

JAN MICHALSKI, ZDZISLAW TULIMOWSKI und ROBERT WOLF

Schwefel- und selenhaltige Organophosphorverbindungen, XXX¹⁾

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-butylesterchlorid mit Schwefelwasserstoff erhältlich.

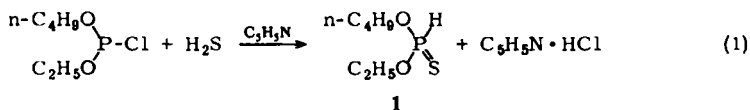
Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylester haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Von *Kabachnik* und *Mastryukova*²⁾ ursprünglich aus Phosphorsulfiden und Alkoholen erhalten, sind diese Ester jetzt durch Umsetzen von Phosphorigsäure-dialkylester-chloriden mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer tertiären Base^{3,4)} leicht zugänglich. Nach *Yamasaki*⁵⁾ reagiert P_2S_5 mit Phosphorigsäure-dialkylestern zu den analogen schwefelhaltigen Verbindungen. Kürzlich⁶⁾ 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-



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

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

³⁾ *J. Michalski*, *Roczniki Chem.* **29**, 960 (1955).

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

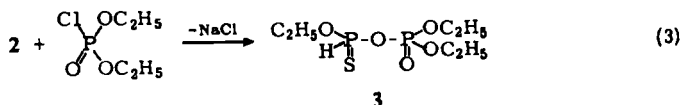
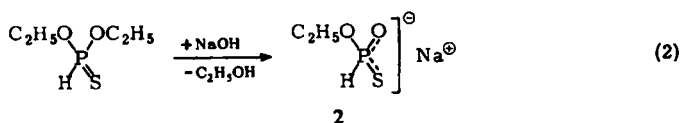
⁵⁾ *T. Yamasaki*, *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi]* **79**, 832 (1958).

⁶⁾ *K. A. Petrov*, *V. P. Evdakov*, *L. I. Mizrahi* und *V. P. Romodin*, *Zhur. Obshchei Khim.* **32**, 3062 (1962), *C. A.* **58**, 11395^b (1963).

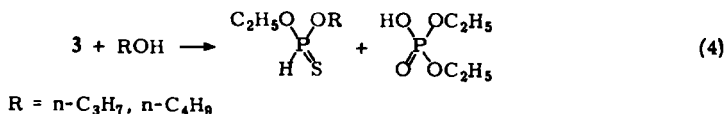
mischten Thiophosphorigsäure-*O,O*-dialkylestern. So liefert z. B. die partielle Veresterung von Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid mit *n*-Butanol und die nachfolgende Umsetzung des erhaltenen Diester-monochlorids mit Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von Pyridin Thiophosphorigsäure-*O*-äthylester-*O*-*n*-butylester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

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

Unter den zahlreichen Methoden⁷⁻¹⁰⁾ zur Darstellung gemischter Phosphorigsäure-dialkylester ermöglichte uns die Modifizierung des Verfahrens von Michalski und Zwierzak¹¹⁾ 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. Arbuzov und M. G. Imaev, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 112, 856 (1957), C. A. 51, 13741 g (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. Obshechi Khim. 31, 895 (1961), C. A. 55, 23313 e (1961).

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

¹³⁾ A. J. Razumov, Zhur. Obshchei 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 Rühren eintropfen und rührt 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 Rühren 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 wäbr. Phase 2mal 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 ₂ H ₅ O)(n-C ₃ H ₇ O)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 ₂ H ₅ O)(n-C ₄ H ₉ O)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 ₂ H ₅ O)(n-C ₅ H 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]