

## Über Thiophosphonsäureanhydride

Von

A. Ecker und U. Schmidt\*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 28. Dezember 1971)

### *Thiophosphonic Anhydrides*

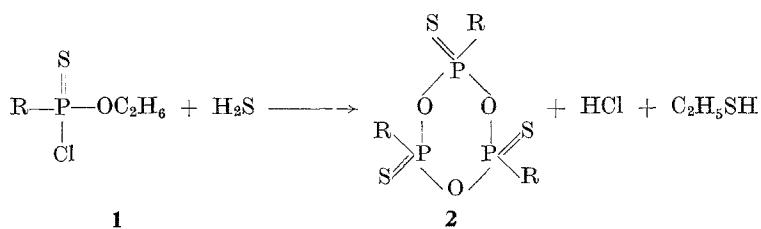
If hydrogen sulfide is passed into boiling O-alkyl-phosphonochloridothioates (**1**) trimer thiophosphonic anhydrides (**2**) are formed containing the sulfur outside the six-membered ring. The reaction of **2** with secondary amines gives salts of thiophosphonic monoamides that can be set free by acidification.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Thiophosphonsäure-O-esterchloride (**1**) entstehen Thiophosphonsäureanhydride (**2**), die trimer sind und den Schwefel exocyclisch am Phosphor gebunden enthalten. Die **2** reagieren mit sek. Aminen zu Salzen der bisher unbekanntenen Thiophosphonsäuremonoamide, die durch Ansäuern in Freiheit gesetzt werden können.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Thiophosphonsäureanhydride (**2**). *Anschütz* und *Wirth*<sup>1</sup> erhielten bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre aromatische Phosphine ein Trimeres der Formel  $(C_6H_5POS)_3$ , über dessen Struktur keine weiteren Angaben gemacht wurden. Thiophosphonsäureanhydride (**2**) sollen auch bei der kontrollierten Hydrolyse von Dithiophosphonsäureanhydriden und durch Umsetzung von Phosphonsäurechloriden mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart tertiärer Amine<sup>3</sup> entstehen.

Im Rahmen von Versuchen zur Addition von P—S-Verbindungen an Diene<sup>4</sup> beobachteten wir bei der Herstellung geeigneter Dienophile, daß durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Thiophosphonsäure-O-äthylesterchloride (**1**) bei deren Siedetemperatur die entsprechenden Thiophosphonsäureanhydride (**2**) gebildet werden. Im Gegensatz zu den Phosphonsäure-O-esterchloriden<sup>5</sup>, die sich bei höherer Temperatur zersetzen, sind die Thiophosphonsäure-O-äthylesterchloride bis etwa 200° stabil und lassen sich ohne Zersetzung destillieren. Auf Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur wirken die Thiophosphonsäure-O-esterchloride als Alkylierungsmittel.

\* Herrn Prof. Dr. H. Kratky freundschaftlich gewidmet.



R = Äthyl, Isopropyl, Cyclooctyl, Phenyl

Das gebildete Mercaptan wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und nachgewiesen. Die Reaktion ließ sich mit Äthyl-, Propyl-, Cyclooctyl-<sup>6</sup> und Phenylthiophosphonsäure-O-äthylesterchlorid durchführen.

Im Gegensatz zu den Dithiophosphonsäureanhydriden<sup>8</sup>, welche dimer sind, ermittelten wir sowohl osmotisch wie massenspektrometrisch für die Thiophosphonsäureanhydride (2) die trimere Struktur. Beim Aufbau von cyclischen Phosphorverbindungen, die neben Phosphor nur Schwefel oder Sauerstoff im Ring enthalten, kann man beobachten, daß bei Phosphor und Schwefel als Ringgliedern bevorzugt ein Viererring gebildet wird, wogegen Phosphor und Sauerstoff eine Sechseringbildung begünstigen. So lassen sich Thiophosphonsäuredichloride mit Schwefelwasserstoff zu den gespannten viergliedrigen Dithiophosphonsäureanhydriden umsetzen, während Thiophosphonsäure-O-esterchloride (1) den Sechsering bilden. Weitere Beispiele für die Bildung von Sechseringen unter Knüpfung der P—O—P-Bindung sind die Metaphosphorsäureester<sup>9</sup> und die Metaphosphorsäureamide<sup>10</sup>. Die Viererringbildung bei zwei Schwefel- und zwei Phosphoratomen als Ringgliedern läßt sich möglicherweise durch den größeren P—S-Abstand und die leichtere Deformierbarkeit des P—S—P-Valenzwinkels deuten.

Zur Strukturaufklärung von 2 wurden auch die IR-Spektren herangezogen. Eine Schwingungsbande der Phosphorylgruppe<sup>11</sup> (—P=O), die zwischen 1200 und 1300 cm<sup>-1</sup> liegen sollte, kommt nicht vor. Das Fehlen dieser P=O-Schwingung deutet darauf hin, daß hier Verbindungen mit exocyclisch gebundenem Schwefel vorliegen müssen. Diese Deutung wird durch das Auftreten einer starken Bande um 940 cm<sup>-1</sup>, die einer antisymmetrischen Streckerschwingung<sup>12</sup> der P—O—P-Bindung zuzuordnen ist, und durch zusätzliche Absorptionsbanden zwischen 600 und 800 cm<sup>-1</sup> für P—S-Schwingungen<sup>13</sup> unterstützt.

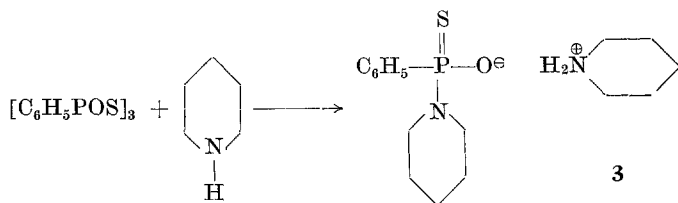
Thermodynamische Berechnungen bestätigen ähnlich den Ansätzen für die Isomerisierung von Thiopyrophosphaten<sup>14</sup>, daß in 2 das Gleichgewicht zwischen Thion- und Thiolform auf seiten der ersteren liegt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen neben der H—H-Kopplung noch eine P—H-Kopplung, die zum Beispiel für die Methylprotonen in Äthylthiophosphonsäureanhydrid 26 Hz erreicht. Beim Propan-2-thiophosphon-

säureanhydrid erfolgt eine zusätzliche Aufspaltung infolge magnetischer Nichtäquivalenz der geminalen Methylgruppen des Isopropylrestes, woraus man auf das Vorhandensein eines Asymmetriezentrums<sup>15</sup> schließen kann.

Die Monothiophosphonsäureanhydride sind im Gegensatz zu den Dithiophosphonsäureanhydriden in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und gegenüber dem Angriff von Wasser, Alkohol und Aminen wesentlich stabiler. Bei längerem Kochen (20 Stdn.) von Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid in Wasser ist kaum eine Hydrolyse festzustellen; Benzolthiophosphonsäureanhydrid reagiert schneller mit Wasser, jedoch langsamer als das entsprechende Dithiophosphonsäureanhydrid. Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid setzt sich mit Alkoholen unter Bedingungen, unter denen ein Stillstand der Reaktion auf der Stufe der Dithiopyrophosphonsäureester ausgeschlossen wird, zu Thiophosphonsäure-O-alkylestern um, die als asymmetrische Phosphorverbindungen mit Chinin in die optischen Antipoden gespalten werden können<sup>16</sup>.

Bei der Reaktion mit Dienen entstehen keine Dihydro-1,2-thiaphosphorin-2-oxyde, sondern die entsprechenden Sulfide, die mit dem Reaktionsprodukt<sup>14</sup> aus Dien und Dithiophosphonsäureanhydrid identisch sind. Man muß daher annehmen, daß entweder die Thiophosphonsäureanhydride sich disproportionieren unter Bildung schwefelreicherer Bruchstücke, die sich dann mit dem Dien weiter umsetzen oder daß zunächst eine Addition des Diens an die exocyclische P=S-Bindung erfolgt und dieses Produkt mit überschüssigem **2** unter Austausch von P=O gegen P=S zu 3,6-Dihydro-1,2-thiaphosphorinsulfid weiterreagiert. Letztere Annahme wird durch das Ergebnis der Reaktion von **2** mit Triphenylphosphinoxyd, wobei ein Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel zu Triphenylphosphinsulfid stattfindet, gestützt.

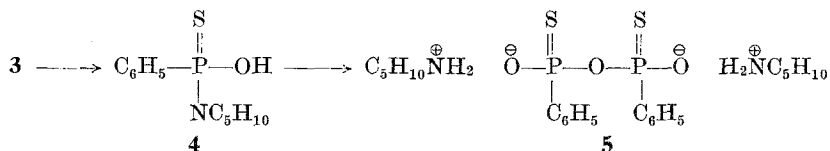
Die Umsetzung der Thiophosphonsäureanhydride mit Aminen führt ohne Isomerisierung zu Salzen der Thiophosphonsäuremonoamide. Benzolthiophosphonsäureanhydrid reagiert mit Piperidin unter Bildung des Piperidiniumsalzes des Benzolthiophosphonsäurepiperidids (**3**).



Das Fehlen einer P=O-Schwingung im IR-Spektrum und das Auftreten von PO—H-Banden bei  $2500\text{ cm}^{-1}$  und P—O-Banden bei  $1060\text{ cm}^{-1}$

bestätigen, daß bei der Reaktion von 2 mit Piperidin die P=S-Bindung intakt bleibt.

Durch Ansäuern von 3 mit verd. Salpetersäure läßt sich das Benzolthiophosphonsäurepiperidid (4) in Freiheit setzen. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht (241) und die Analysendaten stimmen mit den ber. Werten überein, die IR- und NMR-Spektren stehen mit der Struktur im Einklang.



Wenn das Benzolthiophosphonsäurepiperidid (4) längere Zeit hindurch feuchter Luft ausgesetzt ist, wandelt es sich in ein in Chloroform lösliches Salz um, dessen Molekulargewicht sich massenspektrometrisch nicht ermitteln läßt, weil sofort Piperidin abgespalten wird. Im IR-Spektrum kommt zu den Banden, die auch bei 3 auftreten, noch eine starke P—O—P-Schwingungsbande bei  $920\text{ cm}^{-1}$  hinzu. Auf Grund des NMR-Spektrums, das Protonensignale mit Intensitäten im Verhältnis von 12 : 8 : 10 : 4 zeigt, und infolge des dampfdruckkosmetrisch bestimmten Molekulargewichts erweist sich diese Verbindung als das Bis-piperidiniumsalz der Benzoldithiopyrophosphonsäure (5).

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für Mittel zur Anschaffung eines CH-7-Massenspektrometers und eines XL100-NMR-Spektrometers.

### Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Massenspektren stand uns das Spektrometer CH 7 (Varian MAT) zur Verfügung. Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Spektrophotometer Modell 237 der Fa. Perkin Elmer durchgeführt, die NMR-Spektren wurden auf dem 60-MHz-Gerät A-60 A der Fa. Varian gemessen.

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiophosphonsäureanhydride

In das entsprechende Thiophosphonsäure-O-esterchlorid (1) wird mehrere Stdn. bei der Siedetemp.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Je stärker der  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom und je intensiver die Kühlung im Rückflußkühler ist, desto bessere Ausbeuten ergeben sich. Nach dem Abkühlen fallen die Thiophosphonsäureanhydride an, die sich aus Essigester umkristallisieren lassen. Wenn die Thiophosphonsäure-O-esterchloride durch Thiophosphonsäuredichloride verunreinigt sind und daher bei der Reaktion Dithiophosphonsäureanhydride mitentstehen, können die Thiophosphonsäureanhydride (2) von den Dithiophosphonsäureanhydriden, die in org. Lösungsmitteln schwer löslich sind, durch Extraktion mit absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Äther abgetrennt werden.

*Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid (II)*

In 95 g Propan-2-thiophosphonsäure-O-äthylesterchlorid wird 6 Stdn. bei 190 °C H<sub>2</sub>S eingeleitet. Nach dem Abkühlen über Nacht fallen 55 g weiße Kristalle aus, die, aus Essigester/Petroläther umkristallisiert, den Schmp. 81—82 °C haben (42 g).

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>POS)<sub>3</sub> (366,38). Ber. C 29,50, H 5,77, S 26,44.  
Gef. C 29,26, H 5,62, S 26,10, *MG* 376 dampfdruckosm.  
366 massenspektrometr

*Cyclooctanthiophosphonsäureanhydrid (III)*

(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>POS)<sub>3</sub> (570,75) Ber. C 50,50, H 7,94, S 16,85.  
Gef. C 50,48, H 7,76, S 16,77.  
*MG* 570

*Benzolthiophosphonsäureanhydrid (IV)*

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>POS)<sub>3</sub> (468,42), *MG* 468 (massenspektrometr.)  
Ber. C 46,10, H 3,20, S 20,5.  
Gef. C 45,60, H 3,60, S 20,9.

*Propan-2-thiophosphonsäure-O-äthylester (IV)*

2 g Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid und 10 ml absol. Äthanol werden im Bombenrohr 4 Stdn. auf 140 °C erwärmt. Nach Abziehen des Alkohols wird der Rückstand bei 0,01 mm und 80 °C Badtemp. destilliert, wobei 2,5 g (92%) farblose Flüssigkeit, die mit Vergleichssubstanz identisch ist, übergehen.

NMR (in CCl<sub>4</sub> und mit TMS als innerem Standard).

Isopropyl: CH<sub>3</sub> 1,26 ppm (6H), *J*<sub>H-H</sub> = 6,4 Hz, *J*<sub>P-H</sub> = 20 Hz, dubl. dubl.

CH 2,05 ppm (1H), *J*<sub>H-H</sub> = 6,4 Hz, mult.

O-Äthyl: CH<sub>3</sub> 1,33 ppm (3H), *J*<sub>H-H</sub> = 7 Hz, tripl.

CH<sub>2</sub> 4,01 ppm (2H), *J*<sub>H-H</sub> = 7 Hz, *I*<sub>P-H</sub> = 10 Hz, dubl. quart.

PO—H: OH 8,25 ppm (1H), singl.

*Umsetzung von Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid mit Butadien*

8,5 g Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid und 50 ml Butadien werden im Bombenrohr 10 Tage bei 80 °C stehengelassen. Danach wird nicht umgesetztes und dimerisiertes Butadien abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 110° (Badtemp.) und 0,001 mm Druck gehen 5 g farbl. Flüssigkeit über, die in DC, NMR und IR mit Propan-2-(3,6-dihydro)-1,2-thiaphosphorin-2-sulfid identisch ist.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>PS<sub>2</sub>. Ber. C 43,73, H 6,81, S 33,35.  
Gef. C 43,88, H 6,67, S 33,60.

*Reaktion von Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid mit Triphenylphosphinoxyd*

1,2 g Propan-2-thiophosphonsäureanhydrid werden mit 3 g Triphenylphosphinoxyd in 50 ml Toluol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten und Einengen der Lösung werden vom öligen Rückstand farblose Kristalle abgetrennt, die nach DC und GC aus einem Gemisch von Triphenylphosphinsulfid und -oxyd bestehen.

Tabelle 1. Thiophosphonsäureanhydride

	Ausb., %	Schmp., °C	IR <sup>a</sup> P—O—P	ppm	Int.	$I_{H-H}$	$I_{P-E}$	Mult.	
I	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> POS) <sub>3</sub>	39	49—53	928	1,38 2,47	3 2	7 7	26 14	dubl. tripl. sext.
II	((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHPOS) <sub>3</sub>	66	81—82	928	1,33 2,63	6 1	7 7	24 21	dubl. dubl. dez.
III	(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> POS) <sub>3</sub>	61	129	930	1,60	15			singl.
IV	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> POS) <sub>3</sub>	57	143—145	945	7,50 8,06	3 2			mult. mult.

<sup>a</sup> Aufgenommen als KBr-Preßling.<sup>b</sup> Mit TMS als innerem Standard; I und III in CCl<sub>4</sub>, I und IV in CDCl<sub>3</sub>.<sup>c</sup> Zusätzliche Aufspaltung infolge magnetischer Nichtäquivalenz.

*Piperidiniumsalz des Benzolthiophosphonsäurepiperidids (3)*

5 g Benzolthiophosphonsäureanhydrid (IV) werden 3 Stdn. mit 30 ml Piperidin unter Rückfluß gekocht. Nachdem man überschüss. Piperidin an der Pumpe bei 30 °C abgezogen und den Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert hat, erhält man 8,5 g (87%) krist. **3**, Schmp. 140—143 °C.

$C_{16}H_{27}N_2OPS$ . Ber. C 59,10, H 8,00, N 8,60, S 9,80.  
Gef. C 58,92, H 7,86, N 8,73, S 9,90.

NMR (in  $CDCl_3$  und mit TMS als innerem Standard).

Piperidin:  $CH_2$  1,45 ppm (12H), singl.; 2,95 ppm (8H), singl.

Phenyl: CH 7,33 ppm (3H), mult.; 7,88 ppm (2H), mult.

$NH_2$ : 9,22 ppm (2H), singl.

*Morpholiniumsalz des Benzolthiophosphonsäuremorpholids*

1 g Benzolthiophosphonsäureanhydrid und 1,1 g Morpholin werden in 10 ml absol. Benzol 1 Stde. gerührt und zur Vervollständigung der Reaktion 30 Min. erwärmt. Nach Abkühlen, Einengen und Verdünnen mit Äther fallen 2 g farbl. Kristalle aus, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 127—128 °C schmelzen.

$C_{14}H_{23}N_2O_3PS$ . Ber. C 50,88, H 7,01, N 8,50, S 9,70.  
Gef. C 51,05, H 7,05, N 8,22, S 9,24.

NMR (in  $CDCl_3$  und mit TMS als innerem Standard).

Morpholin:  $CH_2$  3,02 ppm (8H), mult.; 3,66 ppm (8H), mult.

Phenyl: CH 7,41 ppm (3H), mult.; 7,90 ppm (2H), mult.

$NH_2$ : 9,61 ppm (2H), singl.

*Benzolthiophosphonsäurepiperidid (4)*

Zu 1,5 g Piperidiniumsalz des Benzolthiophosphonsäurepiperidids, in warmem Wasser gelöst, wird verd.  $HNO_3$  zugegeben. Die beim Abkühlen ausgefallene Säure wird mit  $CH_2Cl_2$  und Aceton gewaschen und anschließend im Vak. getrocknet. 1,2 g (95%) Benzolthiophosphonsäurepiperidid, Schmp. 123—124 °C.

$C_{11}H_{16}NOPS$  (241,28). Ber. C 54,80, N 5,80, S 13,30.  
Gef. C 54,91, N 5,91, S 13,39, *MG* 241.

## Massenspektrum von Benzolthiophosphonsäurepiperidid:

<i>M/e</i>	28	29	30	31	32	42	47	51	55	56	57	63	70
Rel. %	76	31	22	22	41	26	29	21	26	42	21	9	7
<i>M/e</i>	77	83	84	90	157	164	208	241					
Rel. %	21	100	28	32	13	2	37	26					

*Bis-piperidiniumsalz der Benzoldithiopyrophosphonsäure*

0,5 g Benzolthiophosphonsäurepiperidid wurden ein Jahr lang stehen gelassen. Das halbkristalline Produkt wurde danach mit Aceton behandelt, der Niederschlag (0,4 g) filtriert und im Vak. getrocknet, Schmp. 188—189 °C.

$C_{22}H_{34}O_3P_2S_2$  (472,57). *MG*. Gef. 490 (dampfdruckosm.).

NMR (in  $\text{CDCl}_3$  und mit TMS als innerem Standard).  
Piperidin:  $\text{CH}_2$  1,48 ppm (12H), singl.; 2,93 ppm (8H), singl.  
Phenyl:  $\text{CH}$  7,30 ppm (6H), mult.; 8,03 ppm (4H), mult.  
 $\text{NH}_2$ : 8,92 ppm (4H), singl.

### Literatur

- <sup>1</sup> L. Anschütz und H. Wirth, *Naturwissensch.* **43**, 16 (1956).
- <sup>2</sup> A. N. Kinnear und E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437.
- <sup>3</sup> DAS. 1131670 (1960) Erf.: R. Schliebs; *Chem. Abstr.* **57**, 16660 (1962).
- <sup>4</sup> A. Ecker, J. Boie und U. Schmidt, *Angew. Chem.* **83**, 178 (1971).
- <sup>5</sup> M. F. Hersman und L. F. Audrieth, *J. Org. Chem.* **23**, 1889 (1958).
- <sup>6</sup> Cyclooctylthiophosphonsäure-O-äthylesterchlorid wurde aus Cyclooctylthiophosphonsäure-dichlorid<sup>7</sup>, das durch Bestrahlen von Cyclooctan und Thiophosphorylchlorid mit einer Hg-Niederdrucklampe gewonnen wurde, synthetisiert.
- <sup>7</sup> U. Schmidt und A. Ecker, *Angew. Chem.* **82**, 444 (1970).
- <sup>8</sup> P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1962**, 300.
- <sup>9</sup> F. Cramer und H. Hettler, *Chem. Ber.* **91**, 1181 (1958).
- <sup>10</sup> A. Michaelis, *Ann. Chem.* **326**, 172 (1903).
- <sup>11</sup> C. Meyrick und H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1950**, 225.
- <sup>12</sup> L. C. Thomas und R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* **20**, 489 (1964).
- <sup>13</sup> L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London: Methuen. 1958.
- <sup>14</sup> R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*, S. 123. London: Academic Press. 1963.
- <sup>15</sup> W. Mc. Farlane, *Chem. Comm.* **1968**, 229.
- <sup>16</sup> H. S. Aaron, J. Braun, Th. M. Shryne, H. F. Frack, G. E. Smith, R. T. Uyeda und J. I. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 596 (1960).