

Lucreția Almasi und Ladislau Paskucz

Über heteroorganische Verbindungen, XXXVII¹⁾

Eine neue Darstellungsmethode für Dithiophosphinsäure-anhydride. Reaktionsmechanismus

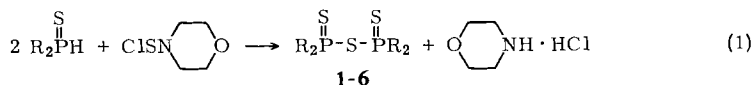
Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Sozialistischen Republik, Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 17. September 1968)

Thiophosphinigsäuren reagieren mit Morpholinoschwefelchlorid zu Dithiophosphinsäure-anhydriden (1–6). In Gegenwart von Triäthylamin lassen sich die unbeständigen *S*-Morpholino-dithiophosphinate (7–12) als Zwischenprodukte abfangen und dem angenommenen Reaktionsmechanismus entsprechend mit Chlorwasserstoff und Thiophosphinigsäuren, Thiophenolen und Dithiophosphinsäure zu den gleichen Anhydriden (1–6) bzw. zu *S*-Aryl-mercapto-dithiophosphinaten (14–18) und Thiophosphinyl-disulfid (13) umsetzen.

Die wenig untersuchten Dithiophosphinsäure-anhydride entstehen beim trockenen Erhitzen von Dithiophosphinsäuren^{2, 3)} und bei der Umsetzung von Thiophosphinsäure-chloriden mit Natrium-dithiophosphinaten⁴⁾.

Wie jetzt gefunden wurde, entstehen Dithiophosphinsäure-anhydride 1–6 auch aus den entsprechenden Thiophosphinigsäuren mit Morpholinoschwefelchlorid in 85 bis 95% Ausbeute als farblose Kristalle; nur 4 wurde als grünliches Öl erhalten (Tab. 1). Die P–S–P- und P=S-Gruppen geben sich im IR-Spektrum im Bereich von 460 bis 500 und 580–645/cm^{*)} zu erkennen.



	R		R
1	CH ₃	4	C ₄ H ₉
2	C ₂ H ₅	5	C ₆ H ₅ CH ₂
3	C ₃ H ₇	6	C ₆ H ₅

*) Die Banden in diesem Bereich spalten sich in ein Dublett auf, deren Maxima voneinander 27–29/cm entfernt sind, und sollten eventuell Konformationsisomeren zugeschrieben werden.

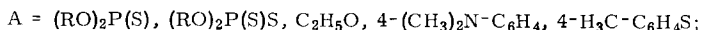
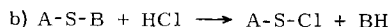
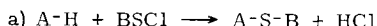
1) XXXVI, *Mitteil.*: L. Almasi und A. Hantz, *Rev. roum. Chim.*, im Druck.

2) Lubrizol Corp., *Amer. Pat.* 2 727 067, *C. A.* 50, 9445 (1956).

3) T. R. Hopkins und P. W. Vogel, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4447 (1956).

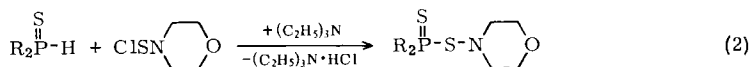
4) W. Kuchen, K. Strolenberg und H. Buchwald, *Chem. Ber.* 95, 1703 (1962).

In vorhergehenden Arbeiten⁵⁻⁷⁾ haben wir festgestellt, daß Aminosulphenylchloride BSCl mit H-aktiven Verbindungen A-H zu Substanzen der Struktur A-S-A gemäß dem folgenden dreistufigen Reaktionsmechanismus reagieren:



Entsprechend den Literaturangaben⁸⁾ verläuft auch die Reaktion mit $\text{A} = (\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$ nach demselben Prinzip⁹⁾.

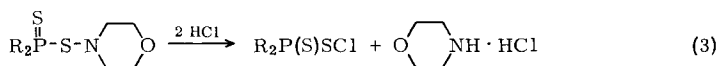
Falls die Bildung der Verbindungen **1-6** nach demselben Mechanismus verläuft, sollten in Anwesenheit eines Chlorwasserstoff bindenden Mittels die S-Morpholino-dithiophosphinate als Zwischenprodukte anfallen.



	R		R
7	CH ₃	10	C ₄ H ₉
8	C ₂ H ₅	11	C ₆ H ₅ CH ₂
9	C ₃ H ₇	12	C ₆ H ₅

In Gegenwart von Triäthylamin erhielten wir **7-12** als wenig beständige Verbindungen, besonders **7, 8, 12** (Tab. 2). In ihren IR-Spektren erkennt man die P=S-Bande im Bereich 595-650/cm.

Beim Versetzen der Verbindungen **7-12** mit trockenem Chlorwasserstoff verläuft die Reaktion gemäß Gleichung (3).



7-12

Die Schwefelchloride der Thiophosphinsäuren konnten nicht isoliert werden, da sie sich während der Aufarbeitung zersetzten: $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SCl} \longrightarrow \text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl} + \text{S}$.

Ihr Entstehen wurde aber durch die Reaktionen (4)-(6) bewiesen:

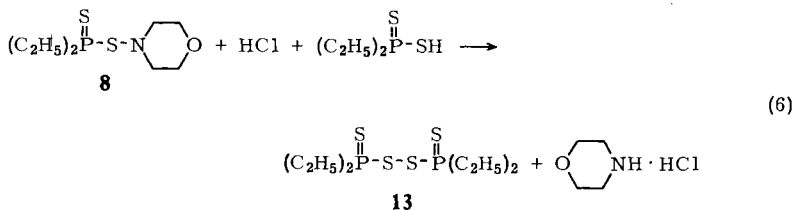
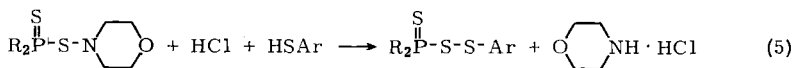
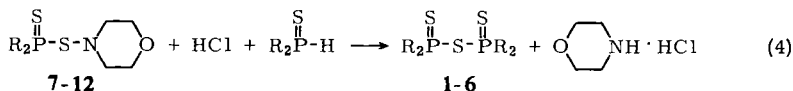
⁵⁾ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. **97**, 661 (1964).

⁶⁾ L. Almasi und A. Hantz, Rev. roum. Chim., Omagiu Raluca Ripan **1966**, 59, C. A. **67**, 116 856 (1967).

⁷⁾ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. **99**, 3288 (1966).

⁸⁾ J. Michalski und B. Pliszka-Krawiecka, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 2249.

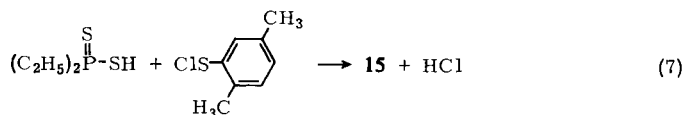
⁹⁾ Daneben wird noch die Möglichkeit der Reaktion $\text{A-S-B} + \text{A-H} \rightarrow \text{A-S-A} + \text{HB}$ vermutet, der aber die Autoren⁸⁾ selbst wegen ihrer viel geringeren Geschwindigkeit im Vergleich zu der der Stufen b) und c) nur sekundäre Bedeutung zumaßen. Wir stellten experimentell fest, daß sie unter den Bedingungen unter welchen die Reaktion $\text{AH} + \text{BSCl}$ verläuft, nicht stattfindet (L. Almasi und L. Paskucz, Mh. Chem. **99**, 187 (1968)).



Die Reaktionen (4)–(6) verlaufen mit fast theoretischen Ausbeuten. Die nach Gleichung (4) erhaltenen Verbindungen **1–6** wurden durch Misch-Schmelzprobe (bei **4** Vergleich der physikalischen Konstanten) identifiziert. Reaktion (5) führt zu den unbekanntem *S*-Arylmercapto-dialkyl-, -dibenzyl- und -diphenyl-dithiophosphinaten **14–19** (Tab. 3).

	R	Ar
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}_2\text{P}-\text{S}-\text{S}-\text{Ar} \end{array}$	14 CH ₃	2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
	15 C ₂ H ₅	2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
	16 C ₃ H ₇	2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
	17 C ₄ H ₉	2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
	18 C ₆ H ₅ CH ₂	2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
	19 C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄

Die Struktur dieser Verbindungen wurde nicht nur IR-spektroskopisch bewiesen (Maxima im Bereich 585–650 und 470–505/cm, die den P=S- bzw. S-S-Gruppen entsprechen), sondern auch durch Vergleich eines unabhängig dargestellten Vertreters.



Das in der Reaktion (6) erhaltene Bis(diäthylthiophosphinyl)-disulfid (**13**) wurde an Hand einer authentischen Probe¹⁰⁾ identifiziert.

Die Bildung der Verbindungen **1–6** bzw. **13–19** in den Reaktionen (4)–(6) beweist, daß zuerst Reaktion (3) stattfindet und die entstandenen Schwefelchloride der Thiophosphinsäuren dann weiter mit den Thiophosphinigsäuren, der Diäthylthiophosphinsäure bzw. den Thiophenolen reagieren.

¹⁰⁾ W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. **96**, 1733 (1963).

Obwohl Verbindungen des Typs $R_2P(S)SCl$ wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden können, sind sie „in statu nascendi“ als ausgezeichnete elektrophile Reagenzien in Reaktionen mit Nucleophilen verwendbar, in denen die Anwesenheit des Chlorwasserstoffs den Reaktionsverlauf nicht stört.

Alle diese Ergebnisse wie auch die aus den vorhergehenden Arbeiten⁵⁻⁸⁾ beweisen den allgemeinen Charakter des oben formulierten dreistufigen Reaktionsmechanismus.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren *) in Nujol (Verbindungen **4** und **12** in einer Flüssigkeitsküvette der Schichtdicke 0.02 mm) wurden mit einem Zeiss-UR-10-Spektrophotometer aufgenommen. Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl₂-Rohr) vorgenommen.

Darstellung der Dithiophosphinsäure-anhydride **1**–**6** (allgemeine Methode)

Bei 5° tropft man unter heftigem Rühren eine Lösung von 0.05 Mol *Morpholinoschwefelchlorid* in 200 ccm absol. Benzol zu 0.1 Mol der entsprechenden *Thiophosphinigsäure* in 200 ccm absol. Benzol. Vom ausgefallenen Morpholinhydrochlorid wird abfiltriert, die benzol. Lösung mit je 300 ccm Wasser dreimal gewaschen, die organische Schicht 5 Stdn. über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 5 Torr entfernt. Die Kristalle werden aus Hexan/Benzol (1 : 1) umkristallisiert. Die Verbindung **4** ist ein viskoses grünliches Öl, dessen Reinigung in N₂-Atmosphäre durch Hochvakuumdestillation erfolgt (Tab. 1).

Tab. 1. Physikalische Konstanten, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen **1**–**6**

-dithiophosphin- säure-anhydrid	Schmp. (% Ausb.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	C	Analyse			Literatur- Schmp.
				H	P	S	
Dimethyl- (1)	91° (92)	C ₄ H ₁₂ P ₂ S ₃ (218.3)	Ber. 22.01 Gef. 22.10	5.54 5.37	*) —	44.07 43.90	
Diäthyl- (2)	52° (90)	C ₈ H ₂₀ P ₂ S ₃ (274.4)	Ber. 35.01 Gef. 35.16	7.35 6.93	22.58 22.40	35.06 34.89	51° ⁴⁾
Dipropyl- (3)	47° (95)	C ₁₂ H ₂₈ P ₂ S ₃ (330.5)	Ber. 43.60 Gef. 43.62	8.54 8.47	18.75 18.70	29.11 29.43	47.5° ⁴⁾
Dibutyl- (4)	Sdp. _{0.1} **) 170–172° (85)	C ₁₆ H ₃₆ P ₂ S ₃ (386.6)	Ber. 49.59 Gef. 49.83	9.39 9.28	16.02 15.77	24.89 24.93	
Dibenzyl- (5)	188° (94)	C ₂₈ H ₂₈ P ₂ S ₃ (522.6)	Ber. 64.34 Gef. 64.23	5.40 5.49	11.85 11.90	18.41 18.32	
Diphenyl- (6)	121.5° (95)	C ₂₄ H ₂₀ P ₂ S ₃ (466.5)	Ber. 61.77 Gef. 62.58	4.32 4.67	13.28 13.05	20.62 20.45	118–121° ³⁾

*) Die quantitative Phosphorbestimmung in Phosphinabkömmlingen ist oft schwierig; in allen Verbindungen, in denen P–CH₃ vorkommt, konnten wir keine zuverlässigen Ergebnisse erhalten.

**) n_D^{20} 1.5565, d_4^{20} 1.0410, M_{RD} Ber. 119.09, Gef. 119.45.

Darstellung der *S*-Morpholino-dialkyl-, -dibenzyl- und -diphenyl-dithiophosphinate **7**–**12** (allgemeine Methode)

Man tropft bei 0° unter heftigem Rühren eine Lösung von 0.1 Mol *Morpholinoschwefelchlorid* in 50 ccm absol. Äther zu einem Gemisch von 0.1 Mol *Thiophosphinigsäure* und 0.1 Mol absol. *Triäthylamin* in 250 ccm absol. Äther. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 30 Min.

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße) veröffentlicht werden.

kräftig gerührt, dann auf Raumtemp. gebracht, vom Triäthylaminhydrochlorid rasch abfiltriert, das Lösungsmittel bei 5 Torr eingengt, die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Äther umkristallisiert (Tab. 2).

Tab. 2. Physikalische Konstanten, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen 7–12

-dithiophosphinat	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			C	H	P	S
<i>S</i> -Morpholino-dimethyl- (7)	99° (53)	C ₆ H ₁₄ NOPS ₂ (211.3)	Ber. 34.10 Gef. 34.35	6.68 6.47		30.35 29.78
<i>S</i> -Morpholino-diäthyl- (8)	102° (77)	C ₈ H ₁₈ NOPS ₂ (239.3)	Ber. 40.14 Gef. 40.51	7.58 7.78	12.94 12.63	26.79 26.83
<i>S</i> -Morpholino-dipropyl- (9)	105° (73)	C ₁₀ H ₂₂ NOPS ₂ (267.4)	Ber. 44.91 Gef. 45.23	8.29 7.89	11.59 11.45	23.98 24.36
<i>S</i> -Morpholino-dibutyl- (10)	46° (63)	C ₁₂ H ₂₆ NOPS ₂ (295.4)	Ber. 48.78 Gef. 48.83	8.87 9.11	10.49 10.71	21.71 22.11
<i>S</i> -Morpholino-dibenzyl- (11)	96° (75)	C ₁₈ H ₂₂ NOPS ₂ (363.5)	Ber. 59.48 Gef. 59.26	6.10 5.83	8.52 8.45	17.64 17.58
<i>S</i> -Morpholino-diphenyl- (12)	n_D^{20} 1.6280 (80)	C ₁₆ H ₁₈ NOPS ₂ (335.4)	Ber. 57.29 Gef. 57.34	5.41 5.63	9.24 8.76	19.12 18.76

Die Verbindungen 7, 8 sind sehr unbeständig, doch können sie umkristallisiert werden. Die Verbindung 12, nach der Entfernung des Lösungsmittels ein viskoses Öl (n_D^{20} 1.6280), kristallisiert nicht und ist auch in N₂-Atmosphäre unbeständig, deswegen muß sie rasch analysiert werden. Ihre Verwendung in Reaktionen kann nur unmittelbar nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgen.

Darstellung der S-Arylmercapto-dialkyl-, -dibenzyl- und -diphenyl-dithiophosphinate 14–19 (allgemeine Methode)

In ein Gemisch von 0.05 Mol 7–12 und 0.05 Mol des entsprechenden *Arylmercaptans* in 200 ccm absol. Äther wird bei 0° ein trockener *Chlorwasserstoff*-Strom bis zur Sättigung eingeleitet. Das ausgefallene Morpholinhydrochlorid wird abfiltriert, die äther. Lösung mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die organische Schicht 6 Stdn. über MgCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel bei 5 Torr entfernt, die Kristalle aus n-Hexan umkristallisiert (Tab. 3).

Umsetzung der S-Morpholino-dithiophosphinate 7–12 mit HCl zu den Anhydriden 1–6: In die äther. Lösung von 0.01 Mol 7–12 und 0.01 Mol der entsprechenden *Thiophosphinigsäure* wird ein trockener *Chlorwasserstoff*-Strom bis zur Sättigung eingeleitet. Das Morpholinhydrochlorid wird abfiltriert, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, die organische Schicht über MgCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel bei 5 Torr entfernt. Die Reinigung der Verbindungen 1–6 erfolgt wie oben. Ausbeuten 90–95%, Misch-Schmelzpunkte aller Vertreter ohne Depression.

S-[2,5-Dimethyl-phenylmercapto]-diäthyl-dithiophosphinat (15) durch direkte Synthese: 0.05 Mol 2,5-Dimethyl-phenylschwefelchlorid in 20 ccm absol. Äther werden bei 0° zu 0.05 Mol Diäthyl-dithiophosphinsäure in 50 ccm absol. Äther getropft. Das Lösungsmittel wird bei 5 Torr entfernt, aus n-Hexan Kristalle mit Schmp. 48°; Misch-Schmp. mit 15 ohne Depression. Ausb. 90%.

Tab. 3. Physikalische Konstanten, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen 14–19

-dithiophosphinat	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
			C	H	P	S
<i>S</i> -[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]- dimethyl- (14)	86° (98)	C ₁₀ H ₁₅ PS ₃ (262.4)	Ber. 45.77 Gef. 45.93	5.76 5.77		36.66 36.30
<i>S</i> -[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]- diäthyl- (15)	48° (92)	C ₁₂ H ₁₉ PS ₃ (290.5)	Ber. 49.61 Gef. 49.89	6.59 6.29	10.66 10.51	33.12 33.44
<i>S</i> -[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]- dipropyl- (16)	76° (95)	C ₁₄ H ₂₃ PS ₃ (318.5)	Ber. 52.79 Gef. 53.08	7.28 7.18	9.73 9.67	30.20 30.59
<i>S</i> -[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]- dibutyl- (17)	49° (93)	C ₁₆ H ₂₇ PS ₃ (346.5)	Ber. 55.45 Gef. 55.62	7.85 7.89	8.94 8.81	27.76 27.74
<i>S</i> -[2.5-Dimethyl-phenylmercapto]- dibenzyl- (18)	93° (98)	C ₂₂ H ₂₃ PS ₃ (415.4)	Ber. 63.61 Gef. 63.46	5.77 5.95	7.46 7.46	23.16 23.05
<i>S</i> -[4-Fluor-phenylmercapto]- diphenyl- (19)	145° (93)	C ₁₈ H ₁₄ FPS ₃ (376.5)	Ber. 57.43 Gef. 57.54	3.75 3.34	8.23 8.56	25.55 25.66

Bis(diäthylthiophosphinyl)-disulfid (13): In die äther. Lösung von 0.01 Mol 8 und 0.01 Mol Diäthylthiophosphinsäure wird trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Abfiltrieren des Morpholinhydrochlorids wird die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, die organische Schicht über MgCl₂ getrocknet, das Lösungsmittel bei 5 Torr entfernt und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 94%, Schmp. 56° (Lit.¹⁰): 56°).

Isolierungsversuch des Schwefelchlorids der Dibutylthiophosphinsäure, (C₄H₉)₂P(S)SCl

In eine Lösung von 0.06 Mol *S*-Morpholino-dibutylthiophosphinat (10) in Äther/Petroläther (1:1) wird bis zur Sättigung bei 0° wasserfreier Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Morpholinhydrochlorid wird rasch abfiltriert, das Lösungsmittel bei 5 Torr und Raumtemp. entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp._{0.8} 85–86°, n_D^{25} 1.5115 (Lit.¹¹): n_D^{20} 1.5147, d_4^{25} 1.0465. Für (C₄H₉)₂P(S)Cl MR_D Ber. 60.82, Gef. 60.94. Alle Umsetzungen wurden im N₂-Strom ausgeführt.

¹¹) T. A. Mastriukowa, A. E. Schipow und M. I. Kabatschnik, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 507 (1961), C. A. **55**, 22 101 (1961).