

Über 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-2-sulfide*

Von

A. Ecker, I. Boie und Ulrich Schmidt**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. August 1972)

3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-2-sulfides

Addition of dithiophosphonic acid anhydrides (**1**) to 1,3-dienes affords 3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-2-sulfides (**2**). The course of this addition reaction in the case of unsymmetrical 1,3-dienes appears to be consistent with a mechanism involving the "most stable biradical" intermediate. Metallation of the resulting 3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-2-sulfides leads to ring opening forming salts of the diene-dithiophosphinic acid (**3**) which are converted via alkylation to the esters of the corresponding dithiophosphinic acid (**4**).

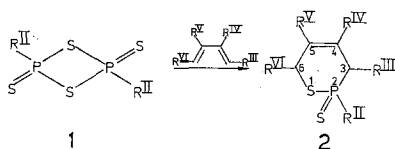
Dithiophosphonsäureanhydride (**1**) addieren sich an 1,3-Diene zu 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-sulfiden (**2**). Bei der Umsetzung mit unsymmetrischen 1,3-Dienen entspricht die Additionsrichtung einem Ablauf über das „stabilste Diradikal“. Metallierung der 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-sulfide führte unter Ringöffnung zu Salzen der Dien-dithiophosphinsäure (**3**), die mit Alkylierungsmitteln in die entsprechenden Dithiophosphinsäureester (**4**) übergeführt werden können.

Von den Dithiophosphonsäureanhydriden (**1**) waren bisher nur Reaktionen mit protonenhaltigen Reagentien¹ sowie einzelne Additionen vermutlich ionischen Typs — wie Reaktionen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen² und Cyanamiden³ — bekannt. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Phosphinidene ($R-P$)⁴ fanden wir⁵ leicht ablaufende Additionen der Dithiophosphonsäureanhydride an 1,3-Diene zu 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorinsulfiden (**2a—2g**). Wir haben nun die Grenze dieser Cycloaddition abgesteckt, ihre Richtung

* Herrn Professor Dr. *Erich Ziegler* mit herzlichen Grüßen zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Korrespondenz an Ulrich Schmidt.

bestimmt, die Struktur der Addukte geklärt und ihre Reaktionen untersucht. Darüber soll im folgenden berichtet werden.



Cycloaddition der Dithiophosphonsäureanhydride an 1,3-Diene

Dithiophosphonsäureanhydride sind in Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich. Ihre Cycloaddition an das Dien läßt sich daher gut an Hand der Auflösung des Dithiophosphonsäureanhydrids in überschüssigem Dien verfolgen. Unsubstituiertes Butadien, in dem bei Zimmertemperatur die transoide Konformation überwiegt, reagiert erst bei höherer Temperatur, Methyl- und Dimethylbutadien addieren häufig schon bei Raumtemperatur; bei 1-substituierten Butadienen aber nur die *trans*-Isomeren, weil diese in der *s-cis*-Konformation vorliegen. *Cis*-1,3-Pentadien addiert sich nur unter solchen Bedingungen an Dithiophosphonsäureanhydride, unter denen seine Isomerisierung zur *trans*-Verbindung möglich ist. 2,3-Dimethylbutadien erweist sich als sehr aktiv, weil die beiden Methylgruppen sowohl die Reaktivität des Diens stark erhöhen, als auch durch ihre geringe Raumerfüllung die Einnahme der *cis*oiden Konformation noch gestatten. Obwohl sich Cyclopentadien mit Dithiophosphonsäureanhydriden umsetzt, läßt sich kein Produkt isolieren, weil das Cycloaddukt bei der Reaktionstemperatur von 100 °C thermolabil sein dürfte⁶. Ohne allzu große Substituenten am Dithiophosphonsäureanhydrid und am Dien lassen sich die Cycloaddukte im Hochvakuum destillieren. Bei Temperaturen oberhalb 150° wird die Retrodienreaktion spürbar, und es findet eine merkliche Rückspaltung statt. Die Struktur der Addukte läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus den NMR-Spektren ableiten (s. unten). Anzeichen für die Bildung von Reaktionsprodukten aus einer 1,2-Addition an Diene finden wir nicht. Eine Übersicht über die hergestellten Dihydrothiophosphorinsulfide gibt Tab. 1.

Die cyclische Struktur der Dithiophosphonsäureanhydride ist durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen⁷. Wir nehmen an, daß die Reaktion mit der Addition der P=S-Bindung an das Dien beginnt. Für den Ablauf der Cycloaddition sind drei Mechanismen vorstellbar: Synchrone Addition und zweistufiger Ablauf über eine zwitterionische Zwischenstufe oder über ein Diradikal. Auf den letztgenannten Weg weist die Struktur der Cycloaddukte mit unsymmetrischen Dienen hin, obgleich

ein synchroner Ablauf dadurch nicht auszuschließen ist. Die aus Isopren und aus 1,3-Pentadien in kinetisch kontrollierter Reaktion gebildeten Produkte entsprechen nämlich dem Ablauf der Reaktion über „das stabilste Diradikal“:

Nimmt man an — und alles spricht dafür —, daß ein vierbindiges Phosphorradikal (ein Phosphoranylradikal)⁸ stabiler ist als ein ein-

Tabelle 1. 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorin-2-sulfide (2) aus Dienen und Dithiophosphonsäureanhydriden

Nr.	Summen- formel	R ^{IIa}	R ^{III}	R ^{IV}	R ^V	R ^{VI}	Sdp. °C/Torr.	Schmp. °C	Ausb. %
2 a	C ₆ H ₁₁ PS ₂ ^b	Äthyl	H	H	H	H	114/0,05	46	74
2 b	C ₇ H ₁₃ PS ₂	Isopropyl	H	H	H	H	101/0,01		86
2 c	C ₈ H ₁₅ PS ₂	Isobutyl	H	H	H	H	144/0,9		97
2 d	C ₁₀ H ₁₇ PS ₂	Cyclohexyl	H	H	H	H	152/0,01	51	75
2 e	C ₁₂ H ₂₁ PS ₂	Cyclooctyl	H	H	H	H		61	76
2 f	C ₁₀ H ₁₁ PS ₂	Phenyl	H	H	H	H		70	65
2 g	C ₈ H ₁₀ PS ₃	Thienyl	H	H	H	H	160/0,001		70
2 h	C ₆ H ₁₁ PS ₂	Methyl	H	H	CH ₃	H	107/0,01	60	76
2 i	C ₁₁ H ₁₃ PS ₂	Phenyl	H	H	CH ₃	H		33	88
2 j	C ₉ H ₁₁ PS ₃	Thienyl	H	H	CH ₃	H		39	81
2 k	C ₇ H ₁₃ PS ₂	Methyl	H	CH ₃	CH ₃	H	101/0,01		86
2 l	C ₁₀ H ₁₉ PS ₂	Isobutyl	H	CH ₃	CH ₃	H	144/0,4		53
2 m	C ₁₂ H ₁₅ PS ₂	Phenyl	H	CH ₃	CH ₃	H		62	90
2 n	C ₁₀ H ₁₃ PS ₃	Thienyl	H	CH ₃	CH ₃	H		85	82
2 o	C ₆ H ₁₁ PS ₂	Methyl	CH ₃	H	H	H		65	93
2 p*	—	Methyl	H	H	H	CH ₃			
2 q	—	Methyl	CH ₃	H	H	CH ₃	85/0,001		66

^a Zur Stellung der Substituenten R vergleiche Formel 2.

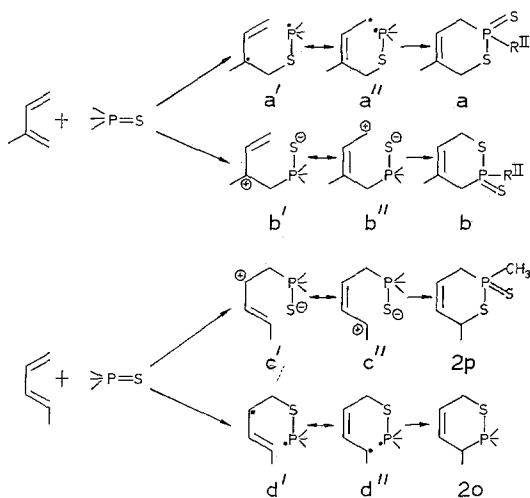
^b Ber. C 40,43, H 6,22, S 35,98. Gef. C 40,57, H 6,13, S 36,10. Auch von den Verbindungen 2 b bis 2 o liegen CH- und S-Bestimmungen vor, welche die angegebenen Bruttoformeln beweisen.

* Nur in Mischung mit 2 o spektroskopisch nachgewiesen.

bindiges Schwefelradikal (ein Thiyldradikal)⁹, so muß die Addition an Isopren über das tertiäre Allylradikal $a' \leftrightarrow a''$ ablaufen zu a, was der Struktur der Reaktionsprodukte aus Methyl-, Phenyl- und Thienyldithiophosphonsäureanhydrid und Isopren auch entspricht (2h, 2i, 2j). Die stabilste zwitterionische Zwischenstufe ist dagegen $b' \leftrightarrow b''$ (tertiäres Carbonium-mercaptid) und würde zum Isomeren b führen.

Bei der Cycloaddition an 1,3-Pentadien über ein Zwitterion sollte sich ein Produkt der Struktur 2 p bilden. 2 p ist nun sogar das thermo-

dynamisch stabilste Addukt (vgl. unten). In kinetisch kontrollierter Reaktion bei Raumtemperatur bildet sich aus Methylthiophosphorsäureanhydrid und *trans*-Pentadien jedoch **2 o**, ein Resultat, das sehr deutlich den Ablauf über die ionische Zwischenstufe $c' \leftrightarrow c''$ unwahrscheinlich macht. Auch hier ist der Ablauf über das stabilste Diradikal $d' \leftrightarrow d''$ deutlich, denn die terminale Doppelbindung muß das Radikal schneller addieren¹⁰. In der diradikalischen Zwischenstufe $d' \leftrightarrow d''$ ist offenbar eine Inversion am P und C-3 nicht möglich. Man erhält nämlich ein einheitliches Addukt, das sich erst oberhalb Raumtemperatur unter Inversion am Phosphor oder C-3 isomerisiert. Die räumliche Struktur der beiden Isomeren konnten wir nicht aufklären. Sie unterscheiden sich lediglich durch die räumliche Anordnung der Methylgruppen am Phosphor oder C-3. Erst bei 150 °C, wo die Rückspaltung des Dienadduktes merkbar wird, bildet sich das thermodynamisch stabilere Addukt **2 p** mit der Methylgruppe in 6-Stellung.



Die Struktur der Cycloaddukte

Die Struktur der Butadien-Addukte läßt sich aus den H^1 -NMR-Spektren ableiten, obwohl die Identifizierung durch Allyl- und Homallylkopplung, durch Kopplung mit dem Phosphor und durch das Auftreten von magnetischer Nichtäquivalenz (*MNÄ*) erschwert wird. *MNÄ* der Protonen von Alkylsubstituenten am Phosphor tritt bei **2 a** und bei **2 b** auf; NMR-Spektren von **2 b** bei verschiedenen Temperaturen (bis 200°) lassen keine Änderung der zusätzlichen Aufspaltung erkennen: So erscheinen die Signale für die Methylprotonen der Isopropylgruppe in **2 b**, die neben der P—H-Kopplung (10 Hz) eine H—H-

Kopplung von 6,8 Hz aufweisen, in einem Abstand von 2,5 Hz zweimal. Die Natur als 1,4-Addukte läßt sich auf Grund der chemischen Verschiebung der Protonen im NMR-Spektrum und aus dem Verhältnis der CH_2 -Protonen zu den olefinischen Protonen (4 : 2) nachweisen. Einen zusätzlichen Beweis liefert das IR-Spektrum, in dem bei 1670 cm^{-1} eine Absorptionsbande der Doppelbindung im Cyclohexenring auftritt, aber keine Schwingungsfrequenz um 1640 cm^{-1} für eine Vinylgruppe ersichtlich ist¹¹. Die Methylenprotonen der $\text{P}-\text{CH}_2$ - und $\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppen haben in den Cycloaddukten eine hinreichend verschiedene Verschiebung, so daß sie in den NMR-Spektren deutlich getrennt aufscheinen. Die Signale der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Protonen sind nach höherem Feld als die der $\text{P}-\text{CH}_2$ -Protonen verschoben und durch den Phosphor ebenso wie die $\text{P}-\text{CH}_2$ -Protonen dublettiert ($I = 10\text{--}14\text{ Hz}$). In den Addukten **2 f** und **2 g** überlagern sich die chemischen Verschiebungen der $\text{P}-\text{CH}_2$ - und $\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppen, so daß eine Auflösung der Spektren nicht möglich war.

Die NMR-Spektren der 2,3-Dimethylbutadien-Addukte sind wesentlich einfacher, da olefinische Protonen nicht vorkommen und Kopplungen mit diesen daher nicht stattfinden können. Die Methylen-Wasserstoffe in 3-Stellung sind nichtäquivalent und spalten nach einem *ABX*-System auf. Sie koppeln mit etwa 14 Hz und werden durch den Phosphor weiter aufgespalten ($I_{\text{HP}} = 16\text{--}21\text{ Hz}$). Die Protonen in 6-Stellung werden vom Phosphor dublettiert, obwohl die Kopplung über ein Schwefelatom erfolgt. Zusätzlich tritt Homoalkylkopplung auf, die sich in einer Verbreiterung der Signale äußert. Die Protonen der Methylgruppe in 4- und 5-Stellung weisen bei den Verbindungen, in denen der Phosphor einen Benzol- oder Thiophenring trägt, eine unterschiedliche chemische Verschiebung auf. Die γ -Protonen der Methylgruppe in 4-Stellung werden durch den Phosphorkern zu einem Dublett aufgespalten. In den Spektren der 2-Methyl- und der 2-Isobutylverbindungen findet man dagegen nur ein einziges Signal für die beiden Methylgruppen. Abb. 1 zeigt das charakteristische Spektrum der 2-Thienylverbindung.

Bei den Isoprenaddukten **2 i**, **2 j** läßt sich eine Aufspaltung der Methylprotonen wie bei den Dimethylbutadien-Addukten **2 m** und **2 n**, in denen die CH_3 -Gruppe in 4-Stellung mit 6 Hz dublettiert ist, nicht beobachten. Aus dem Fehlen der γ -Kopplung muß man schließen, daß die Methylgruppe in 5-Stellung steht. Während die Methylenprotonen der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppe in **2 h** und **2 j** durch den Phosphor zu verbreiterten Dubletts gespalten werden, bilden die $\text{P}-\text{CH}_2$ -Protonen, die bei niederem Feld liegen und im Gegensatz zu den Addukten **2 k** und **2 n** äquivalent sind, Multiplette. Aus dem Intensitätsverhältnis 3 : 2 : 2 : 1 und der chemischen Verschiebung läßt sich das Signal bei $\tau \sim 4,1$, das ebenfalls als Multiplett vorliegt, dem olefinischen Proton zuordnen.

Die Reaktion von Methylthiophosphonsäureanhydrid mit *trans*-Pentadien führt bei Zimmertemperatur zu einem Addukt **A**, das mit einem Isomeren **B** verunreinigt ist. Die Struktur des reinen Isomeren **A** ergibt sich aus seinem NMR-Spektrum. Da die chemische Verschiebung der S—CH₂-Gruppe bei höherem Feld als die der P—CH₂-Gruppe liegt und das Intensitätsverhältnis S—CH₂ : P—CH-Protonen 2 : 1 beträgt,

2-Thienyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid

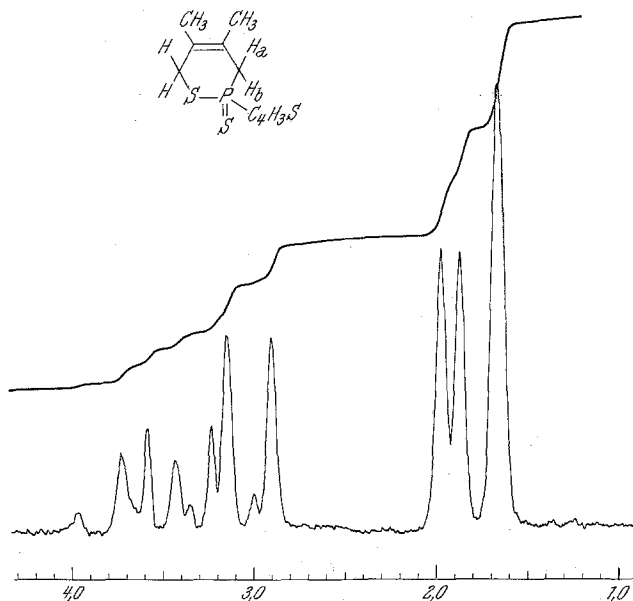
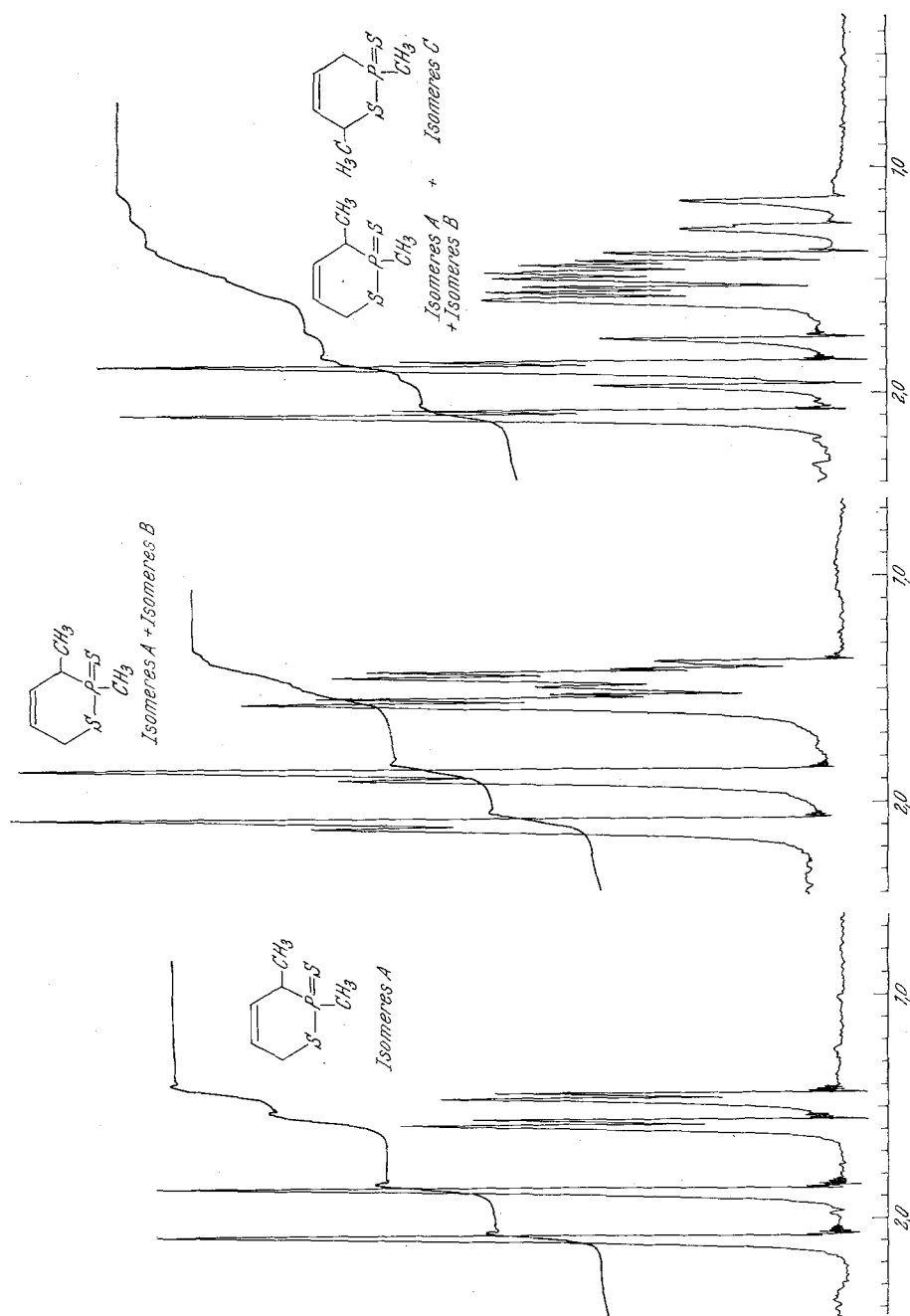


Abb. 1. H¹-NMR-Spektrum von 2-Thienyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid

muß sich die CH₃-Gruppe am C-3 (dem Phosphor benachbart) befinden. Die Protonen der CH₃-Gruppe am C-3 erfahren neben einer H-Kopplung von 7 Hz noch eine P-Kopplung von 1,6 Hz, die durch heteronucleare Entkopplung bewiesen wurde¹². Die Signale der Methylgruppe am Phosphor sind gegenüber den Signalen der Methylgruppe am C-3 nach niederem Feld verschoben. Das NMR-Spektrum des Isomeren **B** unterscheidet sich von dem Spektrum des Isomeren **A** nur wenig in der Lage der Signale der Methylgruppen am C-3 und am Phosphor. Die Signale der CH₃-Gruppe am Phosphor sind nach höherem und die der Methylgruppe am C-3 nach tieferem Feld verschoben. Die Kopplung der CH₃-Protonen am C-3 mit dem Phosphor ist im Isomeren **B** größer als im Isomeren **A** (2Hz gegen 1,6 Hz). Beim Isomeren **C** muß die Methylgruppe dagegen

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der Methylthiophosphorsäureanhydrid—Pentadien-Addukte

am C-6 stehen. Das folgt auf Grund des Intensitätsverhältnisses der Signale der Protonen von C-3 und C-6, die zu den Intensitäten der entsprechenden Signale des Isomerengemisches **A** + **B** reziprok sind, und der unterschiedlichen chemischen Verschiebung. Da die Methylgruppe vom Phosphor weiter entfernt ist, wird hier keine P-Kopplung beobachtet. Sowohl die Signale der Methylgruppe am Phosphor wie auch die der Methylgruppe am C-6 sind nach höherem Feld verschoben (Abb. 2).

Tabelle 2. NMR-Spektren^a einiger 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-dithiophosphinsäureester

Nr.	R ^{II}	R ^b	H _a	H _b	CH _{3c}	CH _{3d}	H _e	R
3 ma	<i>Ph</i>	CH ₃	5,30	5,00	8,43	8,03	4,05 d(24Hz)	7,92 d(13Hz)
3 mb	<i>Ph</i>	2,4- <i>DNP</i>	5,20	4,95	8,40	7,91	3,90 d(26Hz)	1,2—1,8 m
3 mc	<i>Ph</i>	C ₂ H ₅	5,31 (sext)	5,00 (quint)	8,48	8,02	4,08 d(24Hz)	8,88 7,5 tr. (7 Hz) m
3 la	Isobutyl	CH ₃	5,08	5,00	8,10	8,02	4,40 d(23Hz)	7,78 d(13Hz)
3 lb	Isobutyl	2,4- <i>DNP</i>	5,10	5,08	8,11	7,96	4,33 d(25Hz)	1,2—2,0 m
3 na	Thienyl	2,4- <i>DNP</i>	5,10	4,88	8,23	7,94	3,99 d(28Hz)	1,3—1,8 m
3 nb	Thienyl	<i>p-NB</i>	5,20	4,97	8,37	8,06	4,14 d(27Hz)	4,1 d(15Hz) 7,34 und 7,96 d(9Hz)

^a τ -Werte für R und Feinaufspaltungen von etwa 1 Hz sind in der Tabelle nicht enthalten.

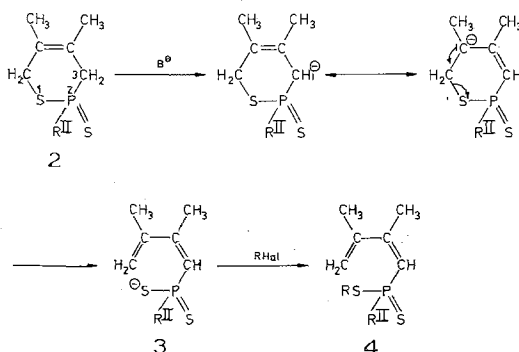
^b 2,4-*DNP* = 2,4-Dinitrophenyl, *p-NB* = *p*-Nitrobenzyl, **3 na**, **3 mb** und **3 lb** in CDCl₃ und mit TMS als innerem Standard aufgenommen, **3 ma**, **3 mc**, **3 la** und **3 nb** in CCl₄.

Ringaufspaltung der 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorinsulfide zu Dien-dithiophosphinsäuren

In der Absicht, Kondensationsreaktionen an C-3 durchzuführen, haben wir die Metallierung der 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiaphosphorinsulfide untersucht. Bei der Umsetzung mit Natriumhydrid in Dimethoxyäthan oder Toluol wird nach primärer Metallierung jedoch das Salz einer Dien-dithiophosphinsäure gebildet (**3**), das in Dimethoxyäthan löslich ist.

Die Dithiophosphinsäuren wurden als solche durch die NMR-Spektren charakterisiert (vgl. Tab. 2) und durch Alkylierung in die Methyl-,

Äthyl-, 2,4-Dinitrophenyl- und Nitrobenzylester (4) umgewandelt. Die NMR-Spektren der Ester entsprechen der vorgeschlagenen Struktur.



Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Mittel zur Anschaffung eines Varian-CH-7-Massenspektrometers und eines XL-100-NMR-Spektrometers.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät A-60 A der Fa. Varian aufgenommen; τ -Werte gegen *TMS* als inneren Standard.

Die zur Cycloaddition verwendeten Dithiophosphonsäureanhydride wurden durch Einleiten von H_2S in Thiophosphonsäuredichloride bei deren Siedetemp. oder bei Raumtemp. in Gegenwart tertiärer Amine gewonnen. Folgende in der Literatur noch nicht erfaßte Dithiophosphonsäureanhydride wurden auf diese Weise dargestellt:

Isobutyldithiophosphonsäureanhydrid: An der Luft leicht zerfließende Kristalle, Schmp. 85—92 °C.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{P}_2\text{S}_4$. Ber. C 31,56, H 5,96, S 42,13.
Gef. C 30,93, H 5,77, S 42,00.

Cyclooctyldithiophosphonsäureanhydrid: Weiße Kristalle, Schmp. 155 bis 156 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_4$. Ber. C 46,57, H 7,33, S 31,08.
Gef. C 46,62, H 7,42, S 31,24.

Chlormethyldithiophosphonsäureanhydrid, Schmp. 135—140 °C.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_4$. Ber. C 8,31, H 1,39, Cl 24,52, S 44,35.
Gef. C 8,37, H 1,80, Cl 24,21, S 44,00.

Umsetzung von Dithiophosphonsäureanhydriden mit 1,3-Dienen

Allgemeine Vorschrift: Die Dithiophosphonsäureanhydride werden mit der fünffachen Gewichtsmenge Dien im Bombenrohr so lange erhitzt, bis

eine homogene Lösung entsteht. Bei 80 bis 100 °C beträgt die Reaktionszeit (unter Schütteln des Bombenrohrs) etwa 1—4 Stdn. Wenn sich alles umgesetzt hat, destilliert man das überschüss. Dien ab und arbeitet den Rückstand auf. Feste Produkte lassen sich aus Essigester oder einem Gemisch aus Essigester und Petroläther (*PÄ*) umkristallisieren; flüssige Produkte werden im Hochvak. destilliert.

2-Äthyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid (2a)

In ein Bombenrohr, das 3 g Äthylldithiophosphonsäureanhydrid enthält, kondensiert man 30 ml Butadien und erwärmt auf 95 °C. Nach 4 Stdn. werden die flüchtigen Anteile im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird entweder bei 0,001 mm und 115 °C im Kugelrohr destilliert oder im Tieftemperaturbad aus Essigester/*PÄ* umkristallisiert. Schmp. 46—48 °C, Ausb. 3,2 g.

NMR-Spektrum (in CCl_4): CH_3 : $\tau = 8,75$ dubl. tripl. $I_{\text{HP}} = 22$ Hz, $I_{\text{HH}} = 7$ Hz; CH_2 : $\tau = 7,84$ mult.; $\text{S}-\text{CH}_2$: $\tau = 7,18$ dubl. mult.; $\text{P}-\text{CH}_2$: $\tau = 6,50$ dubl. mult. $I_{\text{HP}} = 12$ Hz; $=\text{CH}$: $\tau = 4,80$ mult.

5-Methyl-2-thienyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid (2j)

17,8 g Thienylldithiophosphonsäureanhydrid und 60 ml Isopren werden im Bombenrohr 2 Stdn. bei 80 °C geschüttelt. Nach Entfernen von überschüss. Isopren verbleiben 20 g Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Essigester bei 39—40 °C schmelzen.

NMR-Spektrum (in CDCl_3): CH_3 : $\tau = 8,20$ singl.; $\text{S}-\text{CH}_2$: $\tau = 7,00$ dubl. $I_{\text{HP}} = 13$ Hz; $\text{P}-\text{CH}_2$: $\tau = 6,50$ mult.; $=\text{CH}$: $\tau = 4,10$ mult.; Thienyl-: 2,85 (1 H) und 8,3 (2 H) mult.

2,4,5-Trimethyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid (2k)

5 g Methylldithiophosphonsäureanhydrid werden mit 25 ml 2,3-Dimethylbutadien 2 Stdn. bei 80 °C im Autoklaven erhitzt. Nicht umgesetztes Dien wird abdestilliert und der Rückstand im Vak. 0,01 bei 101 °C destilliert; Ausb. 7,5 g.

NMR-Spektrum (in CCl_4): CH_3 : $\tau = 8,15$ singl.; CH_3 : $\tau = 8,10$ singl.; $\text{P}-\text{CH}_3$: $\tau = 8,05$ dubl. $I_{\text{HP}} = 13$ Hz; $\text{S}-\text{CH}_2$: $\tau = 7,14$ dubl. $I_{\text{HP}} = 14$ Hz; $\text{P}-\text{CH}_2$: $\tau = 6,72$, $\tau = 6,44$ *ABX*-System $I_{\text{AB}} = 14,5$ Hz, $I_{\text{AP}} = 16,0$, $I_{\text{BP}} = 18,0$.

2,3-Dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid (2o)

Methylldithiophosphonsäureanhydrid wird aus absol. Toluol umkristallisiert, mit absol. Äther gewaschen und im Vak. getrocknet. Die so gereinigte Ausgangsverbindung läßt man im Bombenrohr unter Schütteln mit der 2—3fachen Menge des *cis*- oder *trans*-Pentadiens reagieren. Die bei Zimmertemp. mit *trans*-Pentadien erhaltene Verbindung (Isomeres A) wird aus Essigester umkristallisiert (Schmp. 65 °C), während die Isomerengemische im Kugelrohr unter Vak. destilliert werden.

NMR (in CCl_4):

Isomeres A

$\text{P}-\text{CH}_3$: $\tau = 8,02$ dubl. $I_{\text{HP}} = 13$ Hz; $\text{C}-\text{CH}_3$: $\tau = 8,49$ dubl. d. $I_{\text{HP}} = 1,6$ Hz, $I_{\text{HH}} = 7,1$ Hz; $\text{S}-\text{CH}_2$: $\tau = 6,8$ —7,5 mult.; $\text{P}-\text{CH}$: $\tau = 5,7$ —6,4 mult.; $\text{CH}=:$ $\tau = 3,7$ —4,5 mult.

Isomeres B

P—CH₃: τ = 8,00 dubl. I_{HP} = 13 Hz; C—CH₃: τ = 8,53 dubl. d. I_{HP} = 1,9 Hz, I_{HH} = 7 Hz; S—CH₂: τ = 6,8—7,5 mult.; P—CH: τ = 5,7—6,4 mult.; CH=: τ = 3,7—4,5 mult.

Isomeres C

P—CH₃: τ = 8,12 dubl. I_{HP} = 12,7 Hz; C—CH₃: τ = 8,78 dubl. I_{HH} = 7,4 Hz; S—CH: τ = 7,0—7,5 mult.; P—CH₂: τ = 6,3—6,7 mult.

Tabelle 3. Reaktionsdaten der Umsetzung von Pentadienen mit Methandithiophosphonsäureanhydrid

Ausgangsverbindungen	Temp., °C	Zeit Stdn.	Ausb. %	Isomerenverh. ^a A:B:C
<i>trans</i> -Pentadien und (CH ₃ PS ₂) ₂	20	60	93	9:1
	100	3	92	6:4
<i>cis</i> -Pentadien und (CH ₃ PS ₂) ₂	20	240	0	—
	100	24	88	1:1
<i>cis</i> -Pentadien-Addukt	140	2	50	4:5:1
	150	4	40	3:5:2
Isomeres A	150	2	98	1:1

^a Die Isomerenverhältnisse wurden aus den NMR-Spektren abgeschätzt.

Aufspaltung der 4,5-Dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiaphosphorin-2-sulfide mit NaH und Veresterung

Allgemeine Vorschrift: 0,02 Mol **2 k** bis **2 n** und 0,025 Mol NaH werden in 100 ml absol. Dimethoxyäthan in N₂-Atmosphäre unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Einsetzen einer Gasentwicklung wird das Gemisch noch 1 Stde. erwärmt. Man dekantiert die erkaltete Lösung ab, engt sie ein und setzt mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid in Äther um, wobei das Natriumhalogenid ausfällt. Dieses filtriert man ab und reinigt nach Verdunsten des Äthers den Rückstand durch Kristallisation oder durch Destillieren.

Isobutyl-(2,3-dimethyl-1,3-butadienyl)-dithiophosphinsäure-2,4-dinitrophenylester (41b)

4,6 g **2 b** und 1 g 50proz. NaH-Suspension werden in 80 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan bei 80 °C 2 Stdn. erhitzt. Dann wird nicht umgesetztes NaH abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Man läßt mit 3,5 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in CH₂Cl₂ über Nacht stehen. Das ausgeschiedene NaCl wird mit Wasser ausgeschüttelt, die CH₂Cl₂-Phase getrocknet und eingeengt. Ausb. 4 g (54%), gelbe Kristalle (aus Essigester), Schmp. 114 °C.

C₁₆H₂₁N₂O₄PS₂. Ber. C 47,99, H 5,28, N 6,99, S 16,01.

Gef. C 47,87, H 5,11, N 6,62, S 15,92.

Thienyl-(2,3-dimethyl-1,3-butadienyl)-dithiophosphinsäure-p-nitrobenzylester (4nb)

Ausb. 3,8 g (50%), gelbe Kristalle, Schmp. 62 °C.

C₁₇H₁₈NPO₂S₃. Ber. C 51,70, H 4,58, N 3,54, S 24,38.

Gef. C 51,52, H 4,36, N 3,28, S 24,17.

Phenyl-(2,3-dimethyl-1,3-butadienyl)-dithiophosphinsäure-2,4-dinitrophenylester (4mb)

Ausb. 48%, gelbe Kristalle, Schmp. 130 °C.

C₁₈H₁₈N₂O₄PS₂. Ber. C 51,42, H 4,07, N 6,66, S 15,22.

Gef. C 51,33, H 4,10, N 6,53, S 15,11.

Literatur

- ¹ P. Fay und H. P. Lankelma, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4933 (1952); A. M. Kinnear und E. A. Perren, J. Chem. Soc. **1952**, 3437; E. Fluck und R. M. Reinisch, Chem. Ber. **95**, 1388 (1962).
- ² H. Hoffmann und G. Schumacher, Tetrahedron Letters **1967** (31), 2963.
- ³ A. Schmidpeter und N. Schindler, Angew. Chem. **80**, 1030 (1968).
- ⁴ Über Phosphinidene VI, A. Ecker und Ulrich Schmidt, Mh. Chem. **102**, 1851 (1971).
- ⁵ A. Ecker, I. Boie und U. Schmidt, Angew. Chem. **83**, 178 (1971).
- ⁶ M. Ahmed und J. Hamer, J. Org. Chem. **31**, 2831 (1966).
- ⁷ P. I. Wheatley, J. Chem. Soc. **1962**, 300.
- ⁸ Zusammenfassung bei C. Walling und M. S. Pearson, in: E. I. Griffith und M. Grayson, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 3, S. 1ff. New York: Interscience. 1966.
- ⁹ U. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 629 (1964); Angew. Chem. Internat. Edit. **3**, 641 (1964).
- ¹⁰ z. B. P. D. Bartlett et al., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 619 (1964).
- ¹¹ L. I. Bellamy, The Infrared Spectrum of Complex Molecules. New York: Wiley. 1958.
- ¹² Wir danken Herrn Doz. Dr. Kurt Utvary für die Entkopplungsversuche an einem Gerät PS 100 der Fa. Jeol.