Chem. Ber. 104, 3982-3985 (1971)

Lucreția Almasi, Andrei Hantz und Tudorel Baicu

Notiz über O.O-Dialkyl-S-[aziridinyl-(1)]-dithiophosphate

Aus dem Chemischen Institut des Unterrichtsministeriums, Cluj, und dem Institut für Pflanzenschutz, Bukarest

(Eingegangen am 30. Juli 1971)

Während die thiophosphororganischen Verbindungen, die direkt am Phosphoratom gebundene Aziridinylringe enthalten, wegen ihrer vielseitigen biologischen (cytostatischen¹⁾, sterilisierenden²⁾) Wirkung intensiv untersucht wurden, sind solche, in welchen der Aziridinylring über ein Schwefelatom am Phosphor gebunden ist, unbekannt.

Wir berichten über die Synthese der O.O-Dialkyl-S-[aziridinyl-(1)]-dithiophosphate, die beim Versetzen von O.O-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloriden^{3, 4)} mit Äthylenimin in Anwesenheit von Triäthylamin entstehen:

$$(RO)_{2}^{S}P-SC1 + HN \longrightarrow (RO)_{2}^{S}P-S-N \longrightarrow + (C_{2}H_{5})_{3}N \cdot HC1$$

Elementarzusammensetzung und IR-Spektren (Maxima im Bereich 650-660, 1230/cm, die dem S-P-S-Skelett⁵⁾ bzw. ν_s-Äthyleniminring⁶⁾ entsprechen) beweisen die Reinheit und Struktur der Verbindungen 1-4.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der O.O-Dialkyl-S-[aziridinyl-(1)]-dithiophosphate 1-4: In einem mit Kühler, Tropftrichter und Calciumchloridrohr versehenen Dreihalskolben werden 300 ccm absol. Petroläther, 0.10 Mol Aziridin und 0.11 Mol Triäthylamin unter Rühren bei -15° tropfenweise mit 0.10 Mol O.O-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid in 200 ccm absol. Petroläther versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit 15 ccm Petroläther gewaschen, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur (1 Torr) entfernt. Der Rückstand (gelbliche Flüssigkeiten) wird 2 mal abdestilliert.

Die physikalischen Konstanten und Analysen von 1-4 werden in der Tabelle angegeben.

Physikalische Konstanten und Analysen der dargestellten Verbindungen 1-4

-								
-S-[aziridinyl-(1)]-	Sdp./	$n_{\rm D}^{20}$	Summenformel	Analysen				
dithiophosphat	0.4 Torr	d_4^{20}	(MolGew.)		C	H	P	S
O.O-Diäthyl-	88°	1.5282	C ₆ H ₁₄ NO ₂ PS ₂	Ber.	31.70	6.21	13.63	28.23
1		1.1872	(227.3)	Gef.	31.96	6.10	13.40	27.86
O.O-Dipropyl-	100°	1.5196	$C_8H_{18}NO_2PS_2$	Ber.	37.63	7.10	12.13	25.12
2		1.1394	(255.3)	Gef.	37.79	7.26	12.14	25.18
O.O-Diisopropyl-	92°	1.5131	$C_8C_{18}NO_2PS_2$	Ber.	37.63	7.10	12.13	25.12
3		1.1225	(255.3)	Gef.	37,76	7.11	12.23	25.12
O.O-Diisobutyl-	103°	1.5080	$C_{10}H_{22}NO_2PS_2$	Ber.	42.38	7.82	10.93	22.63
4		1.0902	(283.4)	Gef.	42.48	7.82	10.98	22.33

¹⁾ B. Buchner, G. G. Kertesz und A. F. Jackson, J. org. Chemistry 27, 1051 (1962).

²⁾ R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, S. 355, Springer Verlag, Heidelberg-New York 1970.

³⁾ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. 97, 661 (1964).

⁴⁾ L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. 98, 3546 (1965).

⁵⁾ L. Almasi, A. Hantz und L. Paskucz, Chem. Ber. 95, 1582 (1962).

R. R. Shagidullin und N. P. Grechkin, J. allgem. Chem. (russ.) 38, 150 (1968), C. A. 69, 66727 y (1968).