

## Über heteroorganische Verbindungen, 38. Mitt.<sup>1</sup>:

Eine neue Darstellungsmethode für Bis-(dialkoxy- bzw. -alkoxy-phenoxy-thiophosphoryl)-disulfide

Von

Lucreția Almasi und Andrei Hantz

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

(Eingegangen am 10. Januar 1969)

S-Morpholino-dialkyl-dithiophosphate reagieren mit O,O-Dialkyl-dithiophosphorsäuren (mit denselben Alkylgruppen) zu den symmetrisch substituierten Bis-(dialkoxy-thiophosphoryl)-disulfiden **1—5**; mit O,O-Diphenyl-dithiophosphorsäure zu den entsprechenden unsymmetrisch substituierten Disulfiden **6—7**. Falls die Alkylgruppen der reagierenden Substanzen nicht identisch sind, wird ein Gemisch der zwei symmetrisch substituierten Disulfide erhalten. Ein Reaktionsmechanismus wird vermutet und experimentell gestützt.

*Heterocyclic Compounds, XXXVIII.: New Synthesis of Bis-(dialkoxy- or -alkoxy-phenoxy-thiophosphoryl)disulfides*

S-Morpholino-dialkyl-dithiophosphates react with O,O-dialkyl-dithiophosphoric acids containing the same alkyl-group to the symmetrically substituted bis-(dialkyl-dithiophosphoryl)-disulfides **1—5**; with O,O-diphenyl-dithiophosphoric acid to the corresponding unsymmetrically substituted disulfides **6, 7**. If the alkyl-groups of the two reagents are not identical, a mixture of the two symmetrically substituted disulfides is formed. A reaction mechanism is proposed and experimentally confirmed.

Bis-(dialkoxy- bzw. -diaryloxy-thiophosphoryl)-disulfide wurden bei der Oxydation (mit verschiedenen Oxydationsmitteln)<sup>2-7</sup> von Dialkyl-

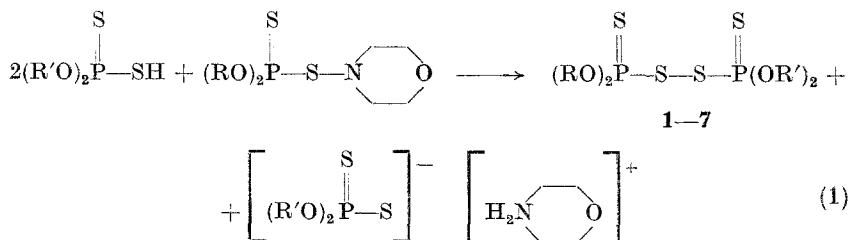
<sup>1</sup> 37. Mitt.: L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber., (im Druck).

<sup>2</sup> R. M. Dean und E. P. Cashman, U.S.-Pat. 2 523 147; Chem. Abstr. **45**, 1157 (1951).

bzw. Diaryl-dithiophosphorsäuren und bei der Umsetzung von Aryl-diazoniumsalzen und Natriumsalzen der Dialkyl-dithiophosphorsäuren<sup>8</sup> erhalten.

Unsymmetrisch substituierte Disulfide dieses Typs sind unbekannt.

Wie jetzt gefunden wurde, entstehen symmetrisch substituierte Bis-(dialkoxy-thiophosphoryl)-disulfide (1—5) und unsymmetrisch substituierte Disulfide 6—7 in 85—97- bzw. 70proz. Ausbeute aus S-Morpholino-dialkyl-dithiophosphaten und O,O-Dialkyl- bzw. O,O-Diphenyl-dithiophosphorsäuren (Tab. 1) gemäß der Gleichung:



	R	R'		R	R'
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
4	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			

Die bekannten Vertreter 1—4 wurden durch Mischprobe und Vergleich ihrer physikalischen Konstanten mit den in der Literatur<sup>6—8</sup> für diese Verbindungen angegebenen wie auch durch Analysen (Phosphor) identifiziert. Die Verbindung 5 ist in der Literatur<sup>6</sup> als kristallin beschrieben, wir erhielten sie als grünliche Flüssigkeit. Da die Analysenangaben für C, H, P, S gut mit den berechneten übereinstimmen und das IR-Spektrum für diese Struktur spricht (Maximum bei 657/cm [P=S-Gruppe], Dublett im Bereich 1380/cm [verzweigte Alkylkette]), nehmen wir an, daß die von uns erhaltene Substanz die Verbindung 5 ist.

<sup>3</sup> J. H. Bartlett, H. W. Rudel und E. B. Cyphers, Chem. Abstr. **49**, 12 766 i (1955).

<sup>4</sup> J. R. Willard, J. F. Allen und K. R. Holden, U.S.-Pat. 847 655; Chem. Abstr. **55**, 6775 b (1961).

<sup>5</sup> L. Malatesta und F. Laverone, Gazz. Chim. Ital. **81**, 596 (1951).

<sup>6</sup> Hu Ping Fang und Cheng Wan Yi, Acta Chim. Sinica **22**, 215 (1956); Chem. Abstr. **52**, 7186 c (1958).

<sup>7</sup> M. I. Kabatschnik und T. A. Matriukowa, Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim. Nauk **1953**, 121; Chem. Abstr. **48**, 3244 c (1954).

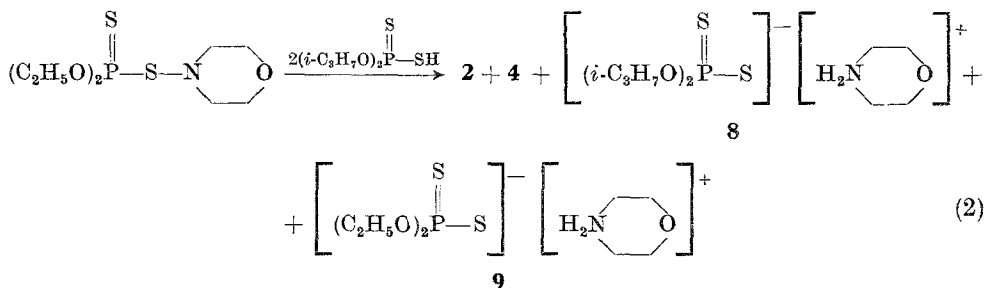
<sup>8</sup> N. N. Melnikoff, F. Grapoff und K. D. Schwezowa-Schilowskaia, J. obschtsch. Chim. **29**, 3291 (1959); Chem. Abstr. **54**, 14 216 c (1960).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten, Ausbeuten, Analysen der Verbindungen 1—7

Ver- bin- dung	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Summenformel	A n a l y s e n			Literatur- angaben	
						C % Ber. (Gef.)	H % Ber. (Gef.)	P % Ber. (Gef.)		S % Ber. (Gef.)
1	93	51	—	—	$C_4H_{12}O_4P_2S_4$	—	—	19,71 (19,51)	—	Schmp. <sup>6</sup> 51°
2	86	—	1,5600	—	$C_8H_{20}O_4P_2S_4$	—	—	16,72 (16,60)	—	$n_D^{20}$ 1,5600 <sup>6</sup>
3	85	—	1,5406	—	$C_{12}H_{28}O_4P_2S_4$	—	—	14,53 (14,30)	30,07 (29,81)	— <sup>10</sup>
4	87	91	—	—	$C_{12}H_{28}O_4P_2S_4$	—	—	14,53 (14,60)	—	Schmp. <sup>6</sup> 90—91°
5	95	—	1,5194	—	$C_{16}H_{36}O_4P_2S_4$	39,81 (39,76)	7,71 (7,66)	12,84 (12,70)	26,57 (26,49)	Schmp. <sup>6</sup> 90°
6	70	—	1,6158	1,2964	$C_{16}H_{20}O_4P_2S_4$	41,21 (41,63)	4,32 (4,15)	13,28 (13,22)	27,49 (27,41)	—
7	72	—	1,5992	1,2523	$C_{18}H_{24}O_4P_2S_4$	43,71 (43,94)	4,89 (4,86)	12,53 (12,10)	25,93 (25,72)	—

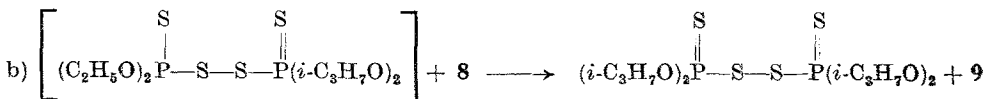
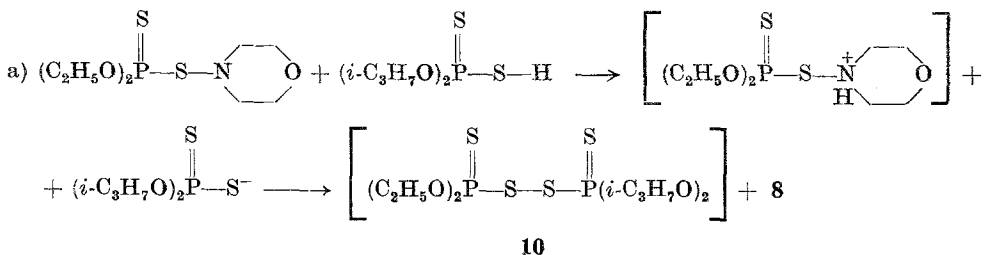
Die Struktur der zwei unbekanntenen Vertreter (6, 7) wurde durch Analysen (C, H, P, S) und IR-Spektren, welche die für die P=S-Gruppe (645—662/cm) und den Benzolring (687 und 1600/cm) charakteristischen Maxima enthalten, gesichert.

Falls die Alkylsubstituenten der Dithiophosphorsäuren und S-Morpholino-dialkyl-dithiophosphaten nicht identisch sind, bilden sich nicht, wie zu erwarten war, unsymmetrisch substituierte Disulfide, sondern ein Gemisch der beiden symmetrisch substituierten Disulfide und der zwei verschiedenen Morpholinium-dithiophosphate:



Die Verbindungen (2, 4, 8, 9) wurden in reinem Zustande isoliert und durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektren identifiziert.

Wir vermuten den folgenden Reaktionsverlauf:



Dieser Reaktionsmechanismus wird auf Grund folgender Betrachtungen vorgeschlagen: in der ersten Stufe der Reaktion (2) bildet sich, wie zu erwarten, das unsymmetrisch substituierte Disulfid **10** und das Morpholiniumsalz **8**. Da die Polarität der S—S-Bindung in der Verbindung **10** sehr klein ist (die zwei Schwefelatome sind an Radikale gebunden, deren Elektronegativitäten wenig verschieden sind), kann das gebildete Diisopropyl-dithio-phosphoryl-

anion des Morpholiniumsalzes die S—S-Brücke in zwei Richtungen spalten und sich anlagern. In einem Fall wird **10** zurückgebildet, im anderem Fall aber verläuft die Reaktion gemäß der Gleichung b).

Unter Annahme desselben Mechanismus muß die Reaktion c) zu den Verbindungen **2** und **8** führen.

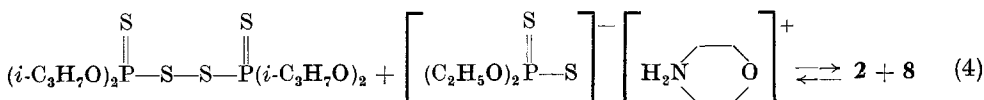
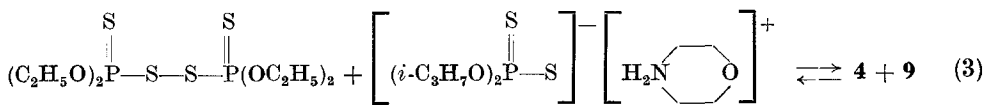
Dieser vermutete Reaktionsmechanismus erklärt die Bildung von **2**, **4**, **8** und **9** in der Reaktion (2)\*.

Falls der vermutete Reaktionsverlauf der Reaktion (2) richtig ist, dann muß möglich sein:

I. Eine Austauschreaktion, die die Fähigkeit der Anionen der Morpholiniumsalze, solche Reaktionen zu verursachen, beweist [Reaktionen des Typs b), c)] durchzuführen und

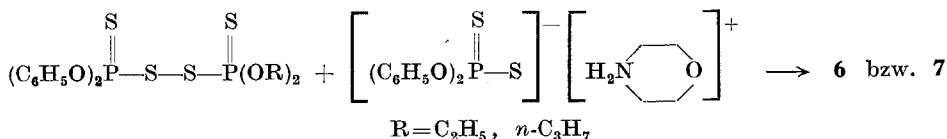
II. ein unsymmetrisch substituiertes Disulfid, in dem die S—S-Bindung (wegen der zwei verschiedenen an die zwei Schwefelatome gebundenen Radikale) polar ist, darzustellen.

Tatsächlich konnten wir die folgenden Austauschreaktionen experimentell ausführen:



und die unsymmetrisch substituierten Disulfide (mit polarer S—S-Brücke) **6** und **7** gemäß der Gleichung (1) synthetisieren.

Die Erklärung dafür, daß die Verbindungen **6** und **7** nach Reaktion (1) darstellbar sind, ist die folgende: wegen der Polarität der S—S-Brücke in diesen Verbindungen (**6**, **7**) kann das Anion des gebildeten Morpholiniumsalzes der O,O-Diphenyl-dithiophosphorsäure die S—S-Bindung nur in *einer* Richtung spalten; es wird dabei nur vom positiv geladenen Schwefelatom der S—S-Brücke gebunden, dadurch aber bildet sich das Ausgangsmaterial (**6** bzw. **7**) zurück.



\* Wenn anstatt der O,O-Diisopropyl-dithiophosphorsäure O,O-Dimethyl-dithiophosphorsäure oder O,O-Dipropyl-dithiophosphorsäure verwendet wird, verläuft die Reaktion wie oben, das heißt, unter Bildung eines Gemisches der symmetrisch substituierten Disulfide und der Morpholiniumsalze; wir haben aber nicht alle diese Verbindungen in reinem Zustande isoliert.

Alle diese Tatsachen unterstützen den vermuteten Reaktionsmechanismus\*.

### Experimenteller Teil

#### 1. Allgemeine Darstellungsmethode der Verbindungen 1—5

In einem mit Rührer, Tropftrichter und  $\text{CaCl}_2$ -Rohr versehenen Dreihalskolben werden 0,1 Mol des entsprechenden S-Morpholinodialkyl-dithiophosphates in 250 ml absol.  $P\ddot{A}$  eingetragen und bei Zimmertemp. unter heftigem Rühren 0,2 Mol der entsprechenden O,O-Dialkyl-dithiophosphorsäure in 250 ml absol. Äther zugetropft; vom ausgefallenen Morpholiniumsalz wird abfiltriert, das Filtrat 2mal mit Wasser gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt. Im Falle der Verbindungen 1 und 4 wird der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert, im Falle von 2, 3, 5 aus absol. Äthanol bei  $-60^\circ$ .

#### 2. Allgemeine Darstellungsmethode der Verbindungen 6 und 7

Zu 0,1 Mol des entsprechenden S-Morpholino-dialkyl-dithiophosphates in einem Gemisch von 250 ml Äther- $P\ddot{A}$  (1 : 1) wird die Lösung von 0,2 Mol O,O-Diphenyl-dithiophosphorsäure (in 200 ml  $P\ddot{A}$ -Äther [1 : 1]) unter denselben Bedingungen wie oben zugetropft; vom ausgeschiedenen Morpholinium-O,O-diphenyl-dithiophosphat (Schmp.  $138^\circ$ ) abfiltriert, das Filtrat mit einer 10proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dann mit Wasser 2mal gewaschen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, der Rückstand wird bei  $-30^\circ$  aus einem  $P\ddot{A}$ -Äther-Gemisch (3 : 1) umkristallisiert.

#### 3. Reaktion von S-Morpholino-O,O-diäthyl-dithiophosphat mit O,O-Diisopropyl-dithiophosphorsäure

Die Reaktion wird unter denselben Bedingungen wie die Darstellungsreaktion von 1—5 (mit 0,1 Mol S-Morpholino-O,O-diäthyl-dithiophosphat und 0,2 Mol O,O-Diisopropyl-dithiophosphorsäure) ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert, aus einem Gemisch von Benzol—Benzin [1 : 2] 3mal umkristallisiert; Schmp.  $137$ — $140^\circ$ . In der Lit.<sup>9</sup> findet man für Morpholinium-O,O-diisopropyl-dithiophosphat den Schmp.  $139$ — $140^\circ$ . Mischprobe ohne Depression.

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel im Vak. befreit, wobei sich aus dem Rückstand gelbe Kristalle ausscheiden, die nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei  $91^\circ$  schmelzen. Lit.<sup>6</sup> für 4:  $91^\circ$ . Mischprobe ohne Depression. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der Verbindung 4.

Die zurückgebliebene Flüssigkeit wird mit Benzin ( $60$ — $85^\circ$ ) versetzt, wobei eine weiße, in Wasser lösliche kristalline Substanz ausfällt, die nach Umkristallisieren aus Benzol—Benzin [1 : 2] bei  $89^\circ$  schmilzt. Mischprobe mit der durch direkte Synthese erhaltenen Verbindung 9: ohne Depression,

\* Falls in den Reaktionen (3) und (4) anstatt 8 bzw. 9 die entsprechenden freien Säuren verwendet werden, finden keine Austauschreaktionen statt.

<sup>9</sup> L. Almasi und A. Hantz, Rev. Roum. Chim. **12**, 1269 (1967).

<sup>10</sup> H. W. Rudel und J. M. Boyle, U.S.-Pat. 2 523 146; Chem. Abstr. **45**, 1157 h (1951).

IR-Spektrum identisch mit dem der Verbindung **9**. Die zurückgebliebene Benzinlösung wird im Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Silicagel-Säule, Länge 100 cm, Durchmesser 4 cm; Lösungsmittel: 2% Äthyläther, 98% Benzin [60—85°], für 1 g Substanz 200 g Silicagel). Die Trennung und Reinheit wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt (mit Silicagel, Schichtdicke 0,1—0,2 mm, beschichtete Glasplatten 2 × 7 cm; Laufmittel: 2% Äthyläther und 98% Benzin; Indikator: 5proz. wäfr. AgNO<sub>3</sub>-Lösung). Nach Abziehen des Eluenten bei 10 Torr nimmt man in *n*-Heptan auf, hält bei —40° und filtriert die ausgeschiedenen Kristalle rasch ab. Schmp. 23—24°,  $n_D^{20}$  1,5605,  $d_4^{20}$  1,2500. In der Lit.<sup>6</sup>:  $n_D^{20}$  1,5600. C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. P 16,72; Gef. P 16,80%; IR-Spektrum identisch mit dem von **2**.

#### 4. Reaktionen von *S*-Morpholino-*O,O*-diäthyl-dithiophosphat mit *O,O*-Dimethyl-dithiophosphorsäure bzw. *O,O*-Dipropyl-dithiophosphorsäure

Die Reaktionen werden unter denselben Bedingungen ausgeführt wie die obigen. In beiden Fällen konnten die ausgeschiedenen Morpholiniumsalze der entsprechenden Dialkyl-dithiophosphorsäuren voneinander nicht getrennt werden. Sie schmelzen unscharf [Depression; im Falle der Reaktion mit *O,O*-Dimethyl-dithiophosphorsäure im Bereich 65—73°\* und im Falle der Reaktion mit *O,O*-Dipropyl-dithiophosphorsäure im Bereich 106—109°]\*\*. Die IR-Spektren dieser Gemische entsprechen dem eines Morpholiniumdialkyl-dithiophosphates. Durch Chromatographieren der Rückstände (nach Entfernung des Lösungsmittels) im Falle beider Reaktionen konnten die entsprechenden symmetrischen Disulfide voneinander getrennt und in reinem Zustande erhalten werden. Bei der Reaktion mit *O,O*-Dimethyl-dithiophosphorsäure wurde ein Gemisch von 5% Äthyläther und 95% Benzin zur Chromatographie verwendet. Die erste eluierte Verbindung erwies sich (nach Eindampfen bei 5 Torr) als eine gelbliche Flüssigkeit,  $n_D^{20}$  1,5600,  $d_4^{20}$  1,2520. C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. P 16,72%, gef. P 16,54; IR-Spektrum identisch mit dem der Verbindung **2**.

Die zweite eluierte Verbindung kristallisierte nach Entfernung des Solvens; nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan schmilzt sie bei 51°. Mischprobe mit **1** ohne Depression, IR-Spektrum identisch mit dem von **1**.

Die Chromatographierung im Falle der Reaktion mit *O,O*-Dipropyl-dithiophosphorsäure erfolgte wie oben. Die erste eluierte Verbindung ist eine gelbliche Flüssigkeit,  $n_D^{20}$  1,5409. Die nach Methode I erhaltene Verbindung **3** hat  $n_D^{20}$  1,5406. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 33,79, H 6,61, P 14,53. Gef. C 34,03, H 6,38, P 14,50. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der Verbindung **3**.

Die zweite eluierte Verbindung ist eine Flüssigkeit,  $n_D^{20}$  1,5570; in der Lit.<sup>6</sup> für Verbindung **2**:  $n_D^{20}$  1,5600. C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. P 16,72%. Gef. P 16,20%.

#### 5. Reaktion von **2** mit Morpholinium-*O,O*-diisopropyl-dithiophosphat

In einem mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr versehenen Kolben wird 3 g Morpholinium-*O,O*-diisopropyl-dithiophosphat (Schmp. 139—140°) mit 3,7 g Bis-(*O,O*-diäthyl-thiophosphoryl)-disulfid ( $n_D^{20}$  1,5605) in 20 ml absol. *P*Ä versetzt. Nach 10 Stdn. setzen sich auf dem Morpholiniumsalz gelbe Kristalle ab; sie werden abfiltriert, mit einem Gemisch von *P*Ä—Äther [1 : 3] mehrmals gewaschen, wobei sich die gelben Kristalle lösen. Nach der Entfernung des Lösungs-

\* Das reine Morpholinium-*O,O*-dimethyl-dithiophosphat schmilzt bei 74—76°, das reine Morpholinium-*O,O*-diethyl-dithiophosphat bei 89°.

\*\* Das reine Morpholinium *O,O*-dipropyl-dithiophosphat schmilzt bei 116°.

mittels bei 8 Torr werden die zurückgebliebenen Kristalle aus *n*-Hexan umkristallisiert. Schmp. 91° (0,8 g) Mischprobe mit Verbindung 4 ohne Depression. IR-Spektrum identisch mit dem der Verbindung 4. Die zurückgebliebenen Kristalle (die sich im *P* $\ddot{A}$ -Äther 1 : 3 nicht lösen) werden aus Benzol—Benzin (1 : 2) umkristallisiert und schmelzen im Bereich 95—110°. Ihr IR-Spektrum entspricht einem Morpholinium-dialkyl-dithiophosphat. Die nach Abfiltrieren der Kristalle zurückgebliebene ursprüngliche *P* $\ddot{A}$ -Lösung wird von *P* $\ddot{A}$  bei 10 Torr befreit; aus der zurückgebliebenen gelben Flüssigkeit schieden sich nach Stehen noch 0,2 g gelbe Kristalle aus, die sich als 4 erwiesen. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wird chromatographiert; die nach Entfernung des Eluenten erhaltene Substanz hat  $n_D^{20}$  1,5602; das IR-Spektrum ist identisch mit dem der Verbindung 2.

#### 6. Reaktion von 4 mit Morpholinium-*O,O*-diäthyl-dithiophosphat

In einem mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr versehenen Kolben werden 2,7 g Morpholinium-*O,O*-diäthyl-dithiophosphat (Schmp. 89—90°) und 4,1 g 4 (Schmp. 91°) in *P* $\ddot{A}$ -Äther [1 : 1] versetzt. Nach 10 Stdn. wird das Morpholiniumsalz abfiltriert, aus Benzol—Benzin (1 : 2) umkristallisiert: Schmp. 105—135°. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel im Vak. befreit, wobei sich gelbe Kristalle ausscheiden (Schmp. nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan 91°), die abgesaugt werden; zurück bleibt eine gelbe Flüssigkeit, 0,8 g ( $n_D^{20}$  1,5510), die durch Chromatographie gereinigt wird. Nach Entfernung des Eluens bleibt eine Flüssigkeit zurück:  $n_D^{20}$  1,5602,  $d_4^{20}$  1,2512; in der Lit.<sup>6</sup> für Verbindung 2  $n_D^{20}$  1,5600; C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. P 16,72%. Gef. P 16,67%; IR-Spektrum identisch mit dem der Verbindung 2.