

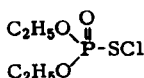
LUCRETIA ALMASI und LADISLAU PASKUCZ

Über heteroorganische Verbindungen, XXIII¹⁾Die Reaktionen des
O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchloridsAus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
Cluj (Klausenburg)

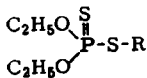
(Eingegangen am 1. Juli 1964)

Es werden Reaktionen des *O,O*-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorids (II) mit verschiedenen nucleophilen Reagentien sowie Additionen an symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Doppelbindungen beschrieben.

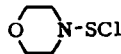
Während die Reaktionen der von MICHALSKI dargestellten Verbindung I vielseitig untersucht²⁾ wurden, sind die Reaktionen des Thioanalogen II unbekannt. II wurde von L. MALATESTA³⁾ als Zwischenprodukt bei der Chlorierung des *O,O*-Diäthyl-dithiophosphates vermetet und in einer späteren Arbeit⁴⁾ über das Folgeprodukt III nachgewiesen.



I



II; R = Cl
III; R = C₂H₅



IV

Unlängst beschrieben wir eine geeignete Darstellungsmethode des *O,O*-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorids (II)⁵⁾. Durch Austausch des Piperidino-schwefelchlorids gegen Morpholino-schwefelchlorid (IV) haben wir die Darstellung von II verbessert.

Die schon beschriebene Überführung von II in Tetraalkyl-trithio-pyrophosphate⁵⁾ wurde um V als weiterem Beispiel bereichert.

In II dürfte wohl eines der energischsten elektrophilen Agentien der thiophosphororganischen Chemie vorliegen.

Bei der Umsetzung mit 2,5-Dimethyl-thiophenol gelangten wir zu 80% des Aryl-mercapto-dithiophosphats VI, das wir schon auf anderem Wege erhalten hatten⁶⁾. Die Umsetzung mit Äthylanilin führte zu VII. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt eine kräftige Absorptionsbande bei 652/cm; Verbindungen, die das —S—P=S-Skelett enthalten, zeigen starke Absorption im Bereich 650/cm⁶⁾. Die scharfe Bande

¹⁾ XXII. Mitteil.: L. ALMASI und A. HANTZ, Rev. Roumaine de Chimie (im Druck).

²⁾ B. LENARD und J. MICHALSKI, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **30**, 655 [1956] sowie spätere Arbeiten; zuletzt: J. MICHALSKI, B. PLISZKA-KRAWIECKA und A. SKO-WRONSKA, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **37**, 1479 [1963].

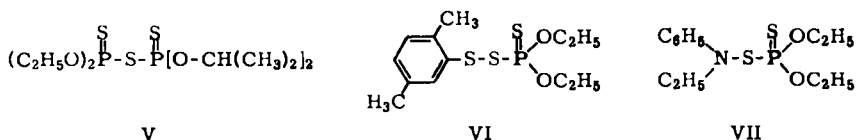
³⁾ Gazz. chim. ital. **81**, 596 [1951].

⁴⁾ HU PING FANG, LI-SCHOU-CHENG und CHENG WAN-YI, Acta chim. sinica **22**, 49 [1956].

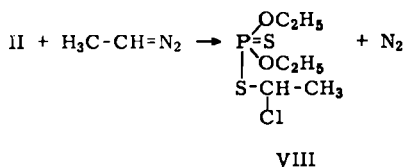
⁵⁾ L. ALMASI und A. HANTZ, Chem. Ber. **97**, 661 [1964].

⁶⁾ L. ALMASI, A. HANTZ und L. PASKUCZ, Chem. Ber. **95**, 1582 [1962].

bei 1245/cm dürfte der C—N-Bindung entsprechen, die in tertiären Aminen bekanntlich im Bereich 1360—1310/cm bzw. 1220—1020/cm absorbiert.

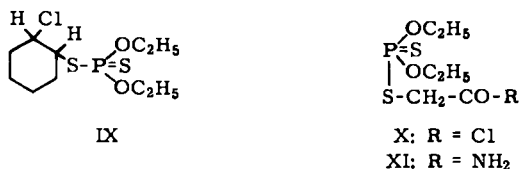


Auch in den Diazoalkanen liegen nucleophile Agentien vor. Mit Diazoäthan vereinigte sich II nach der folgenden Gleichung:



Analysendaten, Molrefraktion und IR-Spektrum sprechen für die Struktur VIII. Die physikalischen Konstanten von VIII sind deutlich verschieden von denen des bekannten β -Chlor-Isomeren^{7,8)}. Das IR-Spektrum enthält die starke, für die P=S-Bindung charakteristische Absorptionsbande bei 650/cm.

II ist auch zu Additionsreaktionen an C=C-Doppelbindungen fähig. Mit Cyclohexen erhielten wir IX. Das IR-Spektrum zeigt die P=S-Bande bei 658/cm und das für eine axiale C—Cl-Bindung charakteristische Maximum bei 610/cm.



Die Addition an Keten bei -15° lieferte X. Die charakteristische IR-Bande des Carbonsäurechlorids bei 1820/cm schließt den Nachweis der Orientierung bei der Addition ein. Die Konstitution des aus X und Ammoniak erhaltenen Amids XI wird ebenfalls durch das IR-Spektrum bestätigt (Amid-I bei 1710/cm, freie bzw. assoziierte N—H-Gruppe im Bereich 3550—3150/cm).

⁷⁾ J. H. BARTLETT, H. W. RUDEL und E. B. CYPHERS, Amer. Pat. 2611728, C. A. 47, 2930a [1953].

⁸⁾ T. A. MASTRIUKOWA, Khimia i primeneniye Phosphororg. Soedinenii Akad. Nauk. S.S.S.R., Trudy I-oi Konferenz 1955 (veröffentlicht 1957), S. 148, C. A. 51, 18441 b [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl₂-Rohr) durchgeführt. Den ber. Molrefraktionen legten wir die von A. I. VOGEL und Mitarbb.⁹⁾ sowie R. SAYRE¹⁰⁾ bestimmten, auf die D-Linie bezogenen Mittelwerte der Bindungsrefraktionen zugrunde. Die IR-Spektren *) wurden mit einem Zeiss UR-10-Spektrophotometer aufgenommen (Küvette mit 0.02 mm Schichtdicke für die Verbindungen VII–X, 0.04 m in CCl₄ für XI).

O.O-Diäthyl-S-morpholino-dithiophosphat: Ein Gemisch aus 15.6 g *O.O-Diäthyl-thiophosphit*, 9.0 g absol. Pyridin und 125 ccm CCl₄ wird bei 0° (Innentemperatur) unter Rühren mit 15.3 g *Morpholino-schwefelchlorid* (in 25 ccm CCl₄) tropfenweise versetzt, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen soll. Das ausgefallene Morpholin-hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat 2 mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, die organische Schicht über CaCl₂ getrocknet, mit Aktivkohle geschüttelt, abfiltriert und vom Lösungsmittel bei 40 Torr befreit. Nach 3 maliger Umkristallisation aus Benzin (60–80°) und Abkühlen der Lösung auf –10 bis –12° Ausb. 16 g farblose Kristalle, Schmp. 30°.

C₈H₁₈NO₃PS₂ (271.3) Ber. N 5.16 P 11.42 Gef. N 5.53 P 11.64

O.O-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (II): In ein Gemisch von 8.0 g *O.O-Diäthyl-S-morpholino-dithiophosphat*, 25 ccm absol. Äther und 50 ccm Petroläther wird 30 Min. trockener *Chlorwasserstoff* geleitet. Man filtriert rasch ab, entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr und destilliert den Rückstand i. Hochvak. unter trockenem CO₂ und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß. Sdp._{0.06} 52–53°, Sdp._{0.4} 65–66°, n_D^{20} 1.5270, d_4^{20} 1.2687, MR_D ber. 53.41, gef. 53.28. Ausb. 4.0 g.

O.O-Diäthyl-O'-O'-diisopropyl-trithio-pyrophosphat (V): Unter Feuchtigkeitsausschluß wird ein Gemisch von 2.4 g *II* und 10 ccm absol. n-Heptan bei 0° (Innentemperatur) tropfenweise mit 2.0 g *O.O-Diisopropyl-thiophosphit* in 10 ccm n-Heptan versetzt. Die wenig trübe Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Nach 2 maliger Destillation Ausb. 1.0 g, Sdp._{0.4} 138°, n_D^{20} 1.5203, d_4^{20} 1.1663, MR_D ber. 95.15, gef. 95.56.

C₁₀H₂₄O₄P₂S₃ (366.4) Ber. P 16.91 Gef. P 16.80

O.O-Diäthyl-S-[2.5-dimethyl-phenylmercapto]-dithiophosphat (VI): Man gibt zu 1.2 g *2.5-Dimethyl-thiophenol* in 10 ccm absol. Petroläther tropfenweise ein Gemisch von 2.0 g *II* und 10 ccm absol. Petroläther. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 15 Torr wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 80%, Sdp._{0.5} 150°, Schmp. 30° (Lit.⁶⁾: 30°), Misch-Schmp. ohne Depression.

O.O-Diäthyl-S-äthylanilino-dithiophosphat (VII): Zu 4.4 g *Äthylanilin* und 15 ccm absol. CCl₄ werden bei Raumtemperatur 4.0 g *II* in 10 ccm absol. CCl₄ getropft. Das ausgefallene Äthylanilin-hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat 2 mal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, die organische Schicht 24 Stdn. über CaCl₂ getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus n-Heptan bei –80° 2 mal umkristallisiert. Ausb. 2.5 g, n_D^{23} 1.5655, d_4^{23} 1.1479. Bei Raumtemperatur wird *VII* nach einiger Zeit schwarz.

C₁₂H₂₀NO₂PS₂ (305.4) Ber. P 10.14 S 21.00 Gef. P 10.03 S 20.82

*) Die IR-Spektren der in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.) referiert werden.

9) A. I. VOGEL, W. I. CROSSWELL, G. JEFFEREY und J. LEICESTER, J. chem. Soc. [London] 1952, 514.

10) J. Amer. chem. Soc. 80, 5438 [1958].

O.O-Diäthyl-S-[2-chlor-cyclohexyl]-dithiophosphat (IX): Ein Gemisch von 2.0 g *II*, 15 ccm absol. Benzol und 0.75 g *Cyclohexen* wird 1 Stde. bei 50° gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 1.5 g, Sdp._{0.3} 128°, n_D^{20} 1.5340, d_4^{20} 1.2050, MR_D ber. 78.58, gef. 78.12.

$C_{10}H_{20}ClO_2PS_2$ (302.8) Ber. Cl 11.71 P 10.23 S 21.18 Gef. Cl 11.93 P 10.01 S 21.67

O.O-Diäthyl-S-[α -chlor-äthyl]-dithiophosphat (VIII): Zum Gemisch von 2.0 g *II* und 10 ccm absol. Äther wird bei Raumtemperatur eine absol. äther. *Diazoäthan*-Lösung bis zur Entfärbung getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 1.0 g, Sdp._{0.2} 82°, n_D^{20} 1.5130, d_4^{20} 1.2048, MR_D ber. 62.18, gef. 62.05.

$C_6H_{14}ClO_2PS_2$ (248.7) Ber. P 12.45 S 25.78 Gef. P 12.14 S 26.31

Die physikalischen Konstanten der β -Chlor-Verbindung⁸⁾ unterscheiden sich von den von uns erhaltenen. Wir haben also das α -Isomere erhalten.

O.O-Diäthyl-S-chlorformylmethyl-dithiophosphat (X): Ein Gemisch aus 3.5 g *II* und 20 ccm absol. Äther wird bei -15° tropfenweise mit *Keten*^{*)} in absol. äther. Lösung versetzt. Das Lösungsmittel und überschüss. *Keten* werden bei Raumtemperatur i. Vak. entfernt. Nach Destillation des Rückstandes i. Hochvak. Ausb. 2.5 g, Sdp._{0.5} 108°, n_D^{25} 1.5185, d_4^{25} 1.2828, MR_D ber. 62.01, gef. 62.17. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung wenig beständig.

$C_6H_{12}ClO_3PS_2$ (262.7) Ber. P 11.79 Gef. P 11.84

O.O-Diäthyl-S-carbamoylmethyl-dithiophosphat (XI): In 2.5 g *X* in 75 ccm n-Heptan wird bei 0° (Innentemp.) trocknes *Ammoniak* eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch leicht alkalisch ist. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und 2 mal mit je 200 ccm siedendem n-Heptan extrahiert. Das Lösungsmittel wird teilweise i. Vak. entfernt, wobei sich farblose Kristalle ausscheiden. Diese werden in 400 ccm n-Heptan in Gegenwart von Aktivkohle gekocht, die Lösung wird i. Vak. eingengt, wobei reine Kristalle (1.0 g) ausfallen; Schmp. 60°.

$C_6H_{14}NO_3PS_2$ (243.3) Ber. N 5.76 P 12.73 S 26.36 Gef. N 5.93 P 12.57 S 26.36

^{*)} Das *Keten* wurde pyrolytisch aus Aceton erhalten und in zwei Kühlfallen (-80°) von Aceton und Essigsäure befreit.