicke der Flüssigkeitsküvette betrug 0.02 mm.

Die Molrefraktionen wurden additiv aus den Bindungsrefraktionen berechnet.