

ZUR REAKTION AROMATISCHER DISULFIDE MIT TRIALKYLPHOSPHITEN—III

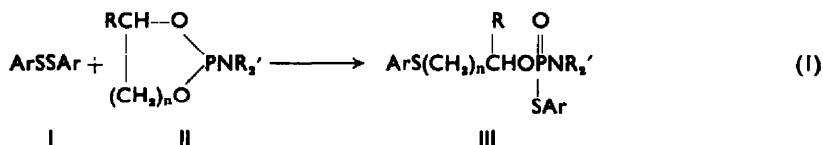
K. PILGRAM und F. KORTE
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
Schloss Birlinghoven-Siegbach

(Received 31 August 1964)

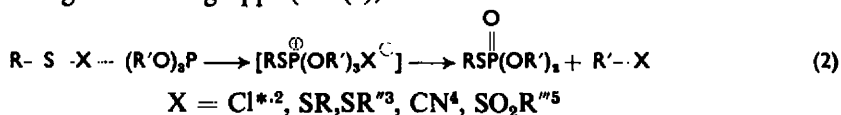
Zusammenfassung—Es wird gezeigt, dass die bei Umsetzungen aromatischer Disulfide mit Trialkylphosphiten gebildeten O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureester bei höheren Temperaturen instabil sind und in Alkyl-aryl-sulfide und kondensierte Alkylphosphate zerlegt werden. Die Reaktion wird als Alkylübertragung aus intermediär gebildeten Sulfonium-Ionen auf den Arylmerkapto-Schwefel von Thiophosphat-Anionen gedeutet.

Abstract—It is shown that the O,O-dialkyl S-aryl phosphorothioates formed by the reaction of aromatic disulphides with trialkyl phosphites are unstable at elevated temperatures and readily decompose into alkyl aryl sulphides and condensed alkylphosphates. The reaction quite clearly proceeds by alkyl cation transfer from the intermediate sulphonium ion to the arylmercapto sulphur of the phosphorothioate anion.

IN DEN ersten Mitteilungen¹ dieser Reihe wurde berichtet, dass aromatische Disulfide (I) äusserst leicht mit substituierten 2-Amido-1,3,2-dioxaphospholanen (II, $n = 1$) und -phosphorinanen (II, $n = 2$) unter Ringöffnung reagieren (Gl. (1)). Gemeinsames Reaktionsprinzip mit den im letzten Jahrzehnt entwickelten Thiophosphor-



säureestersynthesen aus Trialkylphosphiten ist die Anlagerung einer Alkyl- oder Arylmerkapto-Gruppe an den dreibindigen Phosphor des Trialkylphosphites, gefolgt von der Spaltung einer Estergruppe (Gl. (2)).



Die thermische Instabilität gewisser Thiophosphorsäureesteramide¹ (IV, Gl. (3))

* Sulfonylchloride reagieren analog, jedoch werden 3 Mole $(\text{R}'\text{O})_3\text{P}$ pro Mol RSO_2Cl benötigt.

¹ K. Pilgram, D. D. Philips und F. Korte, *Abstracts of the 147th National Meeting of the American Chemical Society* Philadelphia, Pa., April, 1964, p. 37N; *J. Org. Chem.* **29**, 1844, *Ibid.* **29**, 1848 (1964).

^{2a} E. E. Gilbert und C. J. McGough, *Amer. Pat.* 2.690.450 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 11682 (1955); *Amer. Pat.* 2.922.812 (1960), *Chem. Abstr.* **55**, 462 (1961);

^b D. C. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 181 (1955);

^c K. A. Petrov, G. A. Ssokolski und B. M. Polejess, *Zh. Obsh. Khim.* **26**, 3381 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 9473 (1957);

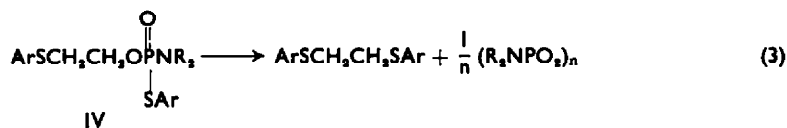
^d F. W. Hoffmann, T. R. Moore und B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 6413 (1956);

^e F. Asinger, M. Thiel und W. Schäfer, *Liebigs Ann.* **637**, 146 (1960);

^f R. W. Kluiber, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3030 (1961);

^g G. Hilgetag und H. Teichmann, *Chem. Ber.* **96**, 1465 (1963).

veranlasste uns, die Reaktion aromatischer Disulfide^{3d,e} mit Trialkylphosphiten einmal bei erhöhten Temperaturen ablaufen zu lassen. Bereits bei der Umsetzung von Arylthiocyanaten⁶ mit Trialkylphosphiten wurden Hinweise dafür gefunden,



dass die dabei gebildeten Thioäther ihre Entstehung teilweise der thermischen Instabilität intermediär gebildeter Thiophosphate verdanken können.

Während aliphatische Disulfide^{3a,b} mit Trialkylphosphiten längere Zeit unter Rückfluss erhitzt werden müssen, sind Temperaturen unter 100° ausreichend für die Umsetzungen aromatischer Disulfide^{3d,e} mit Trialkylphosphiten. Hierfür ist die Verwendung eines Lösungsmittels nicht erforderlich. Werden die auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte (Gl. (4)) längere Zeit auf 170° erhitzt, so lässt sich Thiophosphat nach längerer Erhitzungsdauer nicht mehr nachweisen. Die bei



erhöhter Temperatur ablaufende Zersetzung von Thiophosphat lässt sich schematisch durch Gleichung (5) wiedergeben; Gleichung (6) (Tabelle 1) entspricht der Summe



der beiden Teilvorgänge in Gl. (4) und Gl. (5).

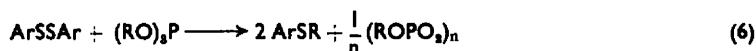


TABELLE 1

Ausgangsprodukte					Reaktionsprodukt
(RO) ₃ P gegeb. R	ArSSAr gegeb. Ar	Temp (°C)	Zeit (Std.)	ArSR (% Ausb.)	
CH ₃	Phenyl	170	2	100	
C ₂ H ₅	Phenyl	170	4	97	
CH ₃	<i>p</i> -Tolyl	170	2	100	
C ₂ H ₅	<i>p</i> -Tolyl	170	6	95.8	
CH ₃	4-Chlor-2-nitrophenyl	150	11	88.2	

Unsere Beobachtungen gestatten also die Folgerung, dass aus Aryldisulfiden und Trialkylphosphiten primär gebildete O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureester bei erhöhten Temperaturen nur vorübergehend existieren können. Sie gehen relativ schnell eine Folgereaktion ein, wobei sich unter Abspaltung von Thioäther

^{3d} H. I. Jacobson, R. G. Harvey und E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6064 (1955);

^{3e} C. Walling und R. Rabinowitz, *Ibid.* **79**, 5326 (1957); *Ibid.* **81**, 1243 (1959);

⁶ J. Michalski und J. Wiczorkowski, *Bull. acad. polon. Sci. Cl. III* **5**, 917 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 6157 (1958);

^{4a} A. C. Poskus und J. E. Herweh, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4245 (1957);

^{4e} R. L. McConnell, Amer. Pat. 2.865.950 (1958), *Chem. Abstr.* **53**, 12181 (1959);

⁵ D. E. Ailman und R. W. Young, Amer. Pat. 3.081.332 (1962), *Chem. Abstr.* **59**, 3776 (1963);

⁶ R. G. Harvey, H. I. Jacobson und E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1618 (1963).

kondensierte Alkylphosphate bilden. Mindestens eine der beiden im Thiophosphat vorhandenen Alkoxygruppen betätigt sich als Alkyl-donator, während der Schwefel der Arylmerkaptogruppe als Alkyl-akzeptor fungiert. Der zeitliche Ablauf der thermischen Zersetzungsreaktion, welche in einem messbaren Umfang erst bei Temperaturen um 150° einsetzt, lässt sich gaschromatographisch leicht verfolgen. Für den Mechanismus der Zersetzungsreaktion von O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphaten in Gegenwart von Alkylaryl-sulfid darf man annehmen, dass es sich um eine über Sulfonium-ionen verlaufende Reaktion handelt. Hierfür sprechen auch die von Hilgetag und Mitarbb. mitgeteilten Befunde, wonach die zwei isomeren Trimethylthiophosphate ausgezeichnete Alkylierungsmittel für Dimethylsulfid^{7a} und tertiäre Stickstoffbasen^{7b} darstellen.

Beispielsweise wird sich aus Äthyl-phenyl-sulfid und O,O-Diäthyl-S-phenylthiophosphat zunächst thermisch instabiles Diäthyl-phenyl-sulfonium O-äthyl-S-phenylthiophosphat (V) bilden, welches nun auf zweifache Weise zur Thioätherbildung beitragen kann: Einmal kann Äthylübertragung aus dem Sulfonium-ion von V unmittelbar auf den Schwefel der Phenylmerkaptogruppe im Anion von V erfolgen, wobei sich unter Eliminierung von Thioäther Äthylmetaphosphat (VI) bildet; Bausteine des letzteren werden sich zusammenlagern zu VII (Gl. 7a). Für direkte Alkylübertragungen aus Sulfonium-ionen gibt es in der Literatur eine Anzahl Hinweise;⁸ beispielsweise sind Merkaptide gelegentlich mit Sulfonium-verbindungen alkyliert worden.⁹

Schliesslich besteht weiterhin die Möglichkeit, dass der Schwefel der Phenylmerkaptogruppe im Anion von V durch neutrales Thiophosphat alkyliert wird (Gl. 7b), wobei sich unter Eliminierung von Thioäther das Sulfonium-Salz eines Diphosphates (VIII) bildet. Dieser Vorgang kann sich am Anion des Di-(poly)-phosphates sooft wiederholen, bis alles Thiophosphat aufgebraucht ist. Überlegungen dieser Art sind von Hilgetag, Schramm und Teichmann^{7a} angestellt worden, um die durch Dimethylsulfid katalysierte Isomerisierung von O,O,O-Trimethylthiophosphat zu O,O,S-Trimethylthiophosphat und dessen weitere Umwandlung in ein Produkt mit einem Gehalt von 66·9% Trimethylsulfonium-ionen zu erklären.

An Hand der Versuchsergebnisse bei der Umsetzung von Diphenyldisulfid mit Triäthylphosphit kann eine klare Entscheidung darüber, nach welchem Mechanismus der Thiophosphat-zerfall erfolgt, nicht getroffen werden. Um dennoch eindeutige Aussagen machen zu können, haben wir die Reaktion von Diphenyldisulfid mit Triäthylphosphit in Gegenwart von Methyl-*p*-tolyl-sulfid ablaufen lassen. Wenn hierbei Sulfonium-ionen intermediär überhaupt auftreten, so muss der Bildung von Äthyl-methyl-*p*-tolyl-sulfonium-O-äthyl-S-phenylthiophosphat (IX) zumindest die

^{7a} J. Michalski und J. Wiczorkowski, *Bull. acad. polon. Sci. Cl. III.* 4, 279 (1956); *Chem. Abstr.* 51, 4266 (1957);

^{7b} G. Schrader und W. Lorenz, *Dtsch. Bundes-Pat.* 926,488 (1955); *Chem. Abstr.* 50, 2653 (1956);

⁸ W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* 26, 1460 (1961).

⁹ J. Michalski, T. Modro und J. Wiczorkowski, *J. Chem. Soc.* 1665 (1960).

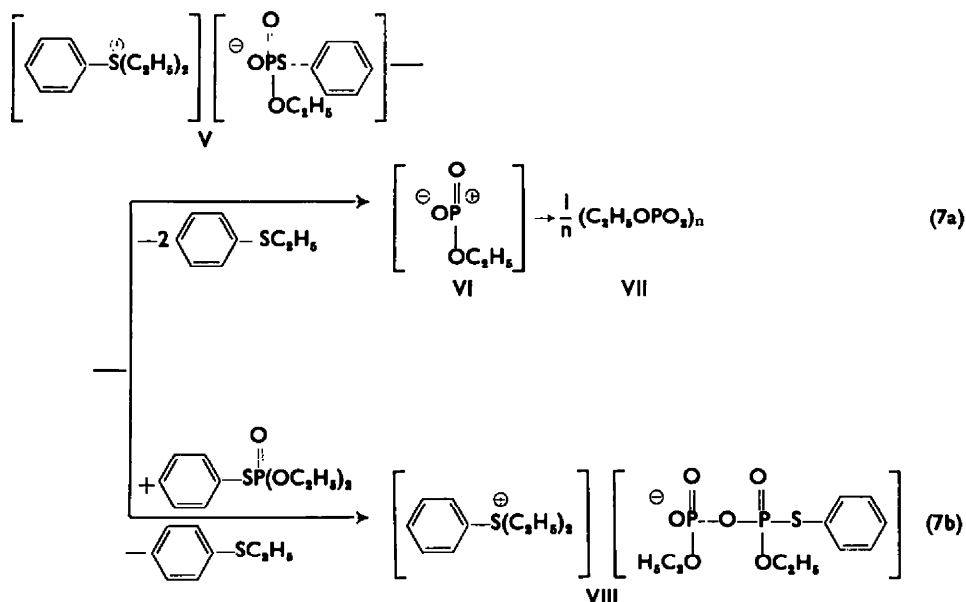
⁶ K. Pilgram und D. D. Phillips, *J. Org. Chem.* (in Vorber.)

^{7a} G. Hilgetag, G. Schramm und H. Teichmann, *J. prakt. Chem.* [4] 8, 73 (1959);

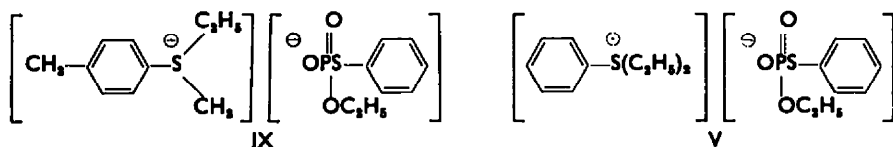
^{7b} G. Hilgetag und H. Teichmann, *Ibid.* [4] 8, 90 (1959).

⁸ J. Goerdeler, *Methoden der Organischen Chemie Houben-Weyl* Vol. 9; pp. 170–194, Thieme Verlag Stuttgart (1955).

⁹ T. R. Lewis und S. Archer, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2109 (1951).



gleiche Chance eingeräumt werden wie der von Diäthyl-phenyl-sulfonium-O-äthyl-S-phenyl-thiophosphat (V) aus Äthyl-phenyl-sulfid und O,O-Diäthyl-S-phenyl-thiophosphat; bekanntlich lassen sich Methyl-thioäther im allgemeinen leichter alkylieren als Äthyl-thioäther.¹⁰



Unter der Voraussetzung, dass eine direkte Alkyl-übertragung aus einem Sulfonium-ion auf den Schwefel im Anion des dazugehörigen Salzes (IX, V) erfolgt und letztlich somit den Zerfall von Thiophosphat bewirkt, sollte das resultierende Thioäthergemisch neben den vor der Zersetzung des Thiophosphates anwesenden Thioäthern (Äthyl-phenyl-sulfid und Methyl-*p*-tolyl-sulfid) auch durch Methylübertragung aus dem Kation von IX auf den Schwefel des Anions von IX gebildetes Methyl-phenyl-sulfid, sowie automatisch die gleiche Menge Äthyl-*p*-tolyl-sulfid, enthalten.

Wenn dagegen intermediäre Sulfoniumion-bildung ausschliesslich bewirkt, dass das Schwefelatom der Phenylmerkapto-Gruppe des dazugehörigen Thiophosphat-anions der Alkylierung durch neutrales Thiophosphat dadurch leichter zugänglich ist, dann sollten im Endprodukt ausschliesslich Äthyl-phenyl-sulfid und Methyl-*p*-tolyl-sulfid im molaren Verhältnis 2:1 vorliegen. Mit anderen Worten, das den Reaktanten beigegebene Methyl-*p*-tolyl-sulfid ginge unverändert aus der Reaktion hervor.

Die experimentellen Befunde (Abbildung 1) sprechen eindeutig für eine direkte Alkylübertragung aus intermediär gebildeten Sulfonium-ionen auf den Phenylmerkapto-schwefel von Thiophosphat-anionen. Die gleichzeitige Entstehung von

¹⁰ E. Biilmann und K. A. Jensen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5] 3, 2310 (1936).

Äthyl-*p*-tolyl-sulfid und Methyl-phenyl-sulfid lässt sich zwanglos als Methylübertragung aus dem Kation von IX auf den Schwefel der Phenylmerkaptogruppe des dazugehörigen Thiophosphat-anions erklären (Reaktionsweg A im Reaktionsschema). Aus der Endzusammensetzung des Thioäthergemisches (Abbildung 1) lässt sich weiterhin ablesen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Methylierung des Schwefels der Phenylmerkaptogruppe wesentlich leichter erfolgt als die Äthylübertragung ($A_1 > A_2 + B$).

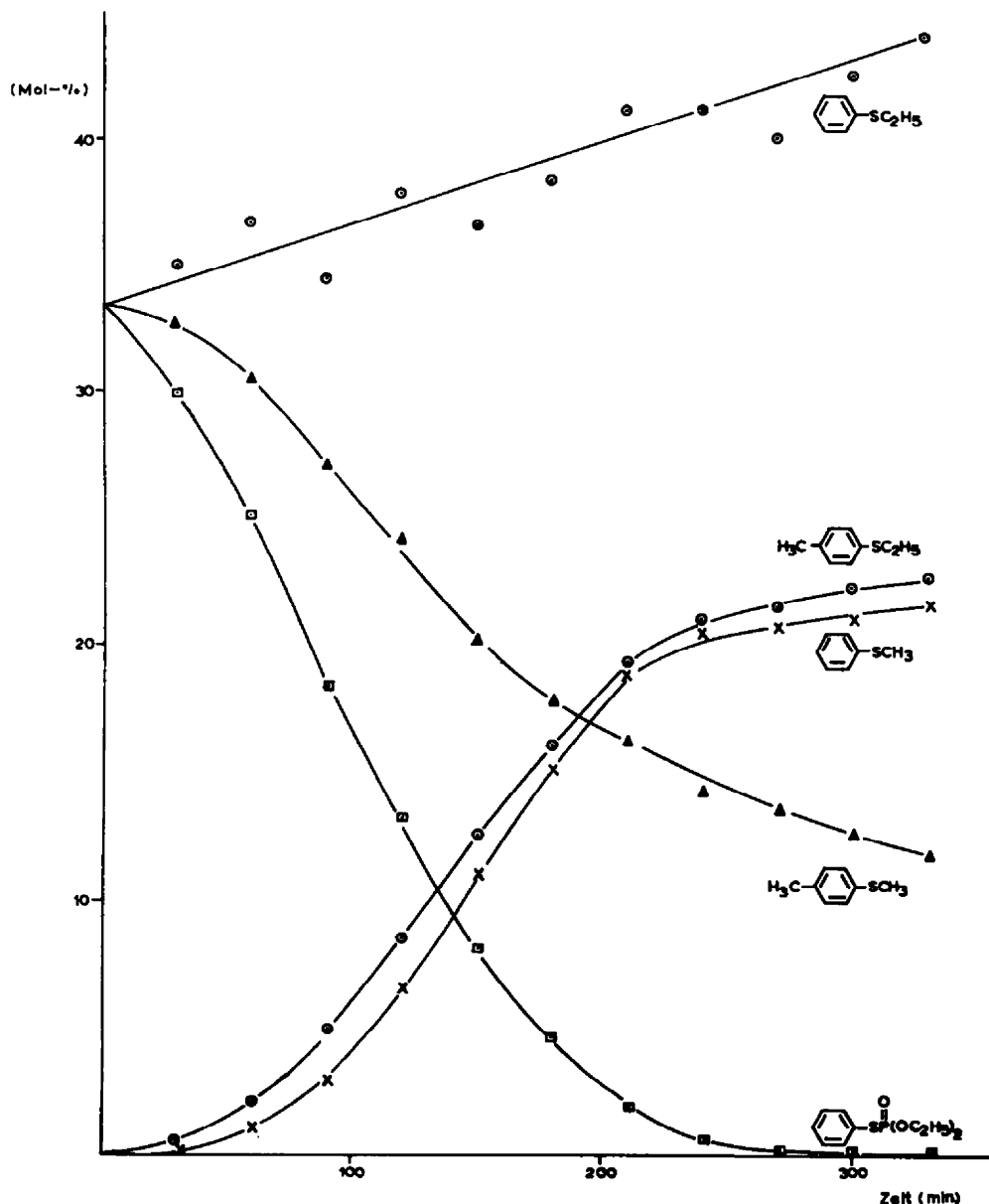


Abb. 1. Thermische Zersetzung von O,O-Diäthyl-S-phenylthiophosphat in Gegenwart von Äthyl-phenyl-sulfid und Methyl-*p*-tolyl-sulfid (molares Verhältnis 1:1:1) bei $170 \pm 0.05^\circ$.

Proben zeitlich bequem verfolgen. Nach zweistündigem Erhitzen auf 170° ist die Reaktion beendet, und das Ölbad wird entfernt. Nach dem Erkalten wird die im Kolben befindliche Flüssigkeit dekantiert. Die Ausbeute beträgt 44·6 g (90%), das Methyl-phenyl-sulfid weist einen Reinheitsgrad von 99% auf. Der im Reaktionskolben verbliebene glasige, farblose Rückstand, welcher leicht in Wasser löslich ist und darin eine stark saure Reaktion hervorruft, wird mit 30 ml 50-proz. Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 150° erwärmt. Nach dieser Zeit haben sich auf der Oberfläche weitere 5 g (10%) Thioäther als Öl abgeschieden. Die Abtrennung erfolgt entweder durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausschütteln mit Äther. Nach Vereinigen mit der Hauptmenge wird das schwach gelb gefärbte Rohprodukt destilliert. Sdp. 67–68°/8 mm Hg, n_D^{20} 1·5834, Ausb. 49·6 g (100%). (C_7H_8S (124·2), Ber: C 67·7, H 6·5, S 25·8, Gef: C 67·2, H 6·7, S 25·8%).

Methyl-*p*-tolyl-sulfid

p-Tolyldisulfid (49·2 g; 0·2 Mol) werden wie oben beschrieben mit Trimethylphosphit (24·8 g; 0·2 Mol) zur Reaktion gebracht und 2 Stdn. lang auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten und Aufarbeiten erhält man den Thioäther als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 81–82°/8 mm Hg, n_D^{20} 1·5698. Die Ausbeute beträgt 55·2 g (100%). ($C_8H_{10}S$ (138·2) Ber: S 23·15, Gef: S 23·2%).

Äthyl-phenyl-sulfid

Phenyldisulfid (43·6 g; 0·2 Mol) und Triäthylphosphit (33·2 g; 0·2 Mol) werden wie oben beschrieben zur Reaktion gebracht und nach 4-stdg. Erhitzen auf 170° aufgearbeitet. Die Rohausbeute beträgt 55·2 g (100%). Sdp. 103–104°/32 mm Hg, n_D^{20} 1·5651, Ausb. 53·5 g (97%). ($C_8H_{10}S$ (138·2) Ber: S 23·15, Gef: S 23·1%).

Äthyl-*p*-tolyl-sulfid

p-Tolyldisulfid (49·2 g; 0·2 Mol) werden wie oben beschrieben mit Triäthylphosphit (33·2 g; 0·2 Mol) behandelt und der Thioäther nach 6 Stdn. bei 170° isoliert. Sdp. 132°/10 mm Hg, n_D^{20} 1·5525, Ausb. 58·2 g (95·8%). ($C_9H_{12}S$ (152·2) Ber: S 21·1, Gef: S 21·6%).

Methyl-(4-chlor-2-nitrophenyl)-sulfid

(a) *In Brombenzol*. In einen mit Rückflusskühler, Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Rundkolben wird 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid (37·7 g; 0·1 Mol) eingewogen und mit 25 ml Brombenzol angepasst. Auf dem Ölbad wird auf 100° erwärmt und unter Rühren Trimethylphosphit (12·4 g; 0·1 Mol) innerhalb von 10 Minuten zutropfen gelassen, wobei die Temperatur 140° nicht übersteigt. Darauf erhöht man die Temperatur auf 180°. Nach 1 Stde. lässt man erkalten, fügt 50 ml einer 50-proz. Bromwasserstoffsäure hinzu und erwärmt nochmals 15 Minuten bis zum Sieden. Danach giesst man das Reaktionsprodukt in 1 l. Wasser, filtriert und kristallisiert den Filtrerrückstand aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle um. Aus der Brombenzollösung lässt sich in geringer Menge ebenfalls noch Thioäther gewinnen. Ausb. 28·9 g (71·4%), gelbe Kristallnadeln, Schmp. 130°. ($C_7H_6ClNO_2S$ (203·6) Ber: N 6·9, S 15·7, Gef: N 6·8, S 15·8%).

(b) *In Dimethylsulfid*. 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid (18·8 g; 0·05 Mol) werden in 20 ml Dimethylsulfid aufgeschlämmt. In der Siedehitze (50–55°) lässt man Trimethylphosphit (6·2 g; 0·05 Mol) allmählich zutropfen, wobei das Disulfid unter Reaktion in Lösung geht. Anschliessend destilliert man den grössten Teil des Dimethylsulfids ab, gibt 1 g Trimethylphosphit hinzu und erhitzt 11 Stdn. auf 150°. Das Reaktionsprodukt wird aus Methanol umkristallisiert und liefert den Thioäther in Form gelber Kristalle. Schmp. 130–131°, Ausb. 14·3 g. Durch Einengen der Mutterlauge werden weitere 3·6 g Thioäther gewonnen, so dass sich die Ausbeute auf 17·9 g (88·2%) erhöht. Der Thioäther erweist sich auf dem Dünnschichtchromatogramm als rein. Bei vier weiteren Ansätzen mit kürzerer Reaktionszeit (3–6 Stdn.) variierte die Ausbeute an Thioäther zwischen 76–86%. ($C_7H_6ClNO_2S$ (203·6) Ber: N 6·9, S 15·7, Gef: N 6·8, S 15·8%).

Reaktion von Diphenyldisulfid mit Triäthylphosphit in Gegenwart von Methyl-*p*-tolyl-sulfid

In einen mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Thermometer versehenen Rundkolben werden Diphenyldisulfid (43·6 g; 0·2 Mol), Triäthylphosphit (33·2 g; 0·2 Mol) und Methyl-*p*-tolyl-sulfid (27·6 g; 0·2 Mol) eingewogen. Beim allmählichen Erwärmen im Ölbad erfolgt zwischen 60 und 100°

Auflösung des Disulfids und bei 110° setzt die exothermische Reaktion ein, wobei Temperaturanstieg bis auf 145° erfolgt. Während dieser Periode wird der Kolben aus dem Ölbad entfernt. Nach Abklingen der Reaktion erhitzt man schnell auf $170 \pm 0.05^\circ$, wobei die Temperatur mittels eines Thermostats geregelt wird. In gewissen Zeitabständen werden mittels einer Injektionsspritze Proben entnommen und gaschromatographisch auf ihren Gehalt an Thioäther und Thiophosphat analysiert. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 1 graphisch dargestellt. Nach 2-stdg. Erhitzungsdauer beginnt sich die Reaktionslösung durch Abscheiden von polymerem Äthyl-meta- oder polyphosphat zu trüben. Nach 320 Min. bei 170° ist die Reaktion zu Ende, d.h. alles Thiophosphat ist thermisch zerlegt worden. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird in Äther aufgenommen und der glasige Rückstand einmal mit Äther extrahiert. Nach Entfernen des Äthers erhält man das Thioäthergemisch in einer Ausbeute von 77.7 g (93.8%) als hellgelb gefärbte Flüssigkeit. Durch kurzzeitiges Erwärmen der wässrigen Lösung des glasigen Rückstandes werden noch 2.9 g Thioäther erhalten, so dass sich die Gesamtausbeute auf 80.6 g (97.7%) erhöht. Der Brechungsindex des Gemisches bei 20° ist 1.5577. Die Zusammensetzung des Thioäthergemisches wurde gaschromatographisch ermittelt und betrug

44.3 (Mol. %) Äthyl-phenyl-sulfid,
22.5 (Mol. %) Äthyl-*p*-tolyl-sulfid,
21.5 (Mol. %) Methyl-phenyl-sulfid,
11.8 (Mol. %) Methyl-*p*-tolyl-sulfid.

Die Autoren danken Herrn F. görgen für seine sorgfältige und gewissenhafte Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.