



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **231 075 A1**

4(51) C 07 F 9/201

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 265 404 5

(22) 19.07.84

(44) 18.12.85

(71) Humboldt-Universität zu Berlin, 1080 Berlin, Unter den Linden 6, PSF 1297, DD

(72) Kant, Michael, Dipl.-Chem.; Riesel, Lothar, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Oertel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Triestern der trithiophosphorigen Säure

(57) Triester der trithiophosphorigen Säure werden unter anderem als Ausgangsstoffe für die Synthese verschiedener Thiophosphorigsäure- und Thiophosphorsäureester sowie als Defoliantien, Antioxydantien und Additive für Mineralöle eingesetzt. Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Direktsynthese der Triester der trithiophosphorigen Säure aus elementarem Phosphor, P_4 , zu finden, das ohne Verwendung von Metallthiolaten zu hohen Produktausbeuten führt. Es wurde gefunden, daß dieses durch Umsetzung von elementarem Phosphor mit einem Polyhalogenkohlenwasserstoff und einem aliphatischen oder aromatischen Thiol in Gegenwart von Ammoniak oder einer organischen Base gegebenenfalls in einem polaren aprotischen Lösungsmittel in nur einem Verfahrensschritt gelingt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Triestern der trithiophosphorigen Säure der allgemeinen Formel $P(SR)_3$, in der R für einen aliphatischen Rest oder für einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest steht, ausgehend von elementarem Phosphor (P_4), einem Polyhalogenkohlenwasserstoff und einem Thiol, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Phosphor mit dem Polyhalogenkohlenwasserstoff und einem aliphatischen Thiol oder einem unsubstituierten oder substituierten aromatischen Thiol der allgemeinen Formel RSH mit der für R erklärten Bedeutung in einem mindestens der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung entsprechenden molaren Verhältnis gegebenenfalls in einem polaren aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart von Ammoniak oder einer organischen Base, die mindestens in der stöchiometrisch erforderlichen Menge anwesend ist, bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $150^\circ C$ umgesetzt und das Reaktionsgemisch in an sich bekannter Weise aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polyhalogenkohlenwasserstoff vorzugsweise Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Thiol ein aliphatisches, unverzweigtes oder verzweigtes Thiol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder als aromatisches Thiol vorzugsweise Thiophenol oder ein substituiertes Thiophenol eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Base vorzugsweise ein Trialkylamin, beispielsweise Triethylamin, oder ein sterisch anspruchsvolles Mono- oder Dialkylamin eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Arbeiten mit einem Lösungsmittel bevorzugt ein polares aprotisches Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylformamid oder Acetonitril eingesetzt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß bevorzugt bei $50^\circ C$ bis $70^\circ C$ gearbeitet wird.

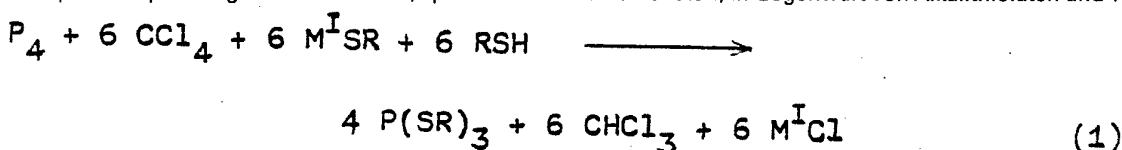
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triestern der trithiophosphorigen Säure aus elementarem Phosphor. Solche Ester sind vielseitig einsetzbare Produkte. Sie werden unter anderem als Ausgangsstoffe für die Synthese verschiedenster Thiophosphorsäure- und Thiophosphorsäureester sowie als Defolianten, Antioxydantien und Additive für spezielle Mineralöle eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Hauptverfahren zur Herstellung von Triestern der trithiophosphorigen Säure beruhen auf der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit entsprechenden Mercaptanen (Thiolen) in Abwesenheit oder besser in Gegenwart von Chlorwasserstoff-Akzeptoren wie Pyridin oder tertiärem Amin. Weiterhin sind sie aus Triamiden der phosphorigen Säure mit Mercaptanen und durch Umesterung von Triphenylphosphit erhältlich (Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“ Bd. XII/2). Der entscheidende Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß entweder unmittelbar Verbindungen mit P-Cl-Bindungen eingesetzt oder zur Darstellung der Ausgangsverbindungen benötigt werden. Damit sind diese Synthesen einerseits mit den Kosten des meist elektrochemisch erzeugten elementaren Chlors, das für die Herstellung der Chloride benötigt wird, belastet und andererseits mit den zur Bindung des freigesetzten Chlorwasserstoffs verbundenen zusätzlichen Kosten. Außerdem sind Anlagen und Apparaturen starken Korrosionsbelastungen ausgesetzt.

Diese prinzipiellen Nachteile konnten durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Direktsynthese von Alkylestern der trithiophosphorigen Säure aus elementarem Phosphor überwunden werden. Die von C. BROWN, R. F. HUDSON, G. A. WARTEW u. H. COATES (Phosphorus Chemistry, Proceedings of the 1981 International Conference in Durham, U.S.A.; ACS Symposium Series 171 (1981) 231; J. Chem. Soc. Perk. I., 1979, 1979) beschriebene Synthese beruht auf der Oxydation von elementarem Phosphor mit perhalogenierten Alkanen, speziell Tetrachlorkohlenstoff, in Gegenwart von Alkalithiolaten und Thiolen (Gl. (1)).



Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß wasserfreie Alkalithiolate (je Mol Ester mehr als 1,5 Mol) benötigt werden, deren Herstellung den Einsatz von Alkalimetall erfordert (Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“ Bd. IX). Mit Thiophenolaten soll Reaktion (1) nicht möglich sein.

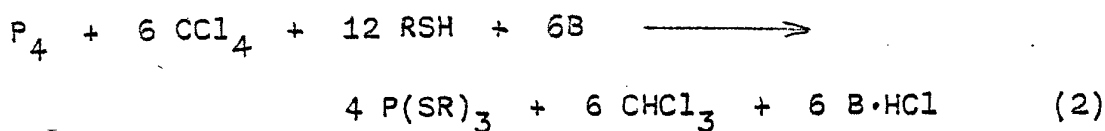
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Triester der trithiophosphorigen Säure ohne Verwendung eines Metallthiolates in einem Reaktionsschritt in hoher Ausbeute zu gewinnen und dafür eine neue, ökonomisch vorteilhafte Lösung zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Erarbeitung eines Verfahrens zur Herstellung von Triestern der trithiophosphorigen Säure, das von elementarem Phosphor, einem Polyhalogenkohlenwasserstoff und einem Thiol ausgeht und in nur einem Verfahrensschritt die Triester in guter Ausbeute liefert.

Es wurde gefunden, daß Triester der trithiophosphorigen Säure der allgemeinen Formel $P(SR)_3$, in der R für einen aliphatischen Rest oder für einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest steht, direkt aus elementarem Phosphor (P_4) durch Umsetzung mit einem Polyhalogenkohlenwasserstoff und einem aliphatischen, unsubstituierten oder substituierten aromatischen Thiol der allgemeinen Formel RSH mit der für R erklärten Bedeutung gegebenenfalls in einem polaren aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart von Ammoniak oder einer organischen Base (B) bei Temperaturen zwischen 0 und $150^\circ C$ in guter Ausbeute erhältlich sind. Als Polyhalogenkohlenwasserstoff wird vorzugsweise Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Bildungsreaktion kann mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden (Gl. (2)).



Zur Synthese der Trithiophosphorigsäuretriester werden beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff und ein Thiol entsprechend dem in der Reaktionsgleichung angegebenen stöchiometrischen Verhältnis zum elementaren Phosphor eingesetzt, wobei sich ein geringer Überschuß (bis zu etwa 10%) als günstig erweist, während von einer organischen Base ein deutlicher Überschuß, mindestens jedoch die stöchiometrische Menge, angewandt wird.

Vom gebildeten Hydrochlorid der organischen Base wird abfiltriert. Aus diesem kann die freie Base auf einfache Weise zurückgewonnen werden. Die Aufarbeitung der flüssigen Reaktionsgemische erfolgt destillativ.

Als organische Base ist besonders gut ein Trialkylamin, wie zum Beispiel Trimethyl- oder Triethylamin, oder ein sterisch anspruchsvolles protonenhaltiges Amin wie zum Beispiel t-Butylamin oder Dicyclohexylamin, geeignet. Bei Verwendung sterisch wenig anspruchsvoller Alkylamine oder Ammoniak treten dagegen Nebenreaktionen unter Knüpfung von P-N-Bindungen auf.

Als Thiol kann ein aliphatisches oder unsubstituiertes oder substituiertes aromatisches Thiol eingesetzt werden. Die Reaktion kann ohne Verwendung eines Lösungsmittels oder in Anwesenheit eines solchen durchgeführt werden. Als Lösungsmittel sind polare aprotische wie zum Beispiel Dimethylformamid oder Acetonitril besonders geeignet. Die Umsetzung erfolgt bevorzugt zwischen 50°C und 70°C.

Der erfindungsgemäße Einsatz von Ammoniak oder einer organischen Base bewirkt, daß die Synthese der Trithiophosphorigsäureester auch ohne Verwendung von Alkalithiolaten möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende entscheidende Vorteile auf:

1. Es gestattet sowohl die Herstellung von Trialkyl- als auch von Triarylestern der trithiophosphorigen Säure in nur einem Verfahrensschritt direkt aus elementarem Phosphor ohne Einsatz von Metallthiolaten.
2. Die als Chlorwasserstoffakzeptor verbrauchte Base kann auf einfache Weise zurückgewonnen und wieder verwendet werden.
3. Darüber hinaus bleiben alle Vorteile des bekannten Verfahrens der Direktsynthese von Estern der Trithiophosphorigsäure unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Oxydationsmittel erhalten.

Ausführungsbeispiele

1. Darstellung von Trithiophosphorigsäuretriethylester

0,1 mol farbloser Phosphor (3,1 g) werden in eine Lösung von 0,32 mol Ethanthiol, 0,16 mol Tetrachlorkohlenstoff und 0,3 mol Triethylamin in 1 mol Dimethylformamid gegeben. Unter starkem Rühren wird bei Abwesenheit von Luft auf 50°C erwärmt bis aller Phosphor umgesetzt ist (etwa 5 Minuten). Nach dem Abkühlen wird vom Triethylammoniumchlorid, Et_3NHCl , abfiltriert. Das Filtrat wird durch Vakuumdestillation in seine Bestandteile (Chloroform, Triethylamin, Trithiophosphorigsäuretriethylester und Dimethylformamid) getrennt. Die Ausbeute an Trithiophosphorigsäuretriethylester, $P(SEt)_3$, beträgt über 90% (bezogen auf den eingesetzten Phosphor).

2. Darstellung von Trithiophosphorigsäuretributylester

Analog Beispiel 1, anstelle von Ethanthiol wird n-Butanthiol verwendet. Bei 50°C ist eine etwa zwanzigminütige Reaktionszeit erforderlich. Die Ausbeute beträgt über 90%.

3. Darstellung von Trithiophosphorigsäuretriphenylester

Analog Beispiel 1, anstelle von Ethanthiol wird Thiophenol eingesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 50°C wird bis zur vollständigen Phosphorumsetzung eine Reaktionszeit von ca. 30 Minuten benötigt. Die Ausbeute an $P(SPh)_3$ beträgt mindestens 80%. Ohne Lösungsmittel werden vergleichbare Ausbeuten erhalten.

4. Darstellung von $P(SPh)_3$ mit NH_3 als Base

0,1 mol farbloser Phosphor (3,1 g) werden in eine Lösung von 0,45 mol Thiophenol und 0,16 mol Tetrachlorkohlenstoff in 1 mol Dimethylformamid gegeben. Unter starkem Rühren wird bei Luftausschluß auf 50°C erwärmt und dann so langsam gasförmiges Ammoniak eingeleitet, daß stets ein geringer Überschuß an freiem Thiophenol in der Lösung gewährleistet ist. Die Reaktion ist nach etwa 2 Stunden beendet. Die Ausbeute beträgt über 60%.