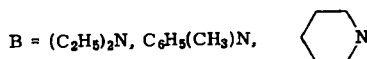


## LUCREȚIA ALMASI und ANDREI HANTZ

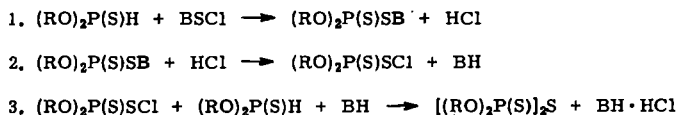
Über heteroorganische Verbindungen, XIX<sup>1)</sup>**Der Reaktionsmechanismus einer Darstellungsmethode der Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate**Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,  
Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 16. Juli 1963)

Der Mechanismus der Darstellung von  $[(RO)_2P(S)]_2S$ , die sich bei der Einwirkung der Dialkylester der thiophosphorigen Säure auf Schwefelchloride sekundärer (aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer) Amine vollzieht, wird geklärt.In der Literatur sind mehrere Darstellungsmethoden der Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate  $[(RO)_2P(S)]_2S$  angeführt<sup>2-8)</sup>. Interessant ist die von W. LORENZ und G. SCHRADER<sup>7)</sup> beschriebene, die nach folgender Gleichung verläuft:Um festzustellen, ob diese Reaktion allgemeiner Natur ist, d. h. ob Schwefelchloride sekundärer Amine aller Typen in derselben Weise mit Dialkylestern der thiophosphorigen Säure reagieren, haben wir den Diäthylester der thiophosphorigen Säure mit  $BSCl$  umgesetzt, wobei

ist. In 60–65-proz. Ausbeute entstanden die Tetraäthyl-trithio-pyrophosphate neben den Aminhydrochloriden.

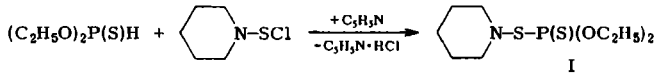
Wir vermuteten, daß die Reaktion über folgende drei Stufen verläuft:



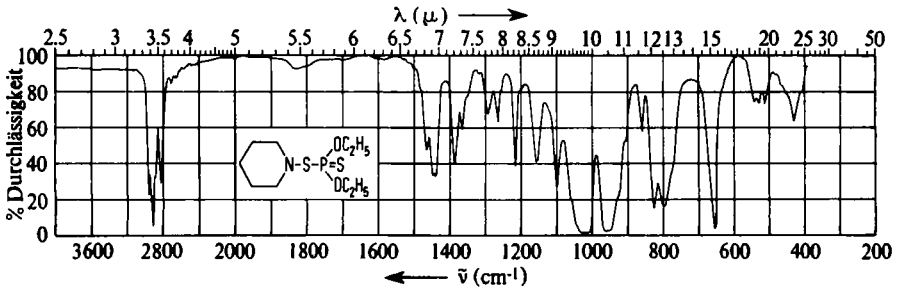
Der aus der Stufe 1 hervorgehende Chlorwasserstoff ist also für die Folgereaktionen verantwortlich. Zur Prüfung dieses Mechanismus wurde die Reaktion des Diäthyl-

- 1) XVIII. Mitteil.: L. ALMASI und A. HANTZ, Studii Cercetări Chim. Cluj [1963], im Druck.
- 2) L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. **81**, 596 [1951].
- 3) W. E. BACON und W. M. LESUER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 670 [1954].
- 4) GY. MATOLCSY und Z. FEKETE, Növénytermelés [Pflanzenbau] **5**, 331 [1956].
- 5) R. A. McIVOR, G. D. MCCARTLEY und G. A. GRANT, Canad. J. Chem. **34**, 1819 [1956].
- 6) R. A. McIVOR und C. E. HUBLEY, Canad. J. Chem. **37**, 869 [1959].
- 7) W. LORENZ und G. SCHRADER, Amer. Pat. 3060080, C. A. **58**, 11 219b [1963]; Dtsch. Bundespat. Anm. F 23316 IV/b 22. 6. 1957; G. SCHRADER, W. LORENZ und R. MÜHLMANN, Angew. Chem. **70**, 692 [1958].
- 8) N. N. MELNIKOW, K. D. SCHWEZOWA SCHILOWSKAIA und M. J. KAGAN, J. Obscei Khimii **30**, 2319 [1960], C. A. **55**, 9320i [1961].

esters der thiophosphorigen Säure mit Piperidino-schwefelchlorid in Anwesenheit eines chlorwasserstoffbindenden Mittels, nämlich wasserfreien Pyridins, ausgeführt.



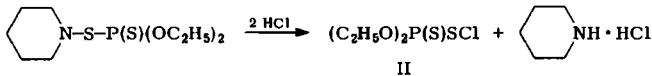
Gemäß vorstehender Gleichung bildeten sich Pyridinhydrochlorid und kristallines *O,O*-Diäthyl-*S*-piperidino-dithiophosphat (I). Das IR-Spektrum (Abbild. 1) zeigt eine sehr starke Absorptionsbande bei 652/cm, die für die P=S-Bindung charakteristisch ist; Verbindungen, die das S-P=S-Skelett enthalten, absorbieren intensiv im Bereich



Abbild. 1. IR-Spektrum von *O,O*-Diäthyl-*S*-piperidino-dithiophosphat (I)

650/cm<sup>9</sup>). Im Gebiet 1200–1360/cm treten mehrere Maxima mittlerer Intensität auf, die sich in IR-Spektren anderer phosphororganischer Verbindungen mit denselben an Phosphor gebundenen Atomgruppen nicht finden. Wahrscheinlich entspricht eines dieser Maxima der C-N-Bindung, die in tertiären Aminen bekanntlich im Bereich 1310–1360/cm absorbiert<sup>10</sup>). I wurde bereits in einem Patent, allerdings als gelbes Öl, beschrieben<sup>11</sup>).

Es ist bekannt, daß die Amide der Sulfensäure durch Chlorwasserstoff eine Spaltung der N-S-Bindung unter Bildung der entsprechenden Schwefelchloride und Aminhydrochloride erleiden<sup>12</sup>). Auch I ist dieser Spaltung bei Raumtemperatur zugänglich, wobei das Schwefelchlorid II erhalten wurde:



Im IR-Spektrum (Abbild. 2) zeigt II eine starke Absorptionsbande bei 495/cm, die der S-Cl-Bindung zuzuordnen ist<sup>13</sup>); eine Bande bei 652/cm ist für die P=S-Gruppe von Verbindungen, die das S-P=S-Skelett enthalten, charakteristisch.

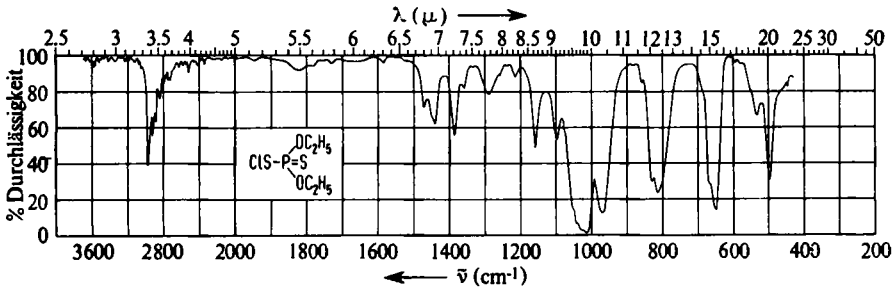
<sup>9</sup>) L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl., S. 322, Methuen & Co. Ltd. London, John Wiley & Sons, Inc. New York 1960.

<sup>10</sup>) A. D. CROSS, *Introduction to practical infra-red spectroscopy*, 1. Aufl., S. 65, Butterworths Sci. Publ. London 1960.

<sup>11</sup>) H. MALZ, O. BAYER, H. FREYTAG und F. LÖBER, *Amer. Pat.* 2891059; *C. A.* 54, 4387h [1960].

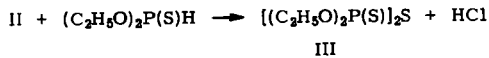
<sup>12</sup>) H. RHEINOLDT und F. MOTT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 72, 668 [1939].

<sup>13</sup>) L. ALMASI und A. HANTZ, *Studii Cercetări Chim. Cluj* [1963], im Druck.



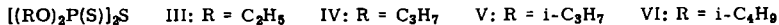
Abbild. 2. IR-Spektrum von *O,O*-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (II)

Beim Versetzen von II mit dem Diäthylester der thiophosphorigen Säure wurde in exothermer Reaktion das Trithio-pyrophosphat III gebildet.



Dieser experimentelle Befund bestätigt den oben postulierten Mechanismus der Bildung der Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate.

Mit Hilfe dieses synthetischen Prinzips wurden sowohl bekannte Vertreter (III–V) der Verbindungsklasse  $[(\text{RO})_2\text{P(S)}]_2\text{S}$  als auch ein unbekannter (VI) erhalten.



Die physikalischen Konstanten, einschließlich der bisher unbekanntenen Molrefraktionen, sind Tab. 1 angegeben, die Analysen in Tab. 2. Da III von einigen Verfassern<sup>2,4–6</sup>) als Flüssigkeit, von anderen<sup>3,7,8</sup>) als kristalline Substanz beschrieben wurde, haben wir C, H, P und S analysiert.

Bei der Chlorierung von III wurden die beiden P–S-Bindungen unter Bildung von Diäthylchlorothiophosphat und Schwefeldichlorid gespalten.

Die IR-Spektren der Verbindungen III–VI enthalten im Bereich 625–652/cm eine starke Absorptionsbande, die für die P=S-Gruppe charakteristisch ist. Eine weitere Bande im Bereich 485–515/cm könnte man der P–S–P-Gruppe zuschreiben; die Absorption dieser Gruppe wurde im Bereich 488/cm vermutet<sup>5,6</sup>).

Bei der Darstellung der Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate entstehen auch sekundäre Aminhydrochloride; diese wurden sowohl durch ihre physikalischen Konstanten, als auch durch Überführung in die freien Amine identifiziert<sup>14–16</sup>).

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.

14) Dictionary of Organic Compounds, London, I, 789 [1946].

15) Dictionary of Organic Compounds, London, III, 499 [1946].

16) Dictionary of Organic Compounds, London, II, 623 [1946].

Tab. 1. Physikalische Konstanten der Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate III—VI

Verbin- dung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$ gef.	$MR_D^*)$ ber.	Literaturangaben		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	(Zitat)
							Schmp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)			
III	43—44	—	—	—	—	—	41—42, 50	—	—	—	3) 7)
IV		150/0.4	1.5163	1.1361	104.92	104.44	—	124/0.01	1.4887	—	4)
V		140/0.5	1.5113	1.1284	104.79	104.44	—	126—129/0.25	1.5120	1.1084	8)
VI		156/0.2	1.5020	1.0815	122.95	123.03	—	—	—	—	7)


\*) Den ber. Molrefraktionen legten wir die von A. I. VOGEL und Mitarbb.<sup>17)</sup> sowie R. SAYRE<sup>18)</sup> bestimmten, auf die D-Linie bezogenen Mittelwerte der Bindungsrefraktionen zugrunde.

17) A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. JEFFERY und L. LEICESTER, J. chem. Soc. [London] 1952, 514.

18) R. SAYRE, J. Amer. chem. Soc. 80, 5438 [1958].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung der Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate*

*Allgemeine Methode:* In einen mit Tropftrichter, Thermometer, Calciumchlorid-Rohr und Rührer versehenen Dreihalskolben werden 0.033 Mol *BSCI* ( $B = (C_2H_5)_2N$ ,  $C_6H_5(CH_3)N$ , N) in 25 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Zu der auf  $-5^\circ$  abgekühlten und kräftig gerührten Lösung läßt man langsam 0.066 Mol  $(C_2H_5O)_2P(S)H$  tropfen, wobei die Temperatur nicht über  $0^\circ$  steigen soll. Während des Zutropfens scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch  $BH \cdot HCl$  aus, welches nach der Reaktion abfiltriert wird.

Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, über  $CaCl_2$  24 Stdn. getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert.

Im Falle der Verbindung *III* wird der viskose Rückstand nach dem Abziehen des Lösungsmittels mit 10 ccm absol. Äthanol aufgenommen und auf  $-20^\circ$  abgekühlt, wobei sich farblose Kristalle ausscheiden.

Die in Tab. 1 angegebenen physikalischen Konstanten wie auch die in Tab. 2 aufgeführten Analysenwerte wurden an den 2mal destillierten bzw. umkristallisierten Verbindungen bestimmt.

Die *Aminhydrochloride* wurden sowohl durch ihre Schmelzpunkte als auch mittels der physikalischen Konstanten der aus ihnen durch Versetzen mit 50-proz. Natriumhydroxidlösung und Destillieren über festem NaOH erhaltenen Amine identifiziert.

Falls man die Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate aus äquimolaren Mengen der Reaktionskomponenten herstellt, ist das Endprodukt schwerer zu reinigen; die Menge an Aminhydrochlorid ist dieselbe wie beim Verhältnis  $(RO)_2P(S)H : BSCI = 2 : 1$ .

Tab. 2. Ausbeuten und Analysen der untersuchten Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate III–VI

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausb. (%)	Analysen (%)			
			C	H	P	S
III	$C_8H_{20}O_4P_2S_3$ (338.4)	65	Ber. 28.39	5.95	18.31	28.42
			Gef. 28.11	6.18	18.46	28.30
IV	$C_{12}H_{28}O_4P_2S_3$ (394.5)	63	Ber. 36.55	7.15	15.70	24.38
			Gef. 36.82	7.14	15.47	24.30
V	$C_{12}H_{28}O_4P_2S_3$ (394.5)	60	Ber. —	—	15.70	—
			Gef. —	—	15.49	—
VI	$C_{16}H_{36}O_4P_2S_3$ (450.6)	61	Ber. —	—	13.75	21.35
			Gef. —	—	13.57	21.02

*Chlorierung von III:* In einen mit Thermometer, Rührer, Tropftrichter und Calciumchlorid-Rohr ausgestatteten Dreihalskolben werden 10.0 g III in 20 ccm absol.  $CCl_4$  eingetragen. Zu der auf  $-3^\circ$  abgekühlten und kräftig gerührten Lösung läßt man 4.2 g Chlor in 40 ccm  $CCl_4$  tropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel bei 40 Torr entfernt und in einer auf  $-20^\circ$  gekühlten Vorlage (Kältemischung) als rote Flüssigkeit gesammelt.

Diese liefert bei der Destillation unter Normaldruck eine zwischen  $60$  und  $72^\circ$  siedende rote Flüssigkeit mit dem starken unangenehmen Geruch des Schwefeldichlorids. Sie zeigt die charakteristischen Reaktionen von  $SCl_2$  (löst Schwefel, scheidet aus KJ Jod ab) und erweist sich als ein Gemisch aus  $CCl_4$  und  $SCl_2$  (Sdp.  $59.6^\circ$ <sup>19)</sup>).

<sup>19)</sup> G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 193, Verlag für fremde Literatur, Moskau 1956 (russische Ausgabe).

Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand gibt bei 4 Torr und weiterer Erwärmung als Hauptfraktion 6.5 g Flüssigkeit, Sdp.<sub>4</sub> 67°,  $n_D^{20}$  1.4705,  $d_4^{20}$  1.1950. In der Literatur<sup>20)</sup> ist für  $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$  Sdp.-7 77–78° und  $n_D^{25}$  1.4685 angegeben.

Die Verbindung wird durch Umwandlung in den Diäthylester der *p*-Brom-benzolsulfonamidothiophosphorsäure<sup>21)</sup> identifiziert. Schmp. 112° (Lit.<sup>21)</sup>: 112°), Misch-Schmp. ohne Depression.

**Reaktion von Piperidino-schwefelchlorid mit *O,O*-Diäthyl-thiophosphit in Gegenwart von Pyridin:** In einem mit Tropftrichter, Rührer, CaCl<sub>2</sub>-Rohr und Thermometer versehenen Dreihalskolben wird ein Gemisch aus 6.0 g Piperidino-schwefelchlorid, 3.4 g absol. Pyridin und 20 ccm CCl<sub>4</sub> auf –5° abgekühlt und unter Rühren mit 6.1 g *O,O*-Diäthyl-thiophosphit tropfenweise versetzt, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen soll. Während der Umsetzung ausfallendes *Pyridinhydrochlorid* wird abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel bei 40 Torr befreit, der viskose Rückstand mit absol. Äthanol aufgenommen und auf –70° gekühlt.

Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Kristalle aus, die rasch abfiltriert werden. Nach 2maligem Umlösen aus absol. Äthanol und Trocknen i. Vakuumexsikkator 5.8 g *I* vom Schmp. 25–26°.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (269.3) Ber. N 5.19 P 11.50 S 23.81 Gef. N 5.27 P 11.24 S 23.87

**Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *I*:** In einen mit Einleitungs- und Calciumchlorid-Rohr versehenen Zweihalskolben füllt man 3.0 g *I* und 10 ccm absol. CCl<sub>4</sub> ein. Anschließend wird ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff 5 Min. lang eingeleitet. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb und scheidet 1.2 g farbloses *Piperidinhydrochlorid* aus. Man filtriert rasch ab, entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr und destilliert den Rückstand i. Hochvak. unter trockenem CO<sub>2</sub>. Gelbes, sehr feuchtigkeitsempfindliches *II* von unangenehmem, an Arylschwefelchloride erinnerndem Geruch. Sdp.<sub>0.6</sub> 52–53°.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>ClO<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (220.7) Ber. P 14.04 Gef. P 13.64

Alle Operationen müssen unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

**Reaktion von *II* mit *O,O*-Diäthyl-thiophosphit:** 1.0 g *II* werden in 5 ccm absol. CCl<sub>4</sub> gelöst, in einen mit Tropftrichter und CaCl<sub>2</sub>-Rohr versehenen Zweihalskolben eingebracht, auf –5° abgekühlt und mit 0.70 g *O,O*-Diäthyl-thiophosphit in 2 ccm CCl<sub>4</sub> tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wird dabei vollständig entfärbt. Durch Einblasen von trockener Luft wird freigesetzter *Chlorwasserstoff* entfernt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit absol. Äthanol aufgenommen und auf –20° gekühlt. Farblose Kristalle vom Schmp. 43–44°. Misch-Schmp. mit *Tetraäthyl-trithio-pyrophosphat* ohne Depression. Ausb. 80%.

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiß UR-10-Spektrophotometer (Flüssigkeitsküvetten, Schichtdicke 0.02 mm) aufgenommen.

<sup>20)</sup> J. H. FLETCHER, J. C. HAMILTON, J. HECHENBLEIKNER, E. I. BOEBERGER, B. J. SERTL und J. T. CASSADAY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3943 [1948].

<sup>21)</sup> L. ALMASI, N. SERBAN, E. KOLOSY und GH. ILLYÉS, Studii Cercetări Chim. Cluj VIII, 159 [1957].