

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>

SYNTHESE NEUER PHOSPHOR ENTHALTENDER HETEROCYCLLEN (UMSETZUNG BIFUNKTIONELLER VERBINDUNGEN MIT DITHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN)

Gerhard Salbeck

To cite this Article Salbeck, Gerhard(1980) 'SYNTHESE NEUER PHOSPHOR ENTHALTENDER HETEROCYCLLEN (UMSETZUNG BIFUNKTIONELLER VERBINDUNGEN MIT DITHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 9: 2, 175 — 181

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078236

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078236>

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.

SYNTHESE NEUER PHOSPHOR ENTHALTENDER HETEROCYCLEN (UMSETZUNG BIFUNKTIONELLER VERBINDUNGEN MIT DITHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN)[†]

GERHARD SALBECK

Hoechst AG, D-6230 Frankfurt (Main) 80

(Received January 3, 1980)

Durch Umsetzung von Dithiophosphonsäureanhydriden mit bifunktionellen Verbindungen werden einige, bisher in der Literatur nicht beschriebene, cyclische Phosphorverbindungen wie zum Beispiel 1,3,2-Oxathiaphospholan-2-thione; 1,3,2-Benzoxathiaphosphorin-2-thione bzw. 3,1,2-Benzothiazaphosphorin-2-thione hergestellt.

By reaction of perthiophosphonic acid anhydrides with bifunctional compounds new phosphorus containing heterocycles can be synthesized. Examples are 1,3,2-oxathiaphospholane-2-thione; 1,3,2-benzoxathiaphosphorine-2-thione; 3,1,2-benzothiazaphosphorine-2-thione.

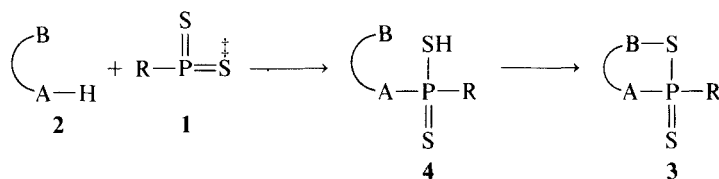
Cyclische Phosphorester einschließlich ihrer Thio- und Amidoderivate zeigen eine Vielfalt interessanter biologischer Eigenschaften.¹ Diese Verbindungen können meist nur in einer Mehrstufensynthese aufgebaut werden.

In dieser Mitteilung wird eine leicht durchführbare Synthese von cyclischen Dithiophosphonestern beschrieben.

1 SYNTHESEPRINZIP

Ausgehend von Dithiophosphonsäureanhydriden **1**² werden, wie im Reaktionsschema 1 gezeigt, durch Umsetzung mit bifunktionellen Verbindungen des Typs **2** phosphorhaltige Heterocyclen **3** dargestellt. Diese Heterocyclen **3** sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Reaktionsschema 1



R = Alkyl, Phenyl

A = Heteroatom (O, S, N)

B = $-\text{C}\equiv\text{CH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{COCl}$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$

Als bifunktionelle Verbindungen **2** wurden Substanzen eingesetzt, von denen eine funktionelle Gruppe, die über ein Heteroatom A mit dem Molekül verknüpft ist ein acides Wasserstoffatom besitzt.

Die hohe Reaktionsfähigkeit der Dithiophosphonsäureanhydride **1**³ führt sofort zur Reaktion mit der Gruppe AH in **2**. Die Primäraddukte **4** erlauben Folgereaktionen, die abhängig sind von der Beschaffenheit der zweiten funktionellen Gruppe B. Ist diese Gruppierung B zum Beispiel eine Acetylengruppe oder eine Nitrilgruppe, so kann das Primäraddukt **4** unter Addition der Mercaptogruppe abreagieren. Besitzt die Gruppierung B ein aktiviertes Halogenatom, so kann durch Zugabe einer Base Halogenwasserstoff abgespalten werden.

[†] Herrn Prof. Dr. Rolf Sammet zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

[‡] Die Verbindung ist dimer.

Einige Beispiele sollen die Vielfältigkeit dieses allgemeinen Reaktionsprinzips illustrieren.

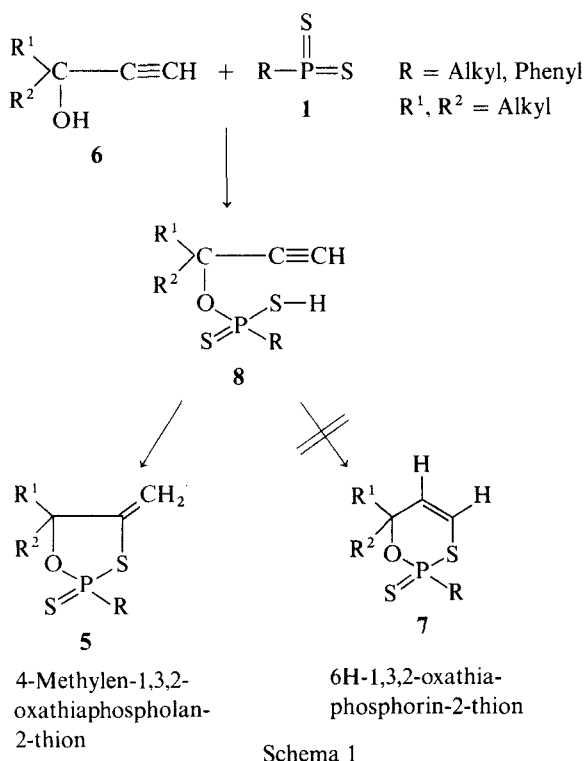
2 ALIPHATISCHE BIFUNKTIONELLE VERBINDUNGEN ALS AUSGANGSKOMPONENTEN

2.1 4-Methylen-1,3,2-oxathiaphospholan-2-thione 5

Wählt man als Ausgangsmaterial **2** ein Hydroxyacetylen der Formel **6**⁴

(B=C≡CH; A=—OH)

so läßt sich nach Reaktionsschema 1 folgender Reaktionsverlauf formulieren:



Die Verbindungen **1** reagieren in einem indifferentem Lösungsmittel, wie Toluol, mit **6**. Der Versuch, die Zwischenprodukte **8** mit 10% iger wässriger Natronlauge aus dem Reaktionsgemisch herauszuwaschen, verlief negativ. Die Aufarbeitung der Toluolphase durch Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Vakuum ergibt einheitlich siedende Verbindungen deren Elementarzusammensetzung mit den Verbindungen **8**, **5** und **7** übereinstimmt.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen zeigen aber kein acides Proton sondern im olefinischen Bereich bei ca. 5.3 ppm ein Multiplett für zwei olefinische Protonen.

Dieser Befund ist nur durch die Bildung eines Ringsystems vom Typ **5** bzw. **7** zu erklären.

Führt man die oben genannte Umsetzung von **1** mit **6** in Toluol bei 50–80°C durch, dampft das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand, so erhält man ebenfalls die ringgeschlossenen Produkte.

Strukturzuordnung Der konstante Siedepunkt und das Gaschromatogramm zeigen, daß nur ein Isomeres isoliert wurde. Eine Entscheidung, ob die Fünf-Ringstruktur **5** oder die Sechsringsstruktur **7** isoliert wurde, könnte am einfachsten mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie der olefinischen Protonen herbeigeführt werden. Da sich aber die beiden olefinischen Protonen in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig unterscheiden und die Kopplungskonstante klein ist, ist die Interpretation des Multipletts bei ca. 5.3 ppm nicht eindeutig.

Ein exakter Strukturbeweis kann dagegen mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektren geführt werden. Das protonengekoppelte ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindungen **5a** und **5b** zeigt, daß in diesen Verbindungen die ¹J(C, H)-Kopplungskonstanten 160 Hz bzw. 163 Hz für die beiden olefinischen Protonen betragen.

Dieser Befund läßt sich nur durch das Vorhandensein einer exocyclischen Methylengruppierung der Struktur **5** erklären.

Ein gleichartiger Reaktionsablauf ist auch in der Literatur⁵ für die Umsetzung von **6** mit Isocyanaten **9** beschrieben.

Reaktionsschema 2:

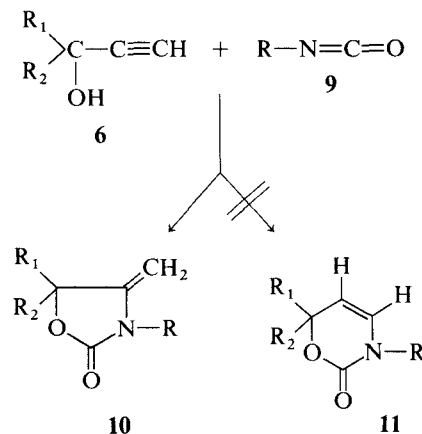
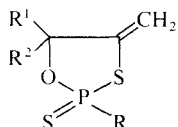


TABELLE I

4-methylen-1,3,2-oxathiaphospholan-2-thione (5)



	R	R ¹	R ²	Sdp. °C (Torr)
5a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	81(0,01)
5b	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	150 (0,5)
5c	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	85 (0,1)
5d	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	95 (0,2)
5e	C ₄ H ₉ iso	CH ₃	CH ₃	100 (0,2)
5f	CH ₃	—(CH ₂) ₅ —		125 (0,4)
5g	C ₆ H ₅	CH ₃		^a
5h	C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₅ —		^a
5i	C ₃ H ₇	—(CH ₂) ₅ —		^a

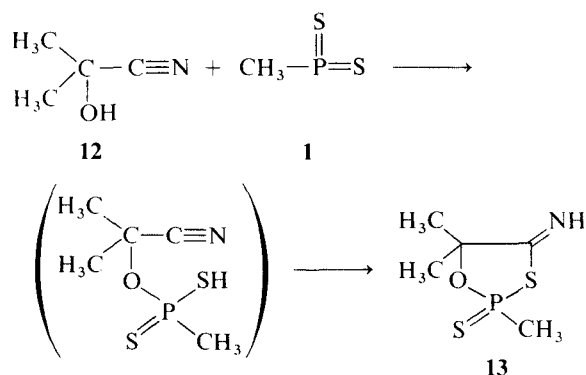
^a Die Verbindungen 5g–5i wurden durch Filtration über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid gereinigt.

Folgende in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen 5 wurden synthetisiert.

2.2 4-Imino-1,3,2-oxathiaphospholan-2-thione 13

Ersetzt man die 2.1 beschriebene funktionelle Gruppe B(—C≡CH) durch die —C≡N Gruppierung, so läßt sich die Reaktion analog durchführen.

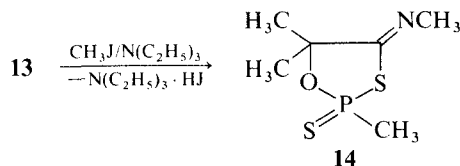
Als Beispiel wurde das α-Methylmilchsäurenitril 12⁶ mit 1 (R = CH₃) umgesetzt.



In diesem Falle ist die Strukturzuordnung leicht und eindeutig zu führen. Im IR-Spektrum fehlt die OH Valenzschwingung und die Nitrilbande. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein acides Proton.

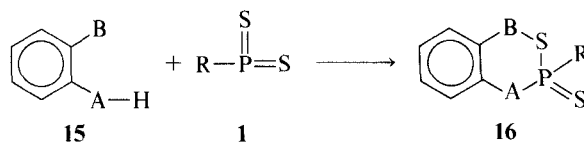
Die Verbindung 13 erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von 12 mit 1 in Toluol bei 80°C.

Methylierung von 13 mit Methyljodid/Triethylamin ergibt in glatter Reaktion die Verbindung 14, deren Struktur sowohl durch Elementaranalyse als auch durch spektroskopische Befunde (IR-Spektrum und ¹H-NMR-Spektrum) gesichert ist.



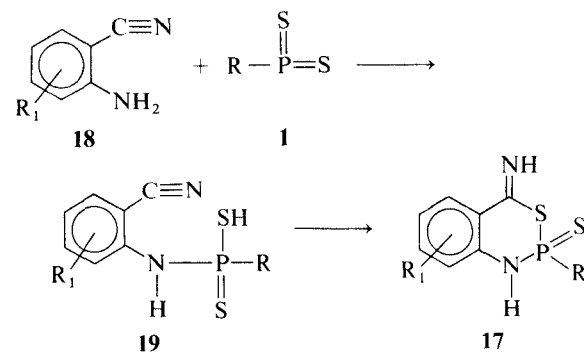
3 BIFUNKTIONELLE AROMATISCHE VERBINDUNGEN ALS AUSGANGSMATERIALIEN

Als bifunktionelle Verbindungen können auch aromatische Verbindungen 15 nach dem allgemeinen Reaktionsschema 1 umgesetzt werden. Stehen die bifunktionellen Gruppierungen orthoständig, so erhält man benzokondensierte Sechsringheterocyclen 16.



3.1 4-Imino-1,4-dihydro-3,1,2-benzothiazaphosphorin-2-thione 17

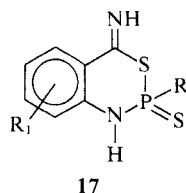
Setzt man als bifunktionelle Verbindungen die leicht zugänglichen 2-Amino-benzonitrile 18⁷ in die Reaktion ein, so erhält man nach folgendem Reaktionsschema in fast quantitativen Ausbeuten die Verbindungen 17.



Die Reaktion wird in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, bei 50–80°C durchgeführt. Nach ca. 3 stündiger Reaktionszeit und Abkühlen auf Raumtemperatur werden die gelbbraun bis ocker gefärbten kristallinen Produkte abgesaugt. Sie besitzen einen relativ hohen Schmelzpunkt (siehe Tabelle 2). Die intermediär auftretenden Produkte **19** können unter den Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden. Die Strukturzuordnung der Verbindungen **17** ist eindeutig mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der ¹H-NMR-Spektren möglich. Die monomere Struktur der Verbindungen wurde an einem Beispiel **17a** nachgewiesen. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergibt für **17a** ein Molgewicht von 234 (berechnet 228). Folgende in Tabelle II aufgeführten Verbindungen wurden synthetisiert:

TABELLE II

4-Imino-1,4-dihydro-3,1,2-benzothiazaphosphorin-2-thione



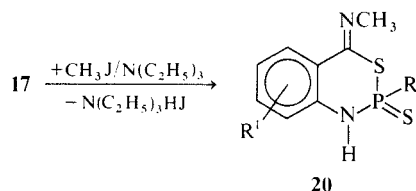
	R	R ₁	Schmp. °C
17a	CH ₃	H	210–213
17b	C ₄ H ₉ iso	H	156–158
17c	C ₆ H ₅	H	203–205
17d	CH ₃	6–Cl	212–214
17e	C ₂ H ₅	6–Cl	175–177
17f	C ₃ H ₇	6–Cl	205–207
17g	C ₆ H ₁₁	6–Cl	230–233
17h	C ₆ H ₅ –CH ₂ –	6–Cl	217–222
17i	CH ₃	8–CH ₃	208–211

Methylierung der Verbindungen **17** mit Methyljodid/Triethylamin liefert ganz glatt die farblosen Iminomethylverbindungen **20** (Tabelle III).

3.2 4-Imino-1,4-dihydro-1,3,2-benzoxathiaphosphorin-2-thion **21**

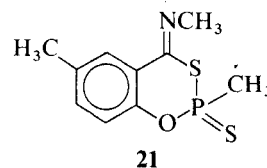
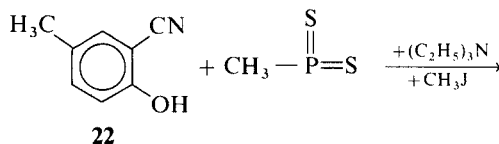
Mit 2-Hydroxy-benzonitrilen **22**⁸ an Stelle von **18** verläuft die Reaktion analog. Das 5-Methyl-2-hydroxy-benzonitril wurde als Beispiel mit Meth-

TABELLE III



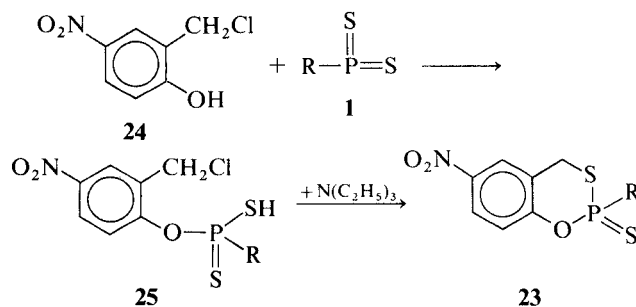
	R	R ₁	Fp. °C
20a	CH ₃	H	205–210
20b	C ₄ H ₉ iso	H	192–195
20c	C ₂ H ₅	6–Cl	176–179
20d	C ₃ H ₇	6–Cl	194–196
20e	CH ₃	8–CH ₃	202–205

andithiophosphonsäureanhydrid umgesetzt und mit Methyljodid/Triethylamin methyliert.



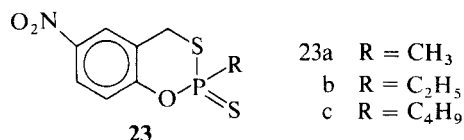
3.3 4H-1,3,2-benzoxathiaphosphorin-2-thione **23**

Eine weitere bifunktionelle aromatische Verbindungsklasse, die nach dem Reaktionsschema 1 reagiert ist die Klasse der 2-Hydroxy-benzylchloride **24**. Das gut zugängliche 4-Nitro-2-hydroxy-benzylchlorid⁹ reagiert spontan mit **1** in Glykoldimethylether. Das Primärprodukt **25** wurde nicht isoliert; setzt man dem Reaktionsansatz die stöchiometrische Menge Triethylamin zu und rührt den Reaktionsansatz in Wasser ein, so erhält man kristalline Umsetzungsprodukte.

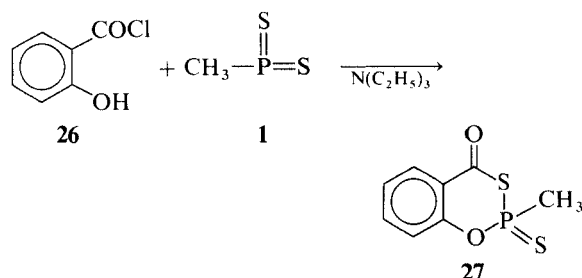


Die Strukturzuordnung gelingt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie.

4H-1,3,2-benzoxathiaphosphorin-2-thione



In der gleichen Weise, wie oben beschrieben, reagiert auch das Salicylsäurechlorid **26**¹⁰ mit **1** (R=CH₃):



4 EXPERIMENTELLER TEIL

4-methylen-1,3,2-oxathiaphospholan-2-thione 5

Allgemeine vorschrift:

Zu einer gerührten Suspension von, 0,1 mol **1** in 150 ml trockenem Toluol tropft man bei +50°C 0,1 mol **6** und rührt noch 3 h. bei +80°C nach. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der ölige Rückstand in Hochvakuum destilliert.

Man erhält so die Verbindungen **5a–5f** (Tabelle I) in Ausbeuten von ca. 45–80% d. Th.

Die Verbindungen **5g–5i** wurden nicht destilliert sondern durch Filtration über eine Kieselsäule mit Methylchlorid rein erhalten.

5a: Ausb. 61%; Sdp._{0.01 Torr} 80–83°C
 C₆H₁₁OPS₂ Ber. P 16.0 S 33.0
 (194) Gef. P 15.7 S 32.8
 GC: 96%

5b: Ausb. 58%; Sdp._{0.5 Torr} 150–153°C
 C₇H₁₃OPS₂ Ber. P 14.9 S 30.8
 (208) Gef. P 14.7 S 30.5
 GC: 96.5%

5c: Ausb. 63%; Sdp._{0.1 Torr} 85°C
 C₇H₁₃OPS₂ Ber. P 14.9 S 30.8
 (208) Gef. P 14.8 S 30.7
 GC: 95.5%

5d: Ausb. 56%; Sdp._{0.2 Torr} 95°C
 C₈H₁₅OPS₂ Ber. P 14.0 S 28.8
 (222) Gef. P 14.1 S 28.6
 GC: 94.5%

5e: Ausb. 79%; Sdp._{0.2 Torr} 100°C
 C₉H₁₇OPS₂ Ber. P 13.1 S 27.1
 (236) Gef. P 13.0 S 27.2
 GC: 97%

5f: Ausb. 51%; Sdp._{0.4 Torr} 124°C
 C₉H₁₅OPS₂ Ber. P 13.2 S 27.3
 (234) Gef. P 13.0 S 27.1

5g: Ausb. 71%; n_D²³ 1.6243
 C₁₁H₁₃OPS₂ Ber. P 12.1 S 25.0
 (256) Gef. P 11.9 S 24.7

5h: Ausb. 48%; n_D²³ 1.6270
 C₁₄H₁₇OPS₂ Ber. P 10.5 S 21.6
 (296) Gef. P 10.4 S 21.8

5i: Ausb. 46%; n_D²³ 1.5768
 C₁₁H₁₉OPS₂ Ber. P 11.8 S 24.4
 (262) Gef. S 11.4 S 24.0

4-Imino-2,5,5-trimethyl-1,3,2-oxathiaphospholan-2-thion 13

Zu der gerührten Suspension von 0,2 mol **1** in 150 ml trockenem Toluol tropft man 0,22 mol **12** zu. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Innentemperatur +50°C nicht übersteigt. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man 1 h. bei Raumtemperatur nach. Die erhaltene gelbe, klare Lösung wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Hexan versetzt und die gelblichen Kristalle werden abgenutscht.

Ausbeute: 37 g = 95% d. Th. Schmp. 108–113°C; 111–113°C (Toluol/Hexan)

C₅H₁₀NOPS₂ Ber. N 7.2 P 15.9 S 32.8
 (195) Gef. N 7.2 P 15.7 S 32.7

4-Iminomethyl-2,5,5-trimethyl-1,3,2-oxathiaphospholan-2-thion 14

Zu der Lösung von 0,2 mol **13** und 0,22 mol Methyljodid in 150 ml Toluol tropft man 0,22 mol Triethylamin. Es tritt eine exotherme Reaktion ein und Triethylaminhydrojodid fällt aus. Man rührt 2 h. bei Raumtemperatur nach und wäscht 2x mit 50 ml Wasser der Rückstand der organischen Phase wird im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 82%; Sdp._{0.2 mm} 95–96°C
 C₆H₁₂NOPS₂ Ber. N 6.7 P 14.8 S 30.6
 (209) Gef. N 6.5 P 14.5 S 30.7

4-Imino-1,4-dihydro-3,1,2-benzothiazaphosphorin-2-thione 17

Allgemeine Vorschrift:

Eine Suspension von 0,2 mol **1** und 0,2 mol **18** in 250 ml Toluol wird 3 h. auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die ausgefallenen ocker bis braungefärbten Kristalle isoliert.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf diese Fraktionen. Durch Einengen der Mutterlauge kann diese Ausbeute verbessert werden.

17a Ausb. 92 % Schmp. 210–213°C

$C_8H_9N_2PS_2$ Ber. N 12.3 P 13.6 S 28.1
(228) Gef. N 12.2 P 13.7 S 28.0

Molgewicht (osmometrisch in Aceton: Ber. 228 Gef. 234).

17b Ausb. 90 % Schmp. 156–158°C

$C_{11}H_{15}N_2PS_2$ Ber. N 10.4 P 11.5 S 23.7
(270) Gef. N 10.5 P 11.1 S 24.0

17c Ausb. 83 % Schmp. 203–205°C

$C_{13}H_{11}N_2PS_2$ Ber. N 9.6 S 22.0
(290) Gef. N 9.4 S 21.5

17d Ausb. 80 %; Schmp. 212–214°C

$C_8H_8ClN_2PS_2$ Ber. N 10.7 P 11.8 S 24.4
(262,5) Gef. N 10.7 P 11.9 S 24.9

17e Ausb. 89 %; Schmp. 175–177°C

$C_9H_{10}ClN_2PS_2$ Ber. N 10.1 P 11.2 S 23.1
(276,5) Gef. N 10.3 P 11.0 S 23.2

17f Ausb. 81 %; Schmp. 205–207°C

$C_{10}H_{12}ClN_2PS_2$ Ber. N 9.7 P 10.7 S 22.0
(290,5) Gef. N 9.9 P 10.5 S 22.1

17g Ausb. 60 %; Schmp. 230–233°C

$C_{13}H_{16}ClN_2PS_2$ Ber. P 9.4
(332,5) Gef. P 9.9

17h Ausb. 92 %; Schmp. 217–222°C

$C_{14}H_{12}ClN_2PS_2$ Ber. N 8.3 P 9.2 S 18.9
(338,5) Gef. N 8.5 P 8.5 S 19.4

17i Ausb. 93 %; Schmp. 208–211°C

$C_9H_{11}N_2PS_2$ Ber. N 11.6 P 12.8 S 26.4
(242) Gef. N 11.3 P 12.6 S 25.9

4 - Iminomethyl - 1,4 - dihydro - 3,1,2 - benzothiazaphosphorin - 2 - thione 20

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung von 0,1 mol 17 und 0,11 mol Triethylamin in 150 ml Glykoldimethylether tropft man 0,11 mol Methyljodid zu. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Innentemperatur +50°C nicht übersteigt. Man rührt 2 h. bei Raumtemperatur nach und rührt dann den Ansatz in 0,5 l Eiswasser ein. Die ausgefallenen Kristalle sind bereits analysenrein.

Umkristallisation aus Methanol ist möglich.

20a Ausb. 98 %; Schmp. 205–210°C

$C_9H_{11}N_2PS_2$ Ber. N 11.6 P 12.8 S 26.5
(242) Gef. N 11.7 P 12.7 S 26.6

20b Ausb. 96 %; Schmp. 192–195°C

$C_{12}H_{17}N_2PS_2$ Ber. N 9.8 P 10.9 S 22.6
(284) Gef. N 9.8 P 11.1 S 22.8

20c Ausb. 95 %; Schmp. 176–179°C

$C_{10}H_{12}ClNPS_2$ Ber. N 9.6 P 10.7 S 22.1
(290,5) Gef. N 9.7 P 10.6 S 21.7

20d Ausb. 98 %; Schmp. 194–196°C

$C_{11}H_{14}ClN_2PS_2$ Ber. N 9.2 P 10.2 S 21.1
(304,5) Gef. N 9.4 P 10.0 S 21.5

20e Ausb. 97 %; Schmp. 202–205°C

$C_{10}H_{13}N_2PS_2$ Ber. N 10.9 P 21.1 S 25.0
(256) Gef. N 10.8 P 11.8 S 25.3

4 - Iminomethyl - 1,4 - dihydro - 1,3,2 - benzoxathiaphosphorin - 2 - thion 21

Die Suspension von 0,1 mol 22 und 0,1 mol 1 in 200 ml Toluol ergibt beim Erwärmen auf ca. 40°C in exothermer Reaktion eine klare, gelbliche Lösung. Man rührt 1 h. bei +50°C nachkühlt auf Raumtemperatur ab, und gibt 0,11 mol Triethylamin zu und tropft 0,11 Mol Methyljodid anschließend zu.

Das Reaktionsgemisch wird nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahl-vakuum abgedampft.

Ausbeute: 95 %; Schmp. 120–127°C

Umkristallisation aus 0,3 l Methanol ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 130–132°C.

$C_{10}H_{12}NOPS_2$ Ber. N 5.4 P 12.1 S 24.9
(257) Gef. N 5.3 P 11.9 S 25.2

4 - H - 1,3,2 - benzoxathiaphosphorin - 2 - thione 23

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Suspension von 0,1 mol 1 in 100 ml Glykoldimethylether tropft man eine Lösung von 0,1 mol 24 in 100 ml Glykoldimethylether so zu, daß die Innentemperatur +50°C nicht übersteigt. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur nach, tropft anschließend 0,11 mol Triethylamin so zu, daß die Innentemperatur +50°C nicht übersteigt und hält eine weitere stunde bei +50°C. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 0,8 l Wasser eingerührt und die ausgefallenen Kristalle isoliert.

Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

23a Ausb. 60 %; Schmp. 145–147°C

$C_8H_8NO_3PS_2$ Ber. N 5.3 P 11.9 S 24.6
(261) Gef. N 5.1 P 11.5 S 24.5

Molgewicht (osmometrisch in Aceton) Ber. 261 Gef. 243

23b Ausb. 91 %; Schmp. 88–89°C

$C_9H_{10}NO_3PS_2$ Ber. C 39.3 H 3.6 P 11.3 S 23.2
Gef. C 38.8 H 3.6 P 11.0 S 23.4

23c Ausb. 50 %; Schmp. 47–49°C

$C_{11}H_{14}NO_3PS_2$ Ber. N 4.6 P 10.2 S 21.2
(303) Gef. N 4.6 P 9.8 S 21.1

2 - Methyl - 2 - thioxo - 4H - 1,3,2 - benzoxathiaphosphorin - 4 - on 27

Auf analoge Weise wie für 23 beschrieben läßt sich 24 darstellen.

Ausb. 53 %; Schmp. 114–116°C

$C_8H_7O_2PS_2$ Ber. C 41.6 H 3.4 P 13.4 S 27.8
(230) Gef. C 41.5 H 3.1 P 13.4 S 27.8

LITERATUR

1. E. W. Sutherland und T. N. Rall, *J. Biol. Chem.*, **232**, 1077 (1958). H. Arnold, F. Bousseaux und N. Brock, *Arzneimittel-Forsch.*, **11**, 143 (1961). W. M. Lanham, U.S. Patent 2910499, Ref. C.A. **54**, 3465 (1960). J. E. Casida, M. Eto und R. L. Baron, *Nature*, **191**, 1396 (1961). M. Eto, J. E. Casida und T. Eto, *Biochem. Pharmacol.*, **11**, 337 (1962). M. Eto in *Proceedings of the Second International IUPAC-Congress of Pesticides Chemistry*, **1**, 311 (1972).
2. R. Cölin und G. Schrader; DBP 1,099,535.
3. N. Schindler und W. Plöger; *Synthesis*, 421 (1972).
4. Houben Weyl, Band V/2a, 509 (1977). Georg Thieme Verlag Stuttgart.
5. P. J. Stoffel und A. J. Speziale; *J. Org. Chem.*, **28**, 2814 (1963).
6. *Organic Synthesis*, Coll. Vol. II, 7 (1943).
7. McKee Bort; *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 940 (1947). H. Junge, H. J. Sturm und H. J. Gnadbeck Seeger; DOS 2049161, Ref. C.A. **77**, 19412x (1977).
8. K. Hetano und M. Matsui; *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 2917 (1973). T. Yamahara, S. Nakamura; Japan Patent Nr. 7343107; Ref. C.A. **80**, 82454q (1974).
9. *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 468.
10. Beilstein Handbuch der Org. Chemie, Bd. X, E II, 55 (1949).