

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>

Phosphororganische Verbindungen 100¹ Thiophosphylverbindungen Durch-Austausch

L. Horner^a; H. Lindel^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, L. and Lindel, H.(1982) 'Phosphororganische Verbindungen 100¹ Thiophosphylverbindungen Durch-Austausch', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 12: 2, 259 — 261

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208077454

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208077454>

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.

SHORT COMMUNICATION

Phosphororganische Verbindungen 100¹

Thiophosphylverbindungen* Durch $\geq P=O / \geq P=S$ -Austausch

L. HORNER und H. LINDEL

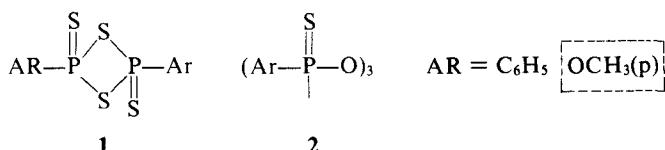
*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher
Weg 18-20, D 6500 Mainz,*

(Received September 9, 1981)

Phosphinic-acid-, phosphonic-acid- and phosphoric-acid-derivatives react in high yields with Lawesson's reagent to form the corresponding thiophosphyl-compounds.

Phosphinsäure-, Phosphonsäure- und Phosphorsäure-derivate setzen sich mit Lawesson's Reagenz **1** in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Thiophosphylverbindungen um.

Mit 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetan-2,4-disulfid **1** (Lawesson's Reagenz) können Carbonylverbindungen wie z.B. Ketone,^{1a} Ester,²⁻⁵ Amide,⁶ Imide,⁷ Lactame⁷ oder Lactone⁸ in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Thiocarbonylverbindungen überführt werden. Wir haben jetzt gefunden, daß Phosphinyl-, Phosphonyl- und Phosphorylverbindungen durch Umsetzung mit **1** in guten Ausbeuten die entsprechenden Thio-Verbindungen liefern. Bisher wurde lediglich die Überführung von Triphenylphosphinoxid zu Triphenylphosphinsulfid⁹ mit **1** beschrieben.



$R_1, R_2, R_3 = \text{Alkyl, Aryl, o-Alkyl, o-Aryl, N-Alkyl, N-Aryl, Cl}$

Die Arbeitsweise ist einfach: die jeweilige Phosphylverbindung wird mit der halbmolaren Menge **1** in wasserfreiem Benzol oder Toluol eine bis mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Der Reaktionsablauf wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt und dann die Reaktion abgebrochen, wenn die Ausgangsverbindung nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Reaktionsprodukte werden säulenchromatographisch (Variante A) oder durch Destillation (Variante B) gereinigt. Identifizierung: bekannte Verbin-

*Unter "Phosphylverbindungen" werden Phosphinyl-, Phosphonyl- und Phosphorylverbindungen verstanden.

dungen durch Vergleich der Schmelz- oder Siedepunkte; neu hergestellte Verbindungen durch Elementaranalyse sowie $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren. Einen Überblick über die hergestellten Verbindungen, Reaktionszeiten, Reinigungsvariante und Ausbeuten geben die Tabellen I-III.

TABELLE I
Thiophosphinsäurederivate aus den entsprechenden Phosphinsäurederivaten

Verbindung	Reaktionszeit (h)	Aufarbeitung	Ausbeute (%)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3$	1	A	80
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	1	A	84
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}_4\text{H}_{9-n}$	1	A	81
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2	A	83
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(-p)$	1	A	66

TABELLE II
Thiophosphonsäurederivate aus den entsprechenden Phosphonsäurederivaten

Verbindung	Reaktionszeit (h)	Aufarbeitung	Ausbeute (%)
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	2	A	81
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{OC}_4\text{H}_{9-n})_2$	2	A	60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2	B	83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_5$ $\quad $ $\quad \text{NHC}_4\text{H}_{9-n}$	2	A	77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{NHC}_4\text{H}_{9-n})_2$	2	A	70

TABELLE III
Thiophosphorsäurederivate aus den entsprechenden Phosphorsäurederivaten

Verbindung	Reaktionszeit (h)	Aufarbeitung	Ausbeute (%)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$	12	B	61
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}_4\text{H}_{9-n}$	12	A	75

Aus den Tabellen geht hervor, daß wegen der von den Phosphinsäure- über die Phosphonsäure- zu den Phosphorsäure-derivaten abnehmenden Reaktivität die Reaktionszeit in dieser Richtung zunimmt.

Als schwefelärmeres Endprodukt wurde das trimere cyclische Anhydrid **2** isoliert und charakterisiert.¹⁰ Zum Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **1** mit Carbonylverbindungen haben sich Lawesson und Mitarb.^{1a,2} geäußert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Versuchsvorschrift

50 mmol der Phosphylverbindung und 25 mmol **1**¹¹ werden in 100 ml wasserfreiem Benzol oder Toluol solange unter Rückfluß erhitzt, bis dünnenschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist.

Variante A: Der Ansatz wird in 100 ml Wasser gegossen, 3mal mit je 20 ml Benzol extrahiert und die vereinigten Extrakte mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol) gereinigt.

Variante B: Das Reaktionsprodukt wird nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert.

LITERATUR

1. A. A. Mitteilung, L. Horner und R. Gehring, *Phosphorus and Sulfur*, z.t. im drück.
- 1a. B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, 223 (1978).
2. B. S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, 293 (1978).
3. B. S. Pedersen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 2433 (1979).
4. G. Adiwidjaja, H. Günther und F. Vob, *Angew. Chem.*, **92**, 559 (1980).
5. K. Clausen und S.-O. Lawesson, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 43 (1980).
6. S. Scheibye, B. S. Pedersen und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, 229 (1978).
7. R. Shabana, S. Scheibye, K. Clausen, S. O. Olesen und S.-O. Lawesson, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 47 (1980).
8. S. Scheibye, J. Kristensen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 1339 (1979).
9. H. Hoffmann und G. Schuhmacher, *Tetrah. Lett.*, **1967**, 2963.
10. S.-O. Lawesson, Privatmitteilung.
11. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse und T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5018 (1956).