

JAN MICHALSKI, ZDZISLAW TULIMOWSKI und ROBERT WOLF

Schwefel- und selenhaltige Organophosphorverbindungen, XXX<sup>1)</sup>

## Synthese gemischter Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylester

Aus dem Institut für Organische Synthesen der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Lodz (Polen), und der Fakultät der Wissenschaften, Toulouse (Frankreich)

(Eingegangen am 15. Januar 1965)

Die Alkoholyse von (Thiophosphorigsäure-*O*-äthylester)-(phosphorsäure-diäthylester)-anhydrid führt zu gemischten Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylestern und Phosphorsäure-diäthylester. Thiophosphorigsäure-*O*-äthylester-*O*-butylester ist auch durch Umsetzung von Phosphorigsäure-äthylester-butylester-chlorid mit Schwefelwasserstoff erhältlich.

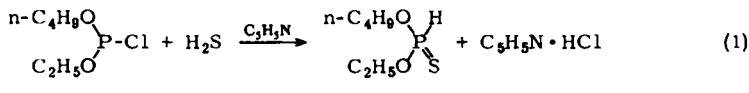
Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylester haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Von *Kabachnik* und *Mastryukova*<sup>2)</sup> ursprünglich aus Phosphorsulfiden und Alkoholen erhalten, sind diese Ester jetzt durch Umsetzen von Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer tertiären Base<sup>3,4)</sup> leicht zugänglich. Nach *Yamasaki*<sup>5)</sup> reagiert  $P_2S_5$  mit Phosphorigsäure-dialkylestern zu den analogen schwefelhaltigen Verbindungen. Kürzlich<sup>6)</sup> wurden Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylester auch durch Reaktion von Phosphorigsäure-dialkylester-dialkylamiden mit Schwefelwasserstoff hergestellt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine bequeme Darstellungsmethode für gemischte Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylester der Formel  $(RO)(R'O)P(S)H$ ; Verbindungen dieser Struktur sind aufgrund des asymmetrischen P-Atoms von Interesse.

### DARSTELLUNG GEMISCHTER THIOPHOSPHORIGSÄURE-*O,O*-DIALKYLESTER

#### a) Aus Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden

Die Reaktion der im allgemeinen schwer und häufig nur in geringen Ausbeuten zugänglichen Esterchloride  $(RO)(R'O)PCl$  mit Schwefelwasserstoff führt zu ge-



<sup>1)</sup> XXIX. Mitteil.: *A. Markowska und J. Michalski*, Roczniki Chem. **38**, 1141 (1964).

<sup>2)</sup> *M. I. Kabachnik und T. A. Mastryukova*, Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk **1952**, 727, C. A. **47**, 9909 a (1953).

<sup>3)</sup> *J. Michalski*, Roczniki Chem. **29**, 960 (1955).

<sup>4)</sup> *Cz. Krawiecki und J. Michalski*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 881.

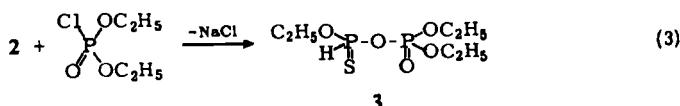
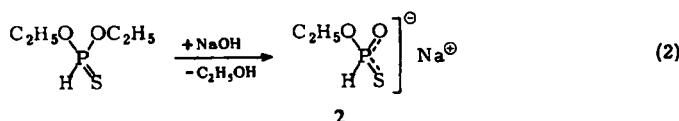
<sup>5)</sup> *T. Yamasaki*, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **79**, 832 (1958).

<sup>6)</sup> *K. A. Petrov, V. P. Evdakov, L. I. Mizrakh und V. P. Romodin*, Zhur. Obshchei Khim. **32**, 3062 (1962), C. A. **58**, 11395 b (1963).

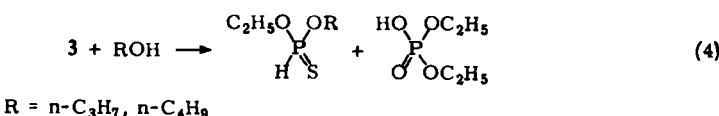
mischten Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylestern. So liefert z. B. die partielle Veresterung von Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid mit n-Butanol und die nachfolgende Umsetzung des erhaltenen Diester-monochlorids mit Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von Pyridin Thiophosphorigsäure-*O*-äthylester-*O*-n-butylester (1) in 70-proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes  $C_2H_5OPCl_2$ .

b) Aus (Thiophosphorigsäure-*O*-äthylester)-(phosphorsäure-diäthylester)-anhydrid

Unter den zahlreichen Methoden<sup>7-10)</sup> zur Darstellung gemischter Phosphorigsäure-dialkylester ermöglichte uns die Modifizierung des Verfahrens von Michalski und Zwierzak<sup>11)</sup> die Herstellung von gemischten Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylestern. Das durch partielle Verseifung von Thiophosphorigsäure-*O,O*-diäthylester mit Natronlauge leicht erhältliche Natrium-*O*-äthyl-thiophosphit (2) wird mit Phosphorsäure-diäthylester-chlorid zu (Thiophosphorigsäure-*O*-äthylester)-(phosphorsäure-diäthylester)-anhydrid (3) kondensiert:



Verbindung 3 spaltet bereits bei Raumtemperatur Schwefel ab und lässt sich nicht durch Destillation reinigen. Die Einwirkung von beispielsweise n-Propanol oder n-Butanol auf das rohe Anhydrid führt mit 40–50-proz. Ausbeute, berechnet auf eingesetztes 2, zu den entsprechenden gemischten Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylestern:



Der nach Methode a) gewonnene Ester 1 stimmt mit dem nach Verfahren b) durch Butanolyse von 3 erhaltenen Produkt im Brechungsindex und in der Dichte überein.

7) G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4989 (1951).

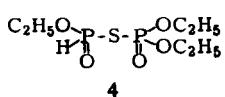
8) A. E. Arbusov und M. G. Imaev, Doklady Akad. Nauk S.S.R. **112**, 856 (1957), C. A. **51**, 137418 (1957).

9) R. Wolf, R. Mathis-Noel und F. Mathis, Bull. Soc. chim. France **1960**, 124.

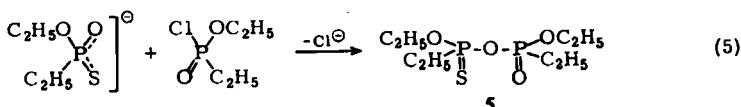
10) F. L. Maklyayev, M. I. Druzin und I. V. Palagina, Zhur. Obshchei Khim. **31**, 895 (1961), C. A. **55**, 23313e (1961).

11) J. Michalski und A. Zwierzak, Roczniki Chem. **36**, 97 (1962).

Die Darstellung gemischter Thiophosphorigsäure-*O*-*O*-dialkylester aus Verbindungen des Typs 3 ist nicht nur von der synthetischen Seite her interessant, sondern stützt



darüber hinaus auch die Struktur dieser Anhydride. Die Bildung der isomeren Verbindung **4** durch elektrophilen Angriff des P-Atoms in  $\text{ClP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  auf das Schwefelatom des Anions **2** erscheint sehr unwahrscheinlich. Man muß vielmehr annehmen, daß das Anhydrid **3** nach Gl. (3) direkt und nicht über die intermediäre Struktur **4** entsteht. Diese Ansicht stützt sich auf Ergebnisse, die bei der Untersuchung des Mechanismus der Reaktion nach Gl. (5) erhalten wurden:



Durch die Verwendung einer Thiosäure mit optisch aktivem P-Atom konnte einer von uns<sup>12)</sup> zeigen, daß die Bildung des Anhydrids **5** nicht über die Struktur  $\text{P}-\text{S}-\text{P}$  als Zwischenstufe erfolgt.

Der Polnischen Akademie der Wissenschaften dankt einer von uns (R. W.) für die Gewährung eines Stipendiums.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Thiophosphorigsäure-O-äthylester-O-n-butyester (1) nach Methode a)*

*Phosphorigsäure-äthylester-n-butylester-chlorid:* 29.4 g (0.20 Mol) *Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid* in 150 ccm Benzol werden bei 0–5° im Laufe 1 Stde. unter Rühren tropfenweise mit dem Gemisch aus 14.8 g (0.20 Mol) *n-Butanol* und 15.8 g (0.20 Mol) *Pyridin* versetzt. Das Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und das rohe *Phosphorigsäure-äthylester-n-butylester-chlorid* i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 80–82° (Lit.<sup>13</sup>): Sdp.<sub>9</sub> 72–75°). Ausb. 19.2 g (50%).

In die kräftig gerührte, auf 8–10° gehaltene benzol. Lösung von 18.5 g (0.10 Mol) des oben erhaltenen *Säurechlorids* und 7.9 g (0.10 Mol) *Pyridin* leitet man einen raschen, über  $P_4O_{10}$  sorgfältig getrockneten Strom von *Schwefelwasserstoff*. Das Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert und 2 mal mit je 50 ccm Benzol ausgewaschen. Nach Vereinigen der Benzolphasen destilliert man das Lösungsmittel i.Vak. bei 40° (Wasserbad) ab. Das rohe 1 wird bei 90–91°/10 Torr fraktioniert. Ausb. 14.6 g (70%),  $n_D^{20}$  1.4590,  $d_4^{20}$  1.0395.

$C_6H_{15}O_2PS$  (182.2) Ber. C 39.6 H 8.3 P 17.0 Gef. C 39.7 H 8.0 P 16.8

### Gemischte Thiophosphorigsäure-O,O-dialkylester nach Methode b)

**Natrium-O-äthyl-thiophosphit (2):** Die siedende Lösung von 4.0 g (0.10 Mol) *Natriumhydroxid* in 120 ccm Wasser/Äthanol (1:5) wird in kleinen Anteilen mit 15.4 g (0.10 Mol) *Thiophosphorigsäure-O.O-diäthylester* versetzt und anschließend unter Rühren noch  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter verminderter Druck bei 60° wird der kristalline Rückstand 5 Stdn. bei 60° i. Vak. getrocknet. Zum Waschen und Überführen der sehr hygroskopischen Kristalle in ein anderes Gefäß eignet sich absolut. Äthanol. Ausb. 11.9 g (90%) 2.

<sup>12)</sup> *J. Michalski, M. Mikolajczyk und A. Ratajczak, Chem. and Ind. 1962, 819.*

<sup>13)</sup> A. J. Razumov, Zhur. Obshchey Khim. 14, 464 (1944).

*(Thiophosphorigsäure-O-äthylester)-(phosphorsäure-diäthylester)-anhydrid* (3): Die Suspension aus 11.9 g (0.090 Mol) 2 und 50 ccm absol. Äthanol wird in 250 ccm absol. Benzol eingetragen. Man destilliert etwa 100 ccm Lösungsmittel ab, lässt hierauf 15.3 g (0.900 Mol) *Phosphorsäure-diäthylester-chlorid* bei 45–50° unter kräftigem Röhren eintropfen und röhrt 1/2 Stde. bei der gleichen Temperatur weiter. Nach Abzentrifugieren des NaCl-Niederschlages und Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhält man 21.2 g (90%) 3 als gelbes Öl. Da sich die Verbindung schon bei 0° langsam unter Abgabe von Schwefel zersetzt, empfiehlt es sich, das rohe Anhydrid 3 gleich weiter zu verarbeiten.

Zur Gewinnung der *gemischten Thiophosphorigsäure-O,O-dialkylester* wird das Darstellungsverfahren für 3 in folgender Weise modifiziert:

Nach Abdestillieren von etwa 200 ccm Lösungsmittel aus dem Gemisch von 2, Äthanol und Benzol sowie nach der Zugabe von *Phosphorsäure-diäthylester-chlorid* lässt man, ohne das ausgefallene Natriumchlorid abzutrennen, 0.090 Mol eines entspr. *Alkohols* unter gutem Röhren bei 20° eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird dann 1 Stde. auf 45–50° erwärmt und nach dem Abkühlen tropfenweise mit 3.6 g *Natriumhydroxid* in 75 ccm Wasser versetzt.

Man trennt die Benzolschicht ab, schüttelt die wässr. Phase 2 mal mit je 25 ccm Benzol durch und trocknet die vereinigten Benzolextrakte mit Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemperatur wird der rohe *gemischte Thiophosphorigsäure-O,O-dialkylester* i. Vak. destilliert, wobei man als Vorlauf geringe Mengen eines leichter flüchtigen Produktes (wahrscheinlich handelt es sich um Thiophosphorigsäure-O,O-diäthylester) erhält. Demnach lässt sich eine Symmetrisierung der gemischten Ester nicht völlig vermeiden.

Die Tabelle zeigt die nach der modifizierten Methode b) erhaltenen *gemischten Thiophosphorigsäure-O,O-dialkylester*.

Verbindung	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Ausb. *) %	Mol.-Gew.	C	H	P
$(C_2H_5O)(n-C_3H_7O)P(S)H$	86–87°/15	1.4572	50	168.2	Ber. 35.7 Gef. 34.9	7.7 6.8	18.5 19.3
$(C_2H_5O)(n-C_4H_9O)P(S)H$	90–91°/10	1.4590 $d_4^{20}$ 1.0395	45	182.2	Ber. 39.6 Gef. 39.7	8.3 8.0	17.0 16.8
$(C_2H_5O)(n-C_5H_{11}O)P(S)H$	95–97°/12	1.4610	42	196.2	Ber. 42.7 Gef. 41.9	8.6 8.4	15.8 16.2

\*) Bezogen auf eingesetzten *Thiophosphorigsäure-O,O-diäthylester*.

[13/65]