

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ZUR SYNTHESE VON BIS-ALKYLMERCAPTO-METHANPHOSPHONSÄUREDIALKYLESTERN^{1,2}

Hans Gross^a; Iris Keitel^a; Burkhard Costisella^a; Marian Mikolajczyk^a; Wanda Midura^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5; Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Untersuchungen, Polnische Akademie der Wissenschaften, Lodz, Boczna 5, Polen

To cite this Article Gross, Hans , Keitel, Iris , Costisella, Burkhard , Mikolajczyk, Marian and Midura, Wanda(1983) 'ZUR SYNTHESE VON BIS-ALKYLMERCAPTO-METHANPHOSPHONSÄUREDIALKYLESTERN^{1,2}', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 16: 3, 257 — 262

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308080476

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308080476>

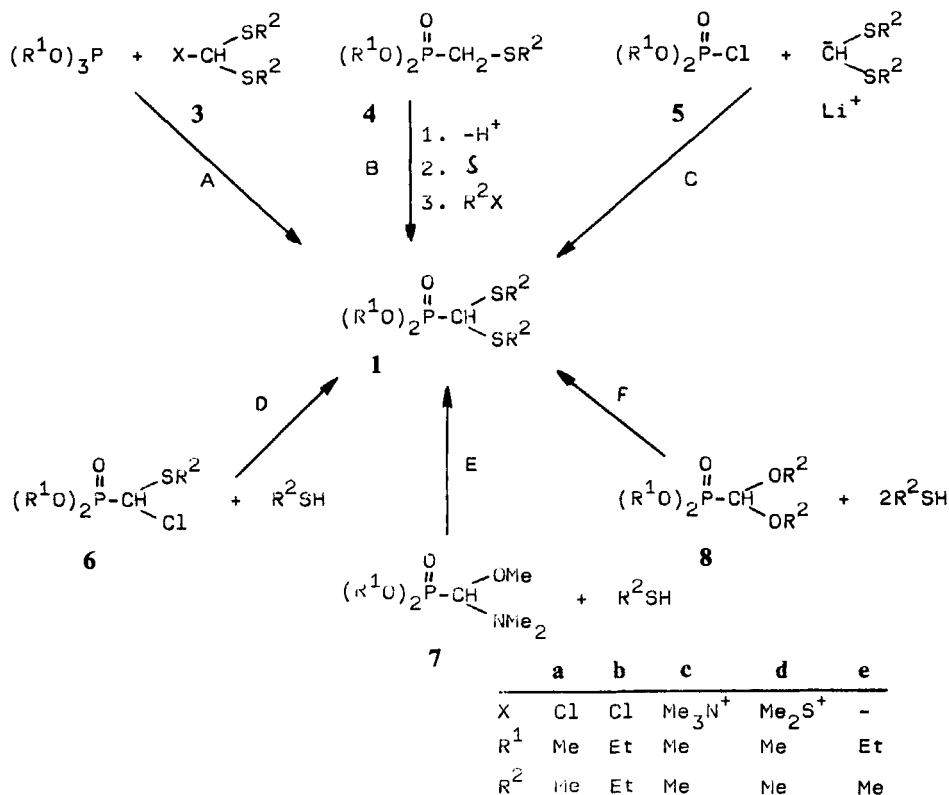
PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

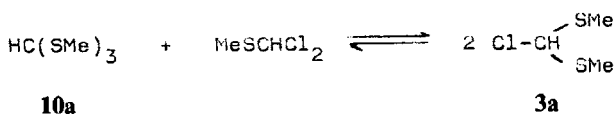
The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

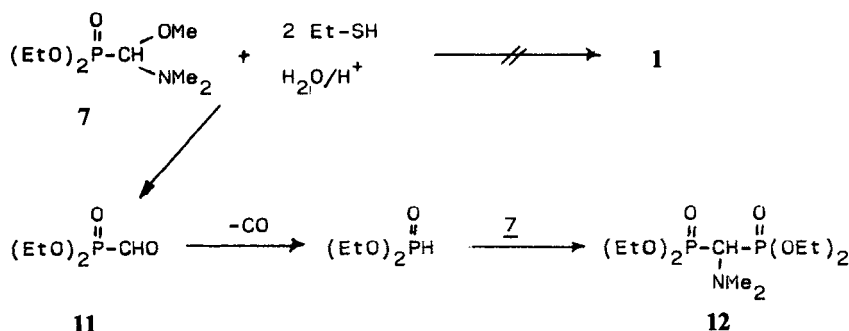
Nachteilig ist, daß die Halogenide **3a** und **3b** schwierig zugänglich sind. Wir suchten jetzt für die Halogenide einfachere Darstellungsmethoden zu finden. Beim Versuch, **3a** aus dem Methylmethylmercapto-methylsulfoxid **9** und Halogenüberträgern analog der Synthese von Chlormethylmethylsulfid aus Dimethylsulfoxid⁷ darzustellen, wurde ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, das als einzige definitiv nachweisbare Verbindung Chlormethylmethylsulfid enthielt.



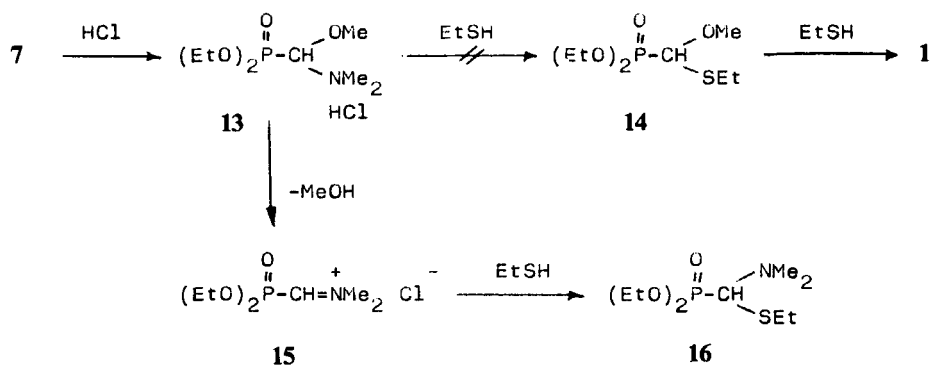
SCHEMA 1

Weiterhin sollte aus dem Ortho-trithioformiat **10a** und Dichlormethylmethylsulfid entsprechend dem Gleichgewicht **3a** entstehen.⁸ Die Verbindung war aus dem Gemisch jedoch nicht in nennenswerten Mengen isolierbar. Da Triethylphosphit mit **3a** bereits bei Raumtemperatur, mit Dichloromethylmethylsulfid jedoch erst über 100°C reagiert versuchten wir, das im Gleichgewicht entstehende **3a** durch Zusatz von Triethylphosphit zu einer Mischung von **10a** und Dichloromethylmethylsulfid unmittelbar in das Phosphonat **1a** zu überführen. Auch diese Versuche brachten keine brauchbaren Ergebnisse.





S,N-Acetal **16**: aus **13** wurde vermutlich Methanol zum Immoniumsalz **15** abgespalten, das mit Mercaptan in bekannter Weise¹³ zu **16** reagierte. Erfolgreich verliefen schließlich Versuche zur Synthese von **1** aus dem präparativ leicht zugänglichen *O,O*-Acetal **8**¹⁴ entsprechend Methode F. Beim Umsatz von **8b** mit Mercaptan in einer Mischung von Eisessig-Salzsäure wurden Ausbeuten zwischen 50 und 60% an destilliertem **1b** bzw. **1e** erhalten. Für diese Reaktion muß man das *O,O*-Acetal **8b** nicht isolieren: aus der Umsetzung von Orthoameisensäuretriethylester/Triethylphosphit/Phosphortrichlorid/Ethylmercaptan erhält man unmittelbar **1b**, wobei etwa gleichhohe Ausbeuten erzielt werden.



Für die Synthese der Bis-alkylmercaptomethanphosphonate **1** können demnach die Methoden A und F empfohlen werden: Methode A ist dann von Vorteil, wenn **3a** bzw. **3b** aus dem betreffenden Trithioorthoformiat mittels Brenzcatechylphosphortrichlorid gewonnen werden; beide Reaktionsstufen sind hier ohne Schwierigkeiten an einem Tag durchführbar. Die Methode F basiert auf einfacheren Startprodukten, gibt gleichgute Ergebnisse, nimmt aber etwas mehr Zeit in Anspruch.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Tesla BS 567, Standard TMS intern, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

Reaktion von Methylmethylmercapto-methylsulfoxid 9 mit Acetylchlorid bzw. Thionylchlorid. Äquimolare Mengen 9 und Acetylchlorid bzw. Thionylchlorid in abs. CCl_4 wurden 2 Std. auf 50–60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Das Reaktionsgemisch siedete bei 25–30°C/50 Torr und enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ eindeutig identifizierbar nur $\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{Cl}$ (CCl_4): CH_3 2,26s, CH_2 4,70s.

Reaktion von Orthotrithioformiat 10a mit Dichlormethylmethylsulfid. Eine äquimolare Mischung aus 10a, Dichlormethylmethylsulfid und Triethylphosphit wurden mit einer Spur SnCl_4 versetzt und 36 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch enthielt nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kein 1e.

Chlordimethylmercaptomethan 3a. Zu 3,18 g (0,02 mol) 10a in 10 ml abs. CCl_4 tropfte man bei 5°C 9,8 g (0,04 mol) Brenzcatechylphosphortrichlorid in 20 ml abs. CCl_4 , erwärmte 1 Std. am Rückfluß rotierte das Lösungsmittel ab und destillierte den Rückstand. Man erhielt 2,22 g (78% d.Th.) 3a; Sdp. 83–85°C/20 Torr, $n_D^{25} = 1,5599$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 2,24 s, CH 5,91 s. Analog entstand aus 10b das Chlordiethoxymethan 3b in 70%iger Ausbeute.⁶

Reaktion von Orthotrithioformiat 10a mit Methyljodid. Eine äquimolare Mischung von 10a und Methyljodid ließ man 12 Std. bei Raumtemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert mit abs. Ether gewaschen, sie erwiesen sich als reines Trimethylsulfoniumjodid, $F = 212\text{--}213^\circ\text{C}$ (Lit. $F = 215^\circ\text{C}$). Auch bei 4tägigem Stehen einer äquimolaren Mischung aus 10a, Methyljodid und Triethylphosphit bei Raumtemperatur erhielt man nur Trimethylsulfoniumjodid, $F = 210^\circ\text{C}$.

Reaktion von Dimethylamino-methoxymethanphosphonsäurediethylester 7 mit Ethylmercaptan/ H_3O^+ . Zu einer Mischung von 2,25 g (0,01 mol) 7 und 1,55 g (0,025 mol) Ethylmercaptan in 8 ml Essigsäure tropfte man bei -5°C 8 ml konz. Salzsäure, erwärmte langsam auf Raumtemperatur, ließ über Nacht stehen, neutralisierte mit festem Natriumcarbonat, schüttelte die wässrige Lösung dreimal mit Methylenchlorid aus und trocknete die organische Phase über Na_2SO_4 . Destillation ergab 0,66 g (40% d.Th.) 12; Sdp. 110–114°C/0,01 Torr, $n_D^{23} = 1,4520$ (Lit.: 114–115°C/0,03 Torr, $n_D^{21} = 1,4508^{15}$).

Reaktion von Dimethylamino-methoxymethanphosphonsäurediethylester 7 mit Ethylmercaptan/Chlorwasserstoff. In eine Mischung von 4,5 g (0,02 mol) 7 und 3,1 g (0,05 mol) Ethylmercaptan in 10 ml Chloroform leitete man 50 min. HCl -Gas ein, ließ über Nacht stehen, neutralisierte mit wässriger Natriumcarbonatlösung und trocknete die organische Phase über Na_2SO_4 . Destillation ergab 3,42 g (67% d.Th.) 16; Sdp. 100–102°C/0,01 Torr, $n_D^{24} = 1,4751$ (Lit.: Sdp. 86–88°C/0,01 Torr, $n_D^{21} = 1,4756^{13}$).

Bis-alkylmercaptomethanphosphonsäurediethylester 1b bzw. 1e. (a) Aus 8b und Mercaptan. Zu einer Mischung von 0,03 mol 8b und 0,1 mol Ethyl- bzw. Methylmercaptan in 25 ml Essigsäure tropfte man bei 0°C 25 ml konz. Salzsäure und ließ über Nacht stehen. Nach Neutralisation mit wässriger Natriumcarbonatlösung wurde dreimal mit Ether ausgeschüttelt und die Etherphase über Na_2SO_4 getrocknet.

1b: 64% d.Th. Sdp. 95–100°C/0,05 Torr, $n_D^{25} = 1,4930$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH 3,79 d ($J_{\text{PCH}} = 17,1$); (Lit. Sdp. 95–100°C/0,05 Torr, $n_D^{24} = 1,4955$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH 3,83 d ($J_{\text{PCH}} = 17,0$)⁶).

1e: 61% d.Th. Sdp. 94–96°C/0,05 Torr, $n_D^{24} = 1,5000$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH 3,74 d ($J_{\text{PCH}} = 17,3$); (Lit. Sdp. 78°C/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,5030$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH 3,71 d ($J_{\text{PCH}} = 17,5$)⁶).

(b) Aus PCl_3 , Triethylorthoformiat, Triethylphosphit und Mercaptan. Zu einer Mischung von 0,15 mol Triethylorthoformiat und 0,1 mol Triethylphosphit tropfte man bei 0°C 0,05 mol Phosphortrichlorid und rührte 30 min. bei Raumtemperatur. Die niedrigsiedenden Koprodukte entfernte man im Vakuum. Das Rohprodukt 8b setzte man wie vorstehend mit Mercaptan um.

1b: 52% d.Th. (bezogen auf Triethylorthoformiat), Sdp. 100–105°C/0,05 Torr, $n_D^{23} = 1,4935$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH 3,80 d ($J_{\text{PCH}} = 17,1$).

1e: 51% d.Th. (bezogen auf Triethylorthoformiat), Sdp. 98–100°C/0,05 Torr, $n_D^{24} = 1,5002$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH 3,72 d ($J_{\text{PCH}} = 17,3$).

LITERATUR

1. α -Substituierte Phosphonate 44; 43. Mitt.: H. Gross und S. Ozegowski, *J. prakt. Chem.*, im Druck.
2. Organosulfur Compounds, Part XXXIII; XXXII M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski und S. Grzejszczak, *Synthesis*, im Druck.
3. B.-T. Gröbel und D. Seebach, *Synthesis*, 357 (1977).
4. M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, B. Mlotkowska, H. Gross und B. Costisella, *Tetrahedron*, **34**, 3801 (1978).

5. M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski und B. Mlotkowska, *Tetrahedron Letters*, 2731 (1976).
6. B. Mlotkowska, H. Gross, B. Costisella, M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski, *J. prakt. Chem.*, **319**, 17 (1977).
7. F. G. Bordwell und B. M. Pitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 572 (1955).
8. D. H. Holsboer und A. P. M. van der Veen, *Rec. Trav. Chim.*, **90**, 349 (1971).
9. B. Mlotkowska, B. Costisella und H. Gross, *J. prakt. Chem.*, **316**, 913 (1974).
10. M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Chęć, Zatorski und A. Zatorski, *J. Org. Chem.*, **44**, 2967 (1979);
M. Mikolajczyk, P. Balczewski und S. Grzejszczak, *Synthesis*, 127 (1980).
11. H. Gross und H. Seibt, *J. prakt. Chem.*, **312**, 475 (1970).
12. H. Gross und B. Costisella, *J. prakt. Chem.*, **311**, 925 (1969).
13. H. Gross und B. Costisella, *Liebigs Ann. Chem.*, **750**, 44 (1971).
14. H. Gross, J. Freiberg und B. Costisella, *Chem. Ber.*, **101**, 1250 (1968).
15. H. Gross, B. Costisella und L. Haase, *J. prakt. Chem.*, **311**, 577 (1969).