

Jan Michalski, Marian Mikolajczyk und Barbara Mlotkowska

## Symmetrische Tetraalkylthiopyrophosphate

Aus dem Institut für Organische Synthese der Technischen Hochschule (Politechnika) und dem Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Łódź 40, Żwirki 36, Polen

(Eingegangen am 6. Juli 1968)

Die bis jetzt unbekanntenen symmetrischen Tetraalkylthiopyrophosphate  $(RO)_2P(O)SP(O)(OR)_2$  ( $R = \text{Ät, Prop, iProp, Bu}$ ) wurden durch Umsetzung der Dialkylphosphite mit Piperidinoschwefelchlorid erhalten. Die Strukturen wurden auf chemischem Wege und mittels der IR-Spektren bestätigt.

Bei der Phosphorylierung der Dialkylthiophosphat-Anionen entstehen unsymmetrische Tetraalkylthiopyrophosphate<sup>1)</sup>. Als Produkte der Umsetzung von Dialkylphosphorylschwefelchloriden mit den Estern des dreiwertigen Phosphors<sup>1–3)</sup> sowie für manche andere Reaktionen<sup>4–9)</sup> hat man symmetrische Thiopyrophosphate postuliert, die zu den thermodynamisch beständigeren unsymmetrischen Systemen isomerisieren. Die Bildung der symmetrischen Systeme wurde in den stereochemischen Untersuchungen über die optisch aktiven Thiopyrophosphate bestätigt<sup>1,2)</sup>. Kürzlich gelang durch Umsetzung von 2-Oxo-5.5-dimethyl-2H-1.3.2-PV-dioxaphosphorinan mit Schwefeldichlorid in Anwesenheit von Triäthylamin, Piperidinoschwefelchlorid oder 2-Chlormercapto-2-oxo-5.5-dimethyl-1.3.2-PV-dioxaphosphorinan die Darstellung des symmetrischen Monothiopyrophosphats  $3[(OR)_2 = -OCH_2-C(CH_3)_2-CH_2O-]$ <sup>10,11)</sup>, das thermisch verhältnismäßig beständig ist. Aufgrund dieser Tatsache untersuchten wir erneut die Möglichkeit der Isolierung von **3** mit einfachen Alkylresten.

1) J. Michalski, M. Mikolajczyk und A. Ratajczak, Chem. and Ind. 1962, 819; Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. 13, 277 (1965), C. A. 64, 15914 (1966).

2) J. Michalski, M. Mikolajczyk und A. Skowrońska, Chem. and Ind. 1962, 1053.

3) J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Mlotkowska und A. Skowrońska, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. 12, 695 (1963), C. A. 60, 10529 (1964).

4) W. Lorenz und G. Schrader, Dtsch. Bundes-Pat. 820001 vom 7. 9. 1949, ausg. 8. 11. 1951, C. 1952, 2571.

5) G. Lutter und E. Cauer, Franz. Pat. 996794 vom 20. 8. 1949, C. 1952, 3406.

6) D. Harman und A. R. Stiles, Amer. Pat. 2630450 vom 3. 3. 1953, C. A. 48, 7047 (1954).

7) J. Michalski und J. Wiczorkowski, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. 5, 917 (1957), C. A. 52, 6157 (1958).

8) Cz. Krawiecki und J. Michalski, J. chem. Soc. [London] 1960, 881.

9) J. Michalski und J. Wasiak, J. chem. Soc. [London] 1962, 5056.

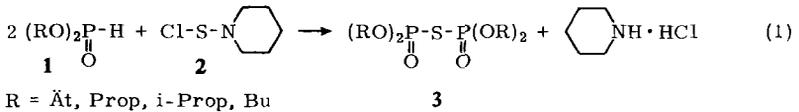
10) J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Mlotkowska und A. Zwierzak, Angew. Chem. 79, 1069 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1079 (1967).

11) R. S. Edmundson, Chem. and Ind. 1963, 784.

Tab. 1.  $R_F$ -Werte der symmetrischen und unsymmetrischen Tetraalkylthiopyrophosphate

	Benzol/Aceton/Chloroform 4 : 3 : 1	Benzol/Äthylacetat 5 : 4	Benzol/Aceton/Chloroform 5 : 2 : 1
(ÄtO) <sub>2</sub> P(S)OP(O)(OÄt) <sub>2</sub>	0.71	0.47	—
(ÄtO) <sub>2</sub> P(O)SP(O)(OÄt) <sub>2</sub>	0.50	0.28	—
(PropO) <sub>2</sub> P(S)OP(O)(OProp) <sub>2</sub>	0.79	0.69	—
(PropO) <sub>2</sub> P(O)SP(O)(OProp) <sub>2</sub>	0.57	0.43	—
(iPropO) <sub>2</sub> P(S)OP(O)(OiProp) <sub>2</sub>	—	0.64	0.80
(iPropO) <sub>2</sub> P(O)SP(O)(OiProp) <sub>2</sub>	—	0.24	0.56
(BuO) <sub>2</sub> P(S)OP(O)(OBu) <sub>2</sub>	—	0.83	0.82
(BuO) <sub>2</sub> P(O)SP(O)(OBu) <sub>2</sub>	—	0.65	0.69

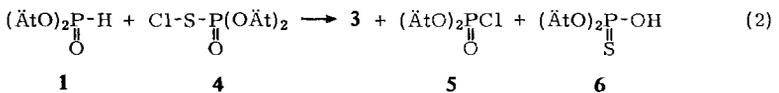
Für die bisherigen Mißerfolge ist die Destillation bei der Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte verantwortlich, die zur Isomerisierung führt. Symmetrische Tetraalkylthiopyrophosphate **3** haben wir nun aus Piperidinoschwefelchlorid (**2**) und Dialkylphosphiten **1** in Äther bei Raumtemperatur erhalten:



Sie erwiesen sich nach Waschen mit Wasser, Trocknen und sorgfältigem Eindampfen als analytisch rein. Die mit Wasser nicht gewaschenen rohen Reaktionsprodukte geben im Dünnschichtchromatogramm einzelne, charakteristische Flecke, die sich von denen der unsymmetrischen Thiopyrophosphate unterscheiden (siehe Tab. 1). Die symmetrischen Strukturen **3** werden durch die IR-Spektren bestätigt (siehe Tab. 2). Man beobachtet keine Absorptionsbanden, die für die Gruppen P=S und P—O—P charakteristisch sind, sondern sehr starke Absorptionsbanden bei 540/cm (Gruppe P—S—P<sup>12,13</sup>) sowie bei 1280/cm (Gruppe P=O). Die P=O-Banden sind im Vergleich mit den unsymmetrischen Thiopyrophosphaten um 15 bis 20/cm langwellig verschoben.

Die symmetrischen Thiopyrophosphate **3** isomerisieren bei 130–150° im Vakuum zur Thionform, wie die chromatographische Analyse und die IR-Spektren zeigen. Die langsame Isomerisierung bei Raumtemperatur ist nach einer Woche praktisch beendet.

Bei der Umsetzung des Diäthoxyphosphorylschwefelchlorids (**4**) mit Diäthylphosphit entstehen neben **3** auch Diäthylchlorophosphat (**5**) und *O,O*-Diäthyl-thiophosphat (**6**)<sup>2</sup>:

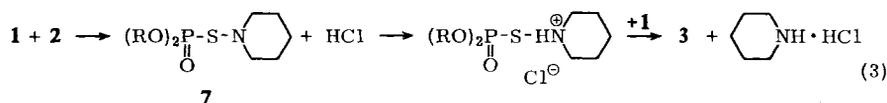


Diese beiden zu den symmetrischen Thiopyrophosphaten **3** führenden Reaktionen verlaufen offensichtlich nach verschiedenen Mechanismen. Dafür spricht das Fehlen

<sup>12</sup> R. A. McIvor, McCarthy und G. A. Grand, Canad. J. Chem. **34**, 819 (1954).

<sup>13</sup> R. A. Chittenden und L. C. Thomas, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1679 (1964).

von Nebenprodukten im Falle der Reaktion (1) und deren bedeutend geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann annehmen, daß der erste Schritt der Reaktion (1) in der Bildung des Sulfenamids **7** besteht:



Für diese Annahme spricht auch, daß die Sulfenamide **7** bekanntlich langsam mit den Dialkylphosphiten **1** u. a. zu Thiopyrophosphaten reagieren<sup>14)</sup>. Die kürzlich beschriebene Reaktion von Dialkylphosphiten mit *O,O*-Dialkyl-*S*-dialkylamino-dithiophosphaten  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{NR}_2$ <sup>15)</sup> verläuft wahrscheinlich analog Reaktion (3) ohne Bildung des Dialkoxythiophosphorylschwefelchlorids.

Amine katalysieren die Isomerisierung der symmetrischen Thiopyrophosphate. Der Mechanismus dieser Isomerisierung wird untersucht.

### Beschreibung der Versuche

Die Lösungsmittel wurden wie üblich gereinigt und getrocknet. Die IR-Spektren stammen vom Spektrophotometer UR-10 (C. Zeiss), die analytisch reinen Verbindungen wurden als Filme zwischen NaCl-Platten vermessen. Zur Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel G („Servä“). Die Substanzen wurden als 2proz. Benzollösungen aufgetragen und die Flecke nach Besprühen mit 5proz. wäbr.  $\text{AgNO}_3$ - und 1proz. äthanol. Bromthymolblau-Lösung unter der Quarzlampe sichtbar gemacht. Tetraalkylthiopyrophosphate geben hellgelbe Flecke auf orange-violetterm Grund, Dialkylchlorophosphate dunkelgraue Flecke. Die unsymmetrischen Tetraalkylthiopyrophosphate erhielten wir aus den entsprechenden Dialkylthiophosphaten und Dialkylchlorophosphaten in Anwesenheit von Triäthylamin<sup>16)</sup>. Die physikalischen Konstanten sind in Tab. 2 angegeben.

#### *Symmetrische Tetraalkylthiopyrophosphate* $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SP}(\text{O})(\text{OR})_2$ (3)

a) *Symmetrisches Tetraäthylthiopyrophosphat* (**3**,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ): Zu 8.4 g (60.8 mMol) *Diäthylphosphit* (**1**,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) in 20 ccm Äther wird bei ca.  $+5^\circ$  die Lösung von 4.6 g (30.4 mMol) *Piperidinoschwefelchlorid* (**2**) in 10 ccm Äther getropft. Es wird 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung vollkommen entfärbt. Das Piperidin-hydrochlorid wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet (3.5 g; 95%). Vom Filtrat wird der Äther i. Vak. abgedampft. Man nimmt den Rückstand in 30 ccm Benzol auf, wäscht die Benzollösung mit Eiswasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und destilliert das Benzol i. Vak. ab. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wird ohne Destillation analysiert. Ausb. 8.7 g (93%),  $n_D^{20}$  1.4610.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}$  (306.3) Ber. C 31.4 H 6.6 P 20.2 Gef. C 31.5 H 7.0 P 20.3

Die Destillation des symmetrischen Tetraäthylthiopyrophosphats führt zum *unsymmetrischen Isomeren*, Sdp.<sub>0.1</sub> 96–98°,  $n_D^{20}$  1.4500.

b) Die *symmetrischen Tetraalkylthiopyrophosphate mit R = Prop, iProp und Bu* erhielt man analog a); Entfärbung erst nach 12–15 Stdn.

Vgl. die Tabellen 1 und 2.

<sup>14)</sup> J. Michalski und B. Pliszka-Krawiecka, J. chem. Soc. [London] C 1966, 2249.

<sup>15)</sup> L. Almasi und L. Paskucz, Angew. Chem. 79, 859 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 863 (1967); Mh. Chem. 99, 187 (1968).

<sup>16)</sup> B. A. Arbusow, P. J. Alimow, N. A. Zwerewa, J. D. Nieklesowa und M. A. Kudrina, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1954, 1038; C. 1956, 3280.

Tab. 2. Tetraalkylthiopyrophosphate: Symmetrische (A)  $(RO)_2P(O)SP(O)(OR)_2$  und unsymmetrische (B)  $(RO)_2P(S)OP(O)(OR)_2$ 

R	Sdp./Torr <sup>a)</sup>	$n_D^{20}$	Ausb. (%)	Analyse			Gef.			IR-Film Banden <sup>b)</sup> (cm <sup>-1</sup> )
				C	H	P	C	H	P	
Ät	—	1.4618	93	31.4	6.6	20.2	31.5	7.0	20.3	1275 vs (P=O), 542 vs (P—S—P)
	88—89°/0.01 (125—130°)	1.4484	85				31.6	6.7	20.1	1295 s (P=O), 940 s (P—O—P) 615, 790 m (P=S)
Prop	—	1.4614	90	39.8	7.8	17.1	40.2	8.2	17.1	1280 vs (P=O), 540 vs (P—S—P)
	95—97°/0.03 (140—145°)	1.4504	77				39.8	8.2	17.4	1300 s (P=O), 950 s (P—O—P), 618, 775 m (P=S)
iProp	—	1.4534	91	39.8	7.8	17.1	40.0	8.4	17.2	1275 vs (P=O), 542 vs (P—S—P)
	85—88°/0.01 (130—140°)	1.4420	82				40.2	8.1	17.0	1290 s (P=O), 940 s (P—O—P), 616, 780 m (P=S)
Bu	—	1.4560	89	45.9	8.7	14.8	46.1	8.6	15.3	1280 vs (P=O), 540 vs (P—S—P)
	115—117°/0.05 (160—170°)	1.4525	64				46.2	9.4	15.5	1295 s (P=O), 945 s (P—O—P), 620, 752 m (P=S)

a) Die Temperatur des Ölbadest in Klammern angegeben. b) Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel.

Umsetzung von Diäthoxyphosphorylschwefelchlorid mit Diäthylphosphit: Zu 13.0 g (94.5 mMol) Diäthylphosphit in 50 ccm Benzol tropft man unter Rühren bei ca. 5° 19.3 g (94.5 mMol) Diäthoxyphosphorylschwefelchlorid (4) in 50 ccm Benzol. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach Entfärbung werden Benzol und Chlorwasserstoff bei 20 Torr entfernt. Der Rückstand enthält nach Dünnschichtchromatographie (Benzol/Äthylacetat 5:4) symmetrisches Tetraäthylthiopyrophosphat,  $R_F$  0.29, Diäthylchlorophosphat,  $R_F$  0.52, *O.O*-Diäthyl-chlorothiophosphat,  $R_F$  0.87, und Spuren von unsymmetrischem Diäthylthiopyrophosphat,  $R_F$  0.49. Zum Rohprodukt gibt man Benzol, wäscht mit 5proz. wäßr. Natriumcarbonat, dann mit Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Das Benzol wird i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält die Mischung von Diäthylchlorophosphat (5) und *O.O*-Diäthyl-chlorothiophosphat, Ausb. 1.85 g, Sdp.<sub>0.4</sub> 39–42°,  $n_D^{20}$  1.4275 (dünnschichtchromatographisch identifiziert) und 22.9 g (79%) unsymm. Tetraäthylthiopyrophosphat, Sdp.<sub>0.01</sub> 88–89°,  $n_D^{20}$  1.4510.

$C_8H_{10}O_6P_2S$  (306.3) Ber. C 31.4 H 6.6 P 20.2 Gef. C 31.6 H 6.7 P 19.8

Die Wasserlösung konzentriert man i. Vak., gibt 10 ccm konz. Salzsäure zu und extrahiert mit Chloroform (4 × 20 ccm). Der Auszug wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Chloroform entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält 1.5 g (9.3%) *O.O*-Diäthyl-thiophosphat (6), Sdp.<sub>0.1</sub> 60–75°,  $n_D^{20}$  1.4680. (Papierchromatographisch identifiziert, aufsteigend auf Whatman-Papier No. 1, Propanol/konz. Ammoniak/Wasser 12:3:1. Mit dem Reagens nach Hanes und Isherwood<sup>17)</sup> wird ein Fleck mit  $R_F$  0.86 sichtbar, übereinstimmend mit dem von authent. 6.)

<sup>17)</sup> C. S. Hanes und F. A. Isherwood, Nature [London] **164**, 1107 (1949).