

Umsetzung sekundärer Phosphine mit aromatischen Sulfonsäuren, 3. Mitt.:

Umsetzung mit Sulfochloriden

Von

H. Schindlbauer

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 15. Oktober 1965)

Bei der Reaktion sekundärer Phosphine mit Sulfochloriden in Gegenwart von Pyridin entstehen Thiophosphinsäure-S-ester durch einen Reduktions—Oxydationsvorgang unter gleichzeitiger Ausbildung einer P—S-Bindung. Eine Reihe solcher Ester wurde dargestellt und ein wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus diskutiert. Die Umsetzung des Silbersalzes der Diphenylphosphinsäure mit Sulfochloriden ergab gemischte Anhydride der Phosphinsäure mit Sulfonsäuren.

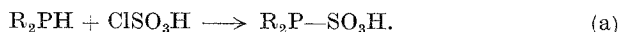
Reaction of sec. phosphines with sulfonyl chlorides in the presence of pyridine gives thiophosphinates. Some of these esters were prepared and a possible reaction mechanism is discussed. Reaction of Ag-diphenylphosphinate with sulfonyl chlorides gave mixed anhydrides of phosphinic and sulfonic acids.

Über die Reaktion von Sulfochloriden mit Verbindungen des dreibindigen Phosphors gibt es bisher nur wenige Arbeiten. Eine Zusammenfassung darüber ist soeben von *Miller*¹ erschienen. Durch die starke Reduktionskraft des dreibindigen Phosphors wird ganz allgemein bei diesen Reaktionen das Sulfochlorid reduziert und die Phosphorverbindung oxydiert. So reduziert Triphenylphosphin das Benzolsulfochlorid unter kräftiger Wärmetönung. Es bildet sich quantitativ das Phosphinoxid, daneben Benzolsulfinsäure, Thiophenol und Diphenyldisulfid, ferner schwefelhaltige Produkte unbekannter Zusammensetzung. Sulfinsäuren bilden

¹ *B. Miller*, in: Topics in Phosphorus Chem. (ed.: *M. Grayson* und *E. J. Griffith*), New York 1965, Vol. 2, S. 165.

quantitativ Thiophenol² unter dem reduktiven Angriff von Triphenylphosphin.

Ähnlich wirkt Triphenylphosphit auf Benzolsulfochlorid unter Bildung von Phenyldisulfid und Triphenylphosphat ein³. Im Gegensatz dazu entsteht aber mit Triäthylphosphit nach den gleichen Autoren ein Thiophosphorsäure-O,O-diäthyl-S-arylester neben Triäthylphosphat und Äthylchlorid. Von sekundären Phosphinen wurde bisher nur Diphenylphosphin mit SO₃ zur Umsetzung gebracht, wobei bei Raumtemp. SO₂ und Diphenylphosphinsäure isoliert wurde⁴. Bei der Reaktion eines sekundären Phosphins mit Chlorsulfonsäure entstehen nach *Schmidt* und *Bipp* gemäß Gl. (a) Phosphidoschwefelsäuren R₂PSO₃H, die aber nur unterhalb 0° beständig sind⁴.



Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist das Verhalten der sekundären Phosphine gegenüber Sulfochloriden. Hierbei wurde nun gefunden, daß aus dem Sulfochlorid mit Diphenylphosphin in Gegenwart von Pyridin, oder mit Kaliumdiphenylphosphid in einem inerten Lösungsmittel, ein Diphenylthiophosphinsäure-S-ester entsteht*. Das isolierte Produkt zeigte im IR-Spektrum keine SO₂-Banden, dafür war aber eine P=O- und eine P—S—C-Bande festgestellt worden.

Bisher kannte man für die Bildung der Thiophosphinsäure-S-ester folgenden Reaktionsweg⁵:



So haben auch wir den Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester hergestellt, der sich im IR-Spektrum, Elementaranalyse und Mischschmelzpunkt mit dem aus Diphenylphosphin und Benzolsulfochlorid erhaltenem Produkt als identisch erwies. Durch Umsetzung sekundärer Phosphine mit verschiedenen Sulfochloriden wurden die in Tab. 1 zusammengefaßten Thiophosphinsäure-S-ester hergestellt.

Neben diesem Ester wurde bei jedem Versuch eine größere Menge Diphenylphosphinsäure gebildet. Die besten Ausbeuten wurden bei Anwendung von zwei Mol Phosphin auf ein Mol Sulfochlorid erhalten. Es

* Herr Dr. *H. Hagen* hat den ersten orientierenden Versuch im Rahmen seiner Dissertation „Zur Synthese und Kenntnis neuer phosphororganischer Verbindungen“ ausgeführt, doch wurde die Umsetzung, da sie zu keinen Phosphinen führte, nicht weiter untersucht.

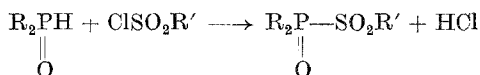
² *L. Horner* und *H. Nickel*, *Ann. Chem.* **597**, 20 (1955).

³ *F. W. Hoffmann*, *T. R. Moore* and *B. Kagan*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 6413 (1956).

⁴ *M. Schmidt* und *H. Bipp*, *Sitzber. Ges. Beförder. ges. Naturwiss. Marburg* **83/84**, (1961/62); *Chem. Abstr.* **59**, 6436 (1963).

⁵ *Houben-Weyl*, *Meth. org. Chemie*, Bd. 12/1, S. 281; *G. Thieme*, *Stuttgart* 1963.

mehr unmöglich ist — die bisher unbekanntenen Sulfophosphinoxide entstehen:



Diese Umsetzung wurde jedoch nicht festgestellt; nach der Aufarbeitung wurde nur (aus dem Diphenylphosphinoxid gebildete) Diphenylphosphinsäure isoliert. Mit dem beständigeren Dibenzylphosphinoxid entstand ebenfalls nur Dibenzylphosphinsäure. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß der Redoxvorgang und die Bindungsbildung gekoppelt sein müssen.

Dagegen ließ sich das Silbersalz der Diphenylphosphinsäure mit Benzol- und p-Toluol-sulfochlorid umsetzen:



Es entstehen dabei gemischte Anhydride einer Phosphinsäure mit einer Sulfonsäure (Tab. 2). Diese Anhydride lassen sich sehr leicht verseifen, ihre IR-Spektren zeigen die P=O-, SO₂- und P—O—S-Banden neben den charakteristischen Ringschwingungen. Eine weitergehende Auswertung der Spektren ist, so wie bei den Phosphinsäure-S-estern, erst an einem umfangreicheren Material sinnvoll.

Tabelle 2. Gemischte Anhydride von Diphenylphosphinsäure mit Sulfonsäuren

Verbindung	Schmp., °C	Ausb., % d. Th.	Analyse, %			
			Phosphor ber.	phosphor gef.	Schwefel ber.	Schwefel gef.
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)OSO ₂ C ₆ H ₅	162—164	80	8,66	8,62	8,93	8,93
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)OSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	188—189	83	8,34	8,37	8,60	8,56

Untersuchungen, die weitere Aufklärung über dieses Reaktionsverhalten bringen können, sind im Gange.

Experimenteller Teil

Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester aus Diphenylphosphin

17,7 g (0,1 Mol) Benzolsulfochlorid und 8,0 g (0,1 Mol) Pyridin wurden in 150 ml absol. Benzol vorgelegt und unter N₂ 37,2 g (0,2 Mole) Diphenylphosphin in 50 ml Benzol rasch zugetropft, wobei eine schwache Wärmetönung auftrat (Temperaturanstieg auf 65°). Das Gemisch wurde noch 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, vom Pyridinhydrochlorid abfiltriert und bei Raumtemp. bis zur Kristallisation eingeeengt. Durch Umkristallisieren aus Heptan wurde von der Diphenylphosphinsäure abgetrennt. Ausb. an Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester: 88% d. Th., Schmp. 88—89° C. Durch

Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum wurde die Identität mit nachfolgender Verbindung belegt.

Die übrigen Ester wurden aus den sekundären Phosphinen vollkommen analog dargestellt.

Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester aus Diphenylphosphinsäure-chlorid

Zu einer Dispersion von 2,3 g (0,1 g At) Na in 150 ml absol. Toluol wurden 11 g (0,1 Mol) Thiophenol zugetropft und 30 Min. zum Rückfluß erhitzt, dann 23,6 g (0,1 Mol) Diphenylphosphinsäurechlorid in 100 ml Toluol zugetropft, 2 Stdn. gekocht, nach dem Erkalten vom NaCl abfiltriert, eingengt und der Ester auskristallisiert. Ausb. 27,8 g (= 89,7% d. Th.) an Diphenylthiophosphinsäure-S-phenylester. Schmp. 88° (nach Umkristallisieren aus n-Heptan).

IR-Banden (ab mittlerer Intensität): 3080 m, 1587 m, 1480 m, 1442 sst, 1335 m, 1197 sst, 1127 st, 1111 st, 1099 st, 1075 m, 1025 m, 998 m, 761 st, 745 sst, 734 sst, 703 sst, 697 sst, 688 st, 573 sst, 556 m, 532 sst, 486 st, 477 st.

Anhydrid der Diphenylphosphinsäure und Benzolsulfonsäure

16 g (0,05 Mol) Silbersalz der Diphenylphosphinsäure wurden in 100 ml absol. Benzol dispergiert und 8,8 g (0,05 Mol) Benzolsulfochlorid (in 50 ml Benzol) zugetropft. Die Reaktion war wenig exotherm und das Gemisch wurde noch 5 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Abdampfen des Benzols konnten 80% des gemischten Anhydrids erhalten werden. Schmp. 162—164° (aus Heptan).

Das Anhydrid der Diphenylphosphinsäure und der p-Toluolsulfonsäure ist analog erhalten worden.