

DARSTELLUNG VON ANHYDRIDEN DER PHOSPHORSÄURE UND THIOPHOSPHORSÄURE AUS
NATRIUMDIALKYLPHOSPHITEN UND SCHWEFELDIOXYD

W. Stec, A. Zwierzak und J. Michalski

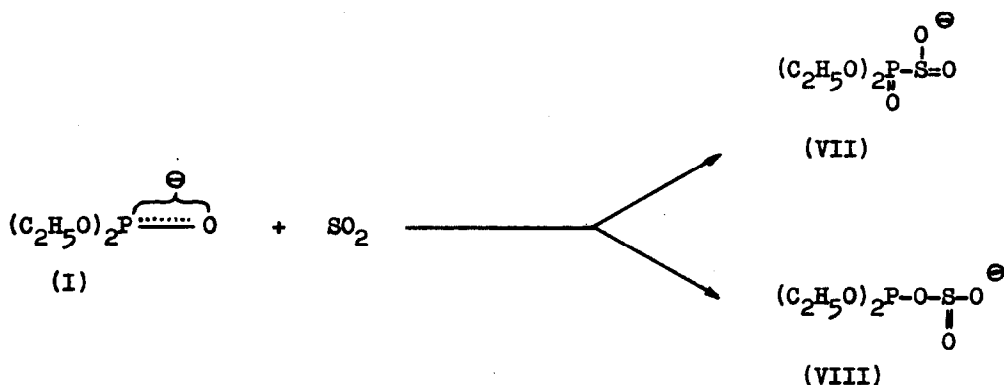
Institut für Organische Synthese der Technischen Hochschule (Politechnika)
und Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften,
Łódź 40 (Polen)

(Received in Germany 19 September 1968; received in UK for publication 16 October 1968)

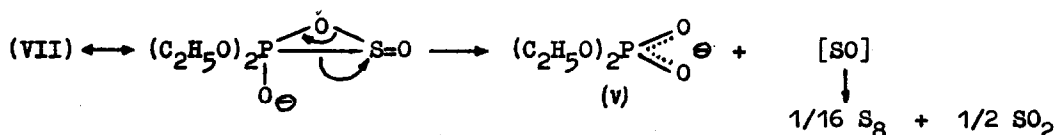
Die Reaktionen von Phosphor-(III)-Verbindungen mit Schwefeldioxyd sind eingehend untersucht worden (1,2,3), aber es wurde nur in einem Fall die Bildung von Phosphorsäure-Anhydriden beobachtet (3).

Wir haben festgestellt, dass die Einleitung von Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur in eine Benzollösung von Natriumdialkylphosphit (I) zu einem Gemisch von Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-Anhydriden (Ausbeute 40%) führt, das aus Tetraäthylpyrophosphat (II), asymm. Tetraäthylthiopyrophosphat (III) und symm. Tetraäthylthiopyrophosphat (IV) besteht. Es bilden sich ausserdem geringe Mengen (ca. 15%) von Natriumsalzen der Diäthylphosphorsäure (V) und Diäthylthiophosphorsäure (VI) sowie auch Spuren von elementarem Schwefel. Bei der Temperatur von 80°C erhält man als Hauptprodukte der Reaktion (V) (Ausb.: 35%) und (VI) (Ausb.: 10%).

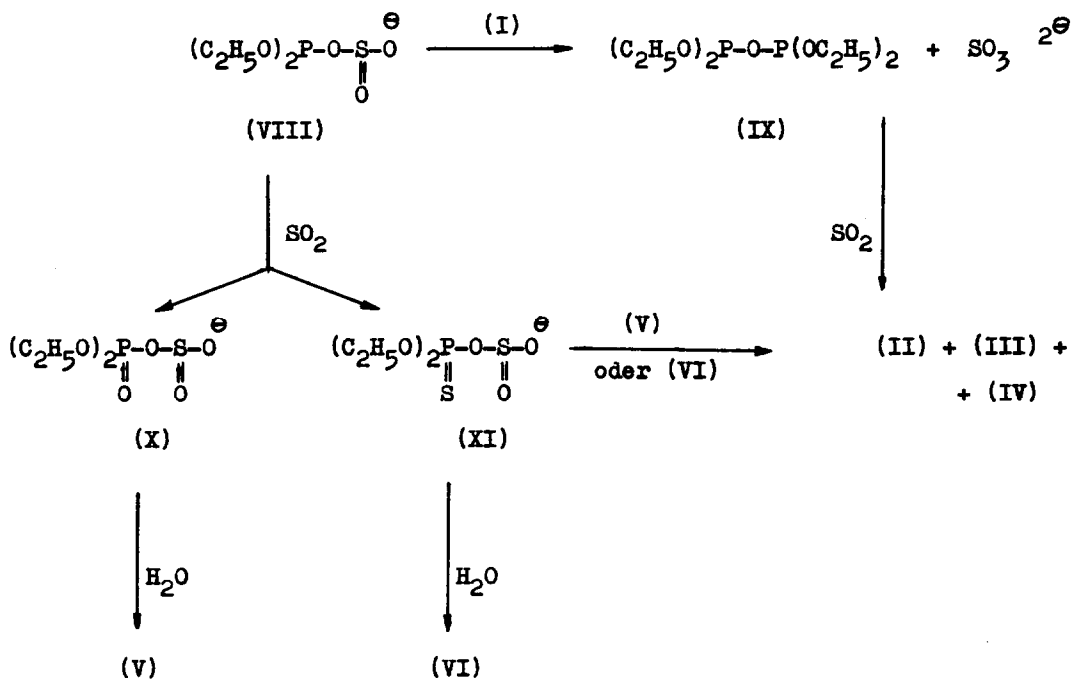
Obwohl die bis jetzt vorgeschlagenen Hypothesen über den Mechanismus der Umsetzung von Phosphor-(III)-Verbindungen mit Schwefeldioxyd nicht eindeutig sind, scheint es zweifellos zu sein, dass in dem von uns untersuchten Fall die Rolle des nukleophilen Reagens das ambidente Phosphitanion und des elektrophilen Reagens das Molekül des Schwefeldioxyds spielt.



Das eine von den zwei möglichen sich zunächst bildenden Addukten (VII) kann intramolekular zu Diäthylphosphorsäure (V), Schwefel und Schwefeldioxyd disproportionieren:



Das Ergebnis der Anlagerung von Schwefel an (I) (4) ist die Bildung von Diäthylthiophosphorsäure (VI). Das andere Addukt mit Anhydridstruktur (VIII), dessen Molekül das elektrophile Zentrum am Phosphor-(III)-atom und einen gut abzulösenden Rest enthält, kann mit dem Phosphitanion zu Tetraäthylpyrophosphit (IX) reagieren, das unter Einwirkung von Schwefeldioxyd leicht in das Gemisch von (II), (III) und (IV) übergeht. Die letzte Reaktion ist von uns auf unabhängigem Wege experimentell bestätigt worden. Man kann auch annehmen, dass das Addukt (VIII) mit Schwefeldioxyd zu dem Gemisch der Anhydride (X) und (XI) reagiert, die nachher die im Reaktionsmedium vorhandenen Anionen (V) und (VI) phosphorylieren und ein Gemisch von Anhydriden (II), (III) und (IV) bilden können, bezw. während der Extraktion des Reaktionsgemisches mit Wasser zu den Säuren (V) und (VI) hydrolysieren.



Die hier vorgestellten Ergebnisse bringen die früher beschriebene Umsetzung von Natriumdialkylphosphit mit Sulfurylchlorid als Darstellungsmethode für Unterphosphorsäure-tetra-alkylestern (5,6) in Misskredit. Die Bildung von Schwefeldioxyd als Nebenprodukt in dieser Reaktion soll zu einem komplizierten Gemisch von oben beschriebenen Verbindungen führen.

LITERATUR

1. A.C. Poskhus und J.G. Herweh, J.Am.Chem.Soc. 84, 555(1962).
2. B.C. Smith und G.H. Smith, J.Chem.Soc., 1965, 5516.
3. E. Fluck und H. Binder, Z.Anorg.Allg.Chem. 354, 139(1967).
4. O. Foss, Acta Chem.Scand. 1, 8(1947).
5. J. Michalski und T. Modro, Roczniki Chem. 36, 483(1962); Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie. 4 Aufl., Bd. XII/2, s. 2, Thieme, Stuttgart (1964).
6. J. Michalski und A. Zwierzak, Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.chim. 13, 253(1965).