

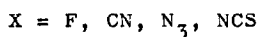
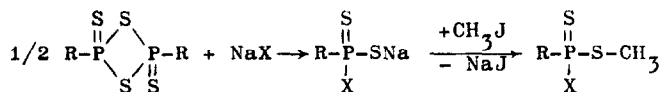
UMSETZUNGEN MIT p-METHOXYPHENYL-DITHIO-PHOSPHONSÄURE-
ANHYDRID

H.Hoffmann und G.Schumacher

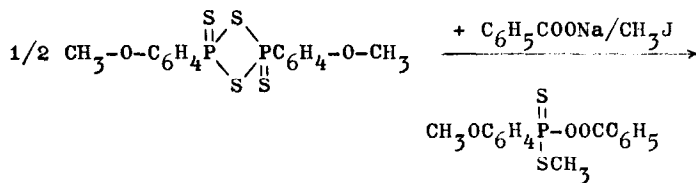
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Mainz

(Received 18 April 1967)

NACH Arbeiten von G.Schrader und R.Cölln¹ sowie von E.Fluck und Mitarb.² besitzen Dithio-phosphonsäure-anhydride ein ausgezeichnetes Additionsvermögen. Z.B. entstehen mit Alkalifluoriden, Cyaniden und Rhodaniden Salze, die mit Methyljodid glatt zu Derivaten der S-Methyl-dithio-phosphonsäuren alkyliert werden können¹:

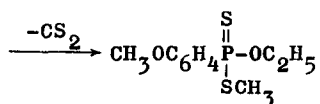
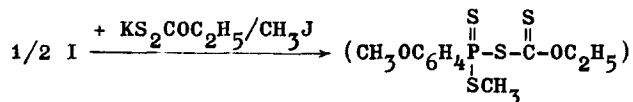


Die Umsetzung von p-Methoxyphenyl-dithio-phosphonsäureanhydrid (I) mit Natriumbenzoat und Methyljodid führt unter ähnlichen Bedingungen zu dem Anhydrid II:



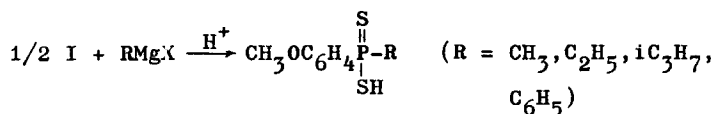
II

Mit Kaliumxanthogenat und Methyljodid hingegen wird aus I nicht das erwartete Anhydrid erhalten, sondern unter Verlust von CS_2 der Ester III:

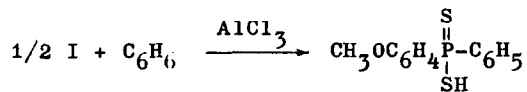


III

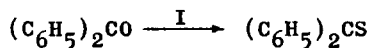
Interessante präparative Möglichkeiten eröffnet die Addition von Grignard-Verbindungen an Dithio-phosphon-säure-anhydride. I reagiert in ätherischer Suspension glatt mit Alkyl- und Aryl-Magnesiumhalogeniden, wobei nach saurer Aufarbeitung in guten Ausbeuten (70-90% d.Th.) Dithio-phosphinsäuren entstehen:



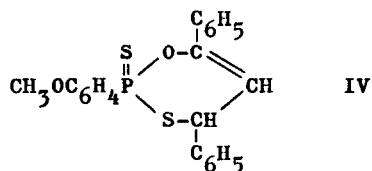
Dithio-phosphinsäuren mit aromatischen Substituenten können auch durch Friedel-Crafts-Reaktion erhalten werden, wie am Beispiel der Umsetzung von I mit Benzol und Aluminiumchlorid gezeigt werden konnte:



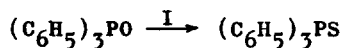
Schwierigkeiten treten jedoch beim Versuch, CH-acide Verbindungen mit Carbonyl-Gruppen an I zu addieren, auf. Es kann dabei ein Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs gegen Schwefel eintreten. Glatt verläuft ein solcher Austausch im Falle des Benzophenons, aus dem nach achtstündigem Kochen mit I in Acetonitril Thiobenzophenon in 63% Reinausbeute erhalten wurde:



Analog verhält sich Campher. Mit Benzalacetophenon hingegen wurde ein 1:1-Addukt der wahrscheinlichen Konstitution IV erhalten:



Einen Ersatz von Sauerstoff gegen Schwefel bewirkt I auch bei der Umsetzung mit Phosphinoxiden. Im Gegensatz zu Phosphorpentasulfid reagiert I dabei schon unter relativ milden Bedingungen. Z.B. wird aus Triphenylphosphinoxid nach eineinhalbstündigem Kochen mit I in Acetonitril Triphenylphosphinsulfid in 70% Reinausbeute erhalten:



Literaturhinweise

¹G.Schrader und R.Cölln

DAS 1104506 (1959), Farbf.Bayer C. 1961, 16253

DAS 1124946 (1959), Farbf.Bayer C. 1962, 16465

DAS 1104417 (1959), Farbf.Bayer C. 1961, 16253

²E.Fluck und Mitarb., Angew.Chem. 78, 677 (1966)

Angew.Chem. 79, 243 (1967)