

## Über heteroorganische Verbindungen, 39. Mitt.<sup>1</sup>:

Neue Darstellungsmethoden für Bis-(dialkylthiophosphinyl)-trisulfide. Reaktionsmechanismus

Von

**Lucreția Almasi und Ladislau Paskuez**

Aus dem Chemischen Institut  
der Akademie der Rumänischen Sozialistischen Republik, Cluj

(Eingegangen am 13. September 1969)

Dialkyl-dithiophosphinsäuren reagieren mit Morpholinoschwefelchlorid zu Bis-(dialkyl-thiophosphinyl)-trisulfiden. In Anwesenheit von Triäthylamin bilden sich die bisher unbekanntenen S-Morpholino-dialkyl-mercapto-dithiophosphinate, die, dem angenommenen Reaktionsmechanismus entsprechend, mit Chlorwasserstoff und Dithiophosphinsäuren die Bis-(dialkyl-thiophosphinyl)-trisulfide liefern. S-Morpholino-diäthyl-mercapto-dithiophosphinat und Diäthyl-dithiophosphinsäure setzen sich zu Bis-(diäthyl-thiophosphinyl)-trisulfid um.

*Heteroorganic Compounds, XXXIX.: New Methods for the Preparation of Bis-(dialkylthiophosphinyl)-trisulfides, and a Reaction Mechanism*

Dialkyldithiophosphinic acids react with morpholinosulphenyl chloride to give bis-(dialkylthiophosphinyl)-trisulfides. In the presence of triethylamine the hitherto not described S-morpholino-dialkyl-mercapto-dithiophosphinates are formed. According to an assumed reaction mechanism the latter react with HCl and dithiophosphinic acids to give bis-(dialkylthiophosphinyl)-trisulfides. S-Morpholino-diethylmercapto-dithiophosphinate and diethyldithiophosphinic acid yield bis-(diethylthiophosphinyl)-trisulfide.

Von den Bis-(dialkyl-thiophosphinyl)-trisulfiden ist nur ein Vertreter, Bis-(diäthyl-thiophosphinyl)-trisulfid, bekannt<sup>2-4</sup>, der bei der Wechselwirkung zwischen Diäthyl-dithiophosphinsäure und  $\text{SCl}_2$  bzw.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 50proz. Ausbeute entsteht. Diese Verbindung wurde auch bei der Umsetzung von Bis-(dimethylamino)-diäthyl-phosphino-boran<sup>3</sup> bzw. -diäthyl-phosphin<sup>4</sup> mit Schwefel erhalten.

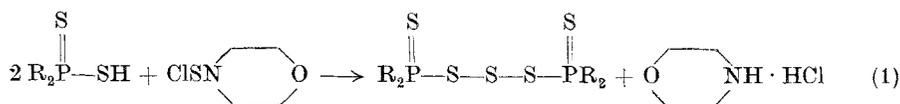
<sup>1</sup> 38. Mitt.: L. Almasi und A. Hantz, Mh. Chem. **100**, 798 (1969).

<sup>2</sup> W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. **96**, 1733 (1963).

<sup>3</sup> H. Nöth und W. Schräggle, Chem. Ber. **97**, 2218 (1964).

<sup>4</sup> A. W. Hofmann und F. Mahla, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2436 (1892).

Wie jetzt gefunden wurde, entstehen Bis-(dialkyl-thiophosphinyl)-trisulfide (1—4) aus den entsprechenden Dialkyl-dithiophosphinsäuren mit Morpholinoschwefelchlorid in 70—80proz. Ausbeute\* als farblose Kristalle (Tab. 1):



1—4

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

Analysenzahlen und IR-Spektren (Maxima im Bereich 575—605/cm bzw. 425—460/cm, die für die P=S-Gruppe bzw. S—S-Bindungen sprechen) sind im Einklang mit Konstitution bzw. Struktur dieser Verbindungen.

In vorhergehenden Arbeiten<sup>5-8</sup> haben wir festgestellt, daß Aminosulfonylchloride BSCl mit H-aktiven Verbindungen A—H zu Substanzen der Struktur A—S—A gemäß dem folgenden dreistufigen Reaktionsmechanismus reagieren:



A = (RO)<sub>2</sub>P(S), (RO)<sub>2</sub>P(S)S, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-H<sub>3</sub>C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S;

B = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, H<sub>3</sub>CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, , 

Falls die Bildung der Verbindungen 1—4 nach demselben Reaktionsprinzip stattfindet, sollten in Anwesenheit eines Chlorwasserstoffbindenden Mittels die S-Morpholino-dialkyl-mercapto-dithiophosphinate als Zwischenprodukte anfallen:

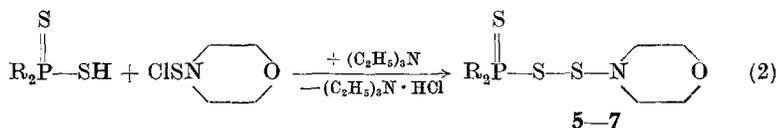
\* Eine Ausnahme bildet Verbindung 1, die in reinem Zustande nur mit 22% Ausb. erhalten wurde.

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

<sup>6</sup> L. Almasi und A. Hantz, Rev. roum. Chim. Omagiu Raluca Ripan **1966**, 59.

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

<sup>8</sup> L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **102**, 1489 (1969).

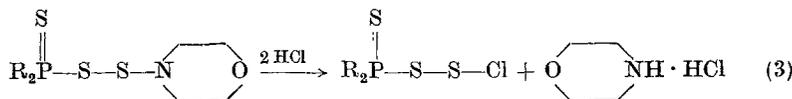


	R
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
7	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Wie erhielten gemäß Gl. (2) 5—7 als sehr wenig beständige Verbindungen (Tab. 1). Ihre IR-Spektren enthalten die für P=S- und S-S-Gruppen charakteristischen Maxima im Bereich 580/cm bzw. 425/cm.

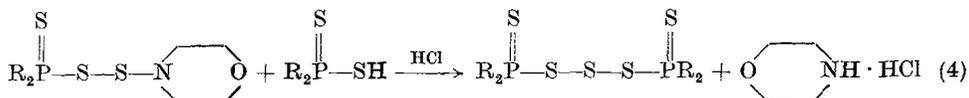
Die Darstellung des Analogen, in welchem R=CH<sub>3</sub>, ist uns wegen seiner großen Unbeständigkeit leider nicht gelungen.

Beim Versetzen der Verbindungen 5—7 mit trockenem Chlorwasserstoff scheidet sich Morpholinium-hydrochlorid aus und das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Die Reaktion verläuft vermutlich analog anderen Reaktionen dieses Typs nach folgender Gleichung:



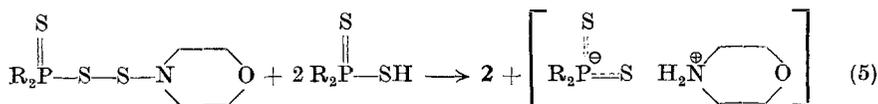
Leider konnten aber die Schwefelchloride der Dithiophosphinsäuren nicht isoliert werden, da sie sich während der Aufarbeitung unter Abscheidung von Schwefel zersetzen.

Wenn die mit HCl ausgeführte Spaltungsreaktion in Anwesenheit der entsprechenden Dithiophosphinsäuren ausgeführt wird, so erhält man 2—4 in 70—80proz. Ausbeute.



Kürzlich<sup>1, 6, 9</sup> konnten wir zeigen, daß starke Säuren, wie O,O-Dialkyl-dithiophosphorsäuren, unter milden Bedingungen die S—N-Bindung von S-Morpholino-dithiophosphaten spalten können.

Da auch Dialkyl-dithiophosphinsäuren sich als starke Säuren verhalten<sup>10</sup>, untersuchten wir folgende Reaktion:



<sup>9</sup> L. Almasi und A. Hantz, J. prakt. Chem. [4] **38**, 113 (1968).

<sup>10</sup> M. I. Kabachnik, T. A. Mastrukova, A. E. Shipov und T. A. Melentyeva, Tetrahedron **9**, 10 (1960).

Tabelle 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Verbindungen	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Summenformel	Analysen							
				C %		H %		P %		S %	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	22	128—130	$C_4H_{12}P_2S_5$	17,01	17,03	4,28	4,20				
2	80	107—108*	$C_8H_{20}P_2S_5$	28,38	28,54	5,96	5,88	18,30	18,41		
3	75	60	$C_{12}H_{28}P_2S_5$	36,52	36,84	7,15	6,86	15,70	15,74	40,62	40,70
4	70	57	$C_{16}H_{36}P_2S_5$	42,63	42,83	8,05	7,65	13,78	13,56	35,57	35,58
5	65	52—53	$C_8H_{18}NOP_3$	35,40	35,45	6,69	6,65	11,42	11,20	35,45	35,64
6	70	48	$C_{10}H_{22}NOP_3$	40,11	40,36	7,40	7,10	10,35	10,46	32,13	32,18
7	60	46	$C_{12}H_{26}NOP_3$	44,00	44,19	8,00	7,83	9,46	9,45	29,37	29,15

\* Lit.-Schmp. 110°, 102<sup>3,4</sup>

Tatsächlich gelang es uns, nach dieser Gl. (5) eine neue Darstellungsmethode von Bis-(dialkyl-thiophosphinyl)-trisulfiden zu entwickeln; **2** wurde mit 70% Ausbeute erhalten; das nach Gl. (5) entstandene **2** wurde durch Mischschmelzpunkt mit dem durch direkte Synthese dargestellten Morpholinium-dithiophosphinat identifiziert.

Da Dithiophosphinsäuren als starke Säuren fähig sind, unter milden Bedingungen (5°) die S—N-Bindung von **5** zu spalten, liegt es nahe zu vermuten, daß in der ursprünglichen Reaktion (1), die nach den erwähnten drei Stufen verläuft, neben der von HCl hervorgerufenen S—N-Spaltung (Stufe b) auch die Reaktion (5) stattfindet, ähnlich wie auch bei der Reaktion von O,O-Dialkyldithiophosphorsäure mit Morpholinoschwefelchlorid<sup>6</sup>.

Es ist zu betonen, daß im gesamten Reaktionsmechanismus der Reaktion zwischen *B*SCl und *AH* die Reaktion des Typs (5) neben Stufe b nur in dem Falle in Betracht kommen kann, wenn *AH* eine starke Säure ist (z. B. O,O-Dialkyl-dithiophosphorsäuren, Dialkyl-dithiophosphinsäuren<sup>10</sup> [pK 1,72—2,5]); in allen anderen Fällen verläuft die Reaktion nur nach Stufen a, b, c.

### Experimenteller Teil

#### *Darstellung der Bis-(dialkylthiophosphinyl)-trisulfide 1—4 (allgemeine Methode)*

In einem mit Tropftrichter, CaCl<sub>2</sub>-Rohr und mechanischem Rührer versehenen Dreihalskolben wird eine Lösung von 0,1 Mol Dialkyldithiophosphinsäure in 250 cm<sup>3</sup> absol. Benzol auf 5° gekühlt und unter heftigem Rühren 0,05 Mol Morpholinoschwefelchlorid in 100 cm<sup>3</sup> Benzol bei 0—5° zutropft\*. Vom ausgefallenen Hydrochlorid wird abfiltriert, die Lösung mit je 300 cm<sup>3</sup> Wasser 3mal gewaschen, die organische Schicht 5 Stdn. über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei 5 Torr entfernt. Die Kristalle werden aus CS<sub>2</sub> (Verbindung **2**), aus Benzol—Hexan [1 : 1] (Verbindungen **3** oder **4**) oder aus Benzol (**1**) umkristallisiert.

#### *Darstellung der S-Morpholino-dialkyl-mercapto-dithiophosphinate 5—7 (allgemeine Methode)*

Man tropft bei 0° unter heftigem Rühren eine Lösung von 0,1 Mol Morpholinoschwefelchlorid in 100 cm<sup>3</sup> absol. Äther zu einem Gemisch von 0,1 Mol Dithiophosphinsäure und 0,1 Mol absol. Triäthylamin in 250 cm<sup>3</sup> absol. Äther. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 1 Stde. gerührt, auf Raumtemp. gebracht, vom Hydrochlorid rasch abfiltriert, die Lösung bei 5 Torr zur Hälfte eingengt und bei —60° kristallisieren gelassen; Ausb. 60—65%.

#### *Versuch, das Schwefelchlorid der Diäthylthiophosphinsäure zu isolieren*

In eine Lösung von 0,01 Mol S-Morpholino-diäthyltrithiophosphinat in 30 cm<sup>3</sup> Äther—Petroläther (1 : 1) wird bei 0° bis zur Sättigung wasserfr. HCl

\* Im Falle von **1** wird Benzol bei 5 Torr entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vak. getrocknet.

eingeleitet, wobei sich Morpholiniumhydrochlorid ausscheidet, das man rasch abfiltriert; die anfangs stark gelbe Lösung entfärbt sich unter Schwefelabscheidung während der Entfernung des Lösungsmittels bei 5 Torr.

*Umsetzung der S-Morpholino-dialkyl-mercapto-dithiophosphinate 5—7 mit HCl und Dialkyl-dithiophosphinsäure zu den Bis-(dialkylthiophosphinyl)-trisulfiden 2—4*

In die äther. Lösung von 0,05 Mol 5—7 und 0,05 Mol der entsprechenden Dithiophosphinsäure wird ein trockener HCl-Strom bis zur Sättigung eingeleitet. Das Morpholiniumhydrochlorid wird abfiltriert, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, die organische Schicht über  $MgCl_2$  getrocknet und das Lösungsmittel bei 3 Torr entfernt. Reinigung wie oben, Ausb. 70—80%. Mischschmelzprobe aller Vertreter ohne Depression.

*Umsetzung des S-Morpholinodiäthyl-mercapto-dithiophosphinates mit Diäthyl-dithiophosphinsäure*

Zu 2,1 g 5 in 25 cm<sup>3</sup> absol. Äther wird 2,4 g Diäthyl-dithiophosphinsäure in 25 cm<sup>3</sup> absol. Äther bei 5—10° zugetropft. Nach einiger Zeit scheiden sich weiße Kristalle aus, die abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert werden; Schmp. 121—123° (Mischschmelzprobe mit durch direkte Synthese erhaltenem Morpholinium-dithiophosphinat ohne Depression).

Die äther. Lösung wird vom Äther bei 5 Torr befreit, der Rückstand mit Wasser gewaschen, im Vak. getrocknet, aus  $CS_2$  umkristallisiert. Schmp. 108°, Ausb. 71%. Aus dem Waschwasser wird nach Entfernung des Wassers Morpholinium-dithiophosphinat erhalten (Mischprobe).