

Über heteroorganische Verbindungen. XXVIII¹⁾

O,O-Dialkyl-S-(aryl-disulfido)-dithiophosphate

Von L. ALMASI und A. HANTZ

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird eine neue Gruppe thiophosphororganischer Verbindungen O,O-Dialkyl-S-(aryl-disulfido)-dithiophosphate und deren IR-Spektren berichtet.

Während O,O-Dialkyl-S-(aryl-mercapto)-dithiophosphate vielfach untersucht werden ²⁾³⁾⁴⁾, sind die O,O-Dialkyl-S-(aryl-disulfido)-dithiophosphate, d. h. Verbindungen der Formel $\text{Ar-S-S-S-P(S)(OR)}_2$, unbekannt.

Ihrer Struktur nach (Dithiophosphorylgruppe, Schwefelbrücken) könnten die Vertreter dieser Verbindungsgruppe biologisch aktiv sein, da bekannt ist ²⁾⁵⁾, daß solche Gruppen enthaltenden Substanzen vielseitige biologische Wirkung aufweisen.

Die Synthese der Vertreter dieser neuen Gruppe könnte auf Grund der Analogie mit den entsprechenden O,O-Dialkyl-S-(aryl-mercapto)-dithiophosphaten mit Hilfe der auf dem gleichen Syntheseprinzip beruhenden Reaktionen durch Kondensation entsprechender halogenhaltiger Verbindungen mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen unter Chlorwasserstoffabspaltung ausgeführt werden. In diesen Fällen aber sollte einer der Reaktionsglieder eine Verbindung der Formel $(\text{RO})_2\text{P(S)SSCl}$, $(\text{RO})_2\text{P(S)SSH}$, ArSSCl , ArSSH sein, die meist unbeständige, schwer zugängliche Substanzen sind.

Deshalb wurde von uns ein anderer Weg zur Erhaltung dieser Verbindungen gewählt.

¹⁾ XXVII. Mitteil. L. ALMASI u. L. PASKUCZ, Chem. Ber. **98**, 3546 (1965).

²⁾ Amer. Pat. 2828241; zit. nach C. A. **52**, 11347 (1958).

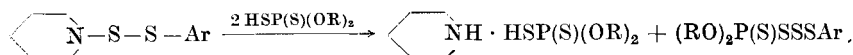
³⁾ HU PING FANG u. CHEN WAN-YI, Acta Chimica Sinica **25**, 411 (1959).

⁴⁾ L. ALMASI, A. HANTZ u. L. PASKUCZ, Chem. Ber. **95**, 1582 (1962).

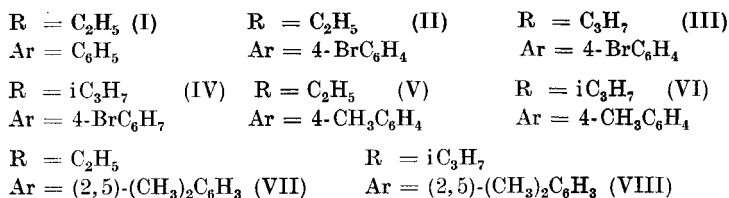
⁵⁾ M. M. LENKEWICH, zit. nach C. A. **56**, 673 (1962).

In einer vorhergehenden Arbeit⁶⁾ haben wir festgestellt, daß O, O-Dialkyldithiophosphorsäuren fähig sind, S—N-Bindungen aufzuspalten. Diese Tatsache ist vom synthetischen Standpunkt wichtig, da sie die Verknüpfung der Dialkyldithiophosphorylgruppe mit den verschiedensten Resten der Schwefelabkömmlinge ermöglicht.

Unter Annahme dieser Eigenschaft der O, O-Dialkyldithiophosphorsäuren, die wahrscheinlich ihrer Säurestärke zuzuschreiben ist, wurden die entsprechenden Piperidino-aryl-disulfide mit O, O-Dialkyldithiophosphorsäuren nach folgender Gleichung versetzt:



wobei



Die mit 60 bis 70% Ausbeute erhaltenen Substanzen sind grünliche Öle, mit Ausnahme von VIII, die kristallin ist. Alle diese Verbindungen destillieren unter Zersetzung (auch bei Hochvakuum 0,1 mm); deshalb wurde ihre Reinigung durch Umkristallisieren bei tiefen Temperaturen (—40 bis —60°) durchgeführt.

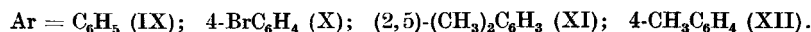
Analysenangaben (C, H, S, P) Molgewicht und IR-Spektren sind in Einklang mit Konstitution bzw. Struktur der Verbindungen.

Die IR-Spektren enthalten die sehr intensive Bande bei 645 bis 650/cm, die für P=S-Gruppe aus dem S—P=S-Skelett charakteristisch ist und die Bande bei 505/cm, die wahrscheinlich den S—S-Bindungen zuzuschreiben ist. Die Aufspaltung der Bande im Bereich 1370 bis 1390/cm (symmetrische Deformationsschwingung der C—H-Bindung in Methylgruppen) erlaubt die Verbindungen mit Linearketten von denen mit Verzweigten zu unterscheiden (Abb. 1 und 2).

Die Darstellung der zur Synthese nötigen bisher unbekanntenen Ausgangsmaterialie, Piperidino-aryl-disulfide, wurde auf Grund der folgenden Reaktionen durchgeführt:



wobei



⁶⁾ L. ALMASI u. A. HANTZ, Omagiu acad. prof. RALUCA RIPAN, Ed. Academiei R. S. Romania, Bukarest 1966, S. 59.

In der Tab. 1 sind die physikalischen Konstanten und Analysenangaben der O,O-Dialkyl-S-(aryl-disulfido)-dithiophosphate, in der Tab. 2 sind die Piperidino-aryl-disulfide angegeben.

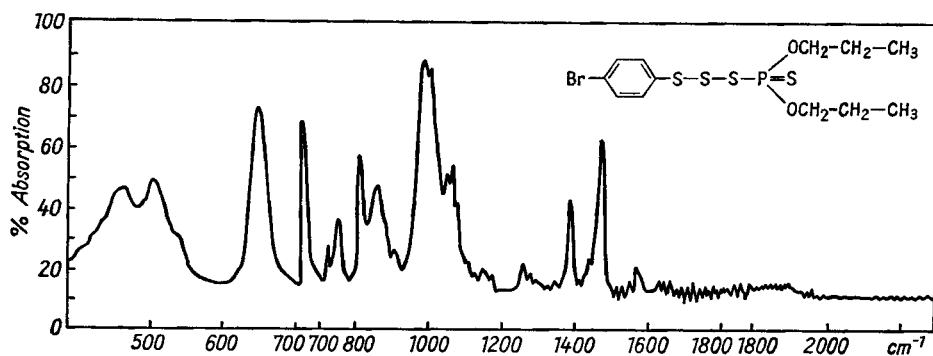


Abb. 1

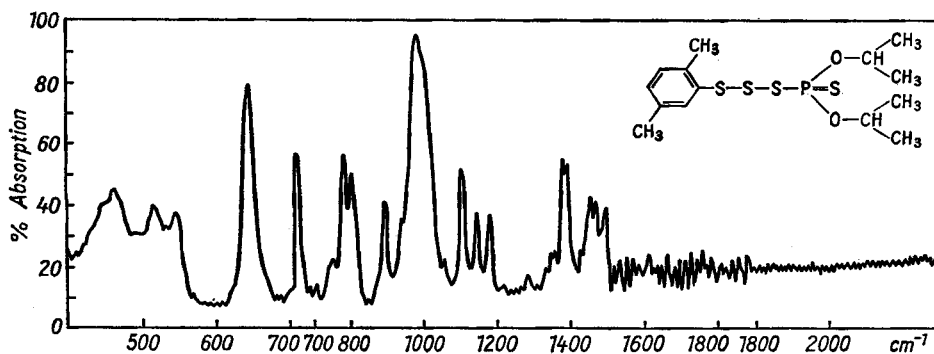


Abb. 2

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss-UR-Spektrophotometer Modell 10 mit KBr-NaCl und LiF-Optik im Bereich 400 bis 2300/cm unter Benutzung einer Flüssigkeitsküvette mit KBr-Fenster (Schichtdicke 0,02 mm) aufgenommen.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Piperidino-aryl-disulfide

Allgemeine Methode

In einen mit Tropftrichter, Rührer, Thermometer und CaCl₂-Rohr versehenen Dreihalskolben wird ein Gemisch von 0,1 Mol der entsprechenden Thiophenole, 0,1 Mol wasserfreier Pyridin und 20 ml Petroläther eingeführt. Unter heftigem Rühren wird bei 0°C ein Gemisch von 0,1 Mol Piperidino-schwefelchlorid, 0,1 Mol wasserfreies Pyridin und 20 ml Petroläther

Tabelle 1
Physikalische Konstanten und Analysenangaben der O,O-Dialkyl-S-(aryl-disulfido)-dithiophosphate

Verbindungen	Summenformel	Mol.-Gew.		Schmp. °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Analysen			
		ber.	gef.				C	H	P	S
I	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ PS ₄	326,4	318,0	—	1,6265	1,2755	ber.		9,49	39,29
II	C ₂₀ H ₁₄ BrO ₂ PS ₄	405,4	421,2	—	1,6455	1,4737	ber.	3,48	9,21	39,32
III	C ₁₂ H ₁₈ BrO ₂ PS ₄	433,4	—	—	1,6308	1,4223	gef.	3,15	7,64	31,63
IV	C ₁₂ H ₁₈ BrO ₂ PS ₄	433,4	420,2	—	1,6211	1,3989	ber.		7,37	31,58
V	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ PS ₄	340,5	365,5	—	1,6213	1,2553	ber.	5,93	7,14	29,60
VI	C ₁₃ H ₂₁ O ₂ PS ₄	368,5	—	—	1,5972	1,1947	gef.	5,12	6,95	29,72
VII	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ PS ₄	364,5	—	—	1,6121	1,2303	ber.	5,74	7,14	29,60
VIII	C ₁₄ H ₂₃ O ₂ PS ₄	382,6	396,5	37—38	—	—	gef.	5,46	8,51	36,18
							ber.	6,06	8,68	36,30
							gef.	6,35	8,10	
							ber.	44,25	8,10	

Tabelle 2
Physikalische Konstanten und Analysenangaben der Piperidino-aryl-disulfide

Verbindungen	Summenformel	Mol.-Gew.		Sdp. Torr	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵	Analysen			
		ber.	gef.				C	H	N	S
IX	C ₁₁ H ₁₅ NS ₂	225,4	221,0	112/0,2	1,6097	1,1436	ber.		6,22	28,45
X	C ₁₁ H ₁₄ BrNS ₂	304,3	312,5	60°*)			gef. 43,42	4,64	6,31	28,12
XI	C ₁₃ H ₁₉ NS ₂	253,4	241,2	127/0,2	1,5952	1,1052	gef. 43,87	4,33		
XII	C ₁₂ H ₁₇ NS ₂	239,4	245,2	128/0,5	1,5986	1,1145	ber.		5,85	25,30
							gef.		5,72	26,79
										27,17

*) Schmp.

tropfenweise zugefügt, das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang gerührt, dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, von der Wasserschicht getrennt und über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei 25 Torr entfernt und der Rückstand in Hochvakuum destilliert. Ausbeute 80%.

Darstellung der O,O-Dialkyl-S-(aryl-disulfido)-dithiophosphate

Allgemeine Methode

In einem mit CaCl_2 -Rohr versehenen Kolben werden 0,05 Mol entsprechender Piperidino-aryl-disulfide in 20 ml äther-petrolätherischer Lösung mit 0,10 Mol der entsprechenden O,O-Dialkyl-dithiophosphorsäure bei Zimmertemperatur versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich das entsprechende Piperidinium-dialkyldithiophosphat aus. Dies wird abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel bei 20 Torr entfernt und der Rückstand aus n-Heptan bei -60 bis -40° umkristallisiert. Ausbeute 60 bis 70% an reiner Substanz.

Cluj (Rumänien), Chemisches Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Romania.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1965.