

GÜNTER HILGETAG und HERBERT TEICHMANN

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XII¹⁾**Alkylierungen mit Phosphor- bzw. Thiophosphorsäureestern und Antimon(V)-chlorid**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 20. November 1962)

Trialkylester und Dialkylester-chloride der Phosphor- und Monothiophosphorsäure erfahren in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid eine ungewöhnliche Steigerung ihrer alkylierenden Eigenschaften. Derartig aktivierte Phosphate und Thiophosphate sind u. a. zur Alkylierung des Äthersauerstoffs befähigt.

Alkylierende Eigenschaften von Phosphorsäureestern sind seit etwa 30 Jahren bekannt und wurden gelegentlich präparativ verwertet²⁾; an Thiophosphaten hat man analoge Fähigkeiten erst in jüngerer Zeit beobachtet^{3,4)}. In beiden Reihen sind die einfachen Trialkylester mit Ausnahme der Methyl- und Benzylester allerdings nur schlechte Alkylierungsmittel. Ersetzt man jedoch eine oder gar zwei Alkoxygruppen der Trialkylester durch stärker elektronegative Substituenten wie Chlor oder Aroxy, so nimmt das Alkylierungsvermögen beträchtlich zu⁵⁾, da die Induktionswirkung der Substituenten eine stärkere Polarisierung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung verursacht.

Eine gleichgerichtete Polarisierung einfacher, keine aktivierenden Gruppen enthaltender Trialkylphosphat- bzw. -thionophosphat-Moleküle sollte sich erzwingen lassen, wenn es gelingt, die Donatoreigenschaften des Phosphorylsauerstoffs bzw. des Thiophosphorylschwefels mit Hilfe geeigneter Lewis-Säuren zu mobilisieren. Tatsächlich werden die nur schwach ausgeprägten alkylierenden Eigenschaften z. B. des Triäthylphosphats und -thionophosphats in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid ganz enorm gesteigert. Die Systeme $(RO)_3PX/SbCl_5$ ($X = O, S$) sind den stärksten bekannten Alkylierungsmitteln vergleichbar. Während beispielsweise die Alkylierung aromatischer Amine mit Triäthylphosphat Temperaturen um 200° und darüber erfordert, läßt sich mit dem gleichen Ester in $SbCl_5$ -Gegenwart Diäthyläther weit unterhalb Raumtemperatur zum Triäthylxonium-hexachloroantimonat alkylieren.

¹⁾ XI. Mitteil.: G. HILGETAG, K.-H. SCHWARZ, H. TEICHMANN und G. LEHMANN, Chem. Ber. **93**, 2687 [1960].

²⁾ Literaturzusammenfassung: H. TEICHMANN und G. HILGETAG, J. prakt. Chem. [4] **16**, 45 [1962].

³⁾ J. LECOCQ und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2381; G. HILGETAG und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 90, 97, 104 [1959]; G. HILGETAG, G. LEHMANN, A. MARTINI, G. SCHRAMM und H. TEICHMANN, ebenda [4] **8**, 207 [1959]; N. N. MELNIKOW, K. D. SCHWEZOWA-SCHILOWSKAJA und I. M. MILSCHEIN, J. allg. Chem. [russ.] **30**, 197 [1960]; N. N. MELNIKOW, B. A. CHASKIN und K. D. SCHWEZOWA-SCHILOWSKAJA, ebenda **31**, 3605 [1961].

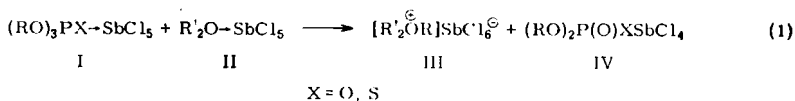
⁴⁾ G. HILGETAG, G. SCHRAMM und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 73 [1959].

⁵⁾ Zusammenfassung: H. TEICHMANN und G. LEHMANN, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. **1962**, Nr. 5.

Noch glatter verläuft die Alkylierung von Äthern mit Trialkylthionophosphaten⁶⁾. Tropft man zu einer ätherischen Triäthylthionophosphat-Lösung unter guter Kühlung die doppelt molare Menge SbCl_5 , so läßt sich nach mehrstündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur Triäthylxonium-hexachloroantimonat in praktisch quantitativer Ausbeute isolieren. Es dürfte sich hier um die bequemste und ergiebigste Synthese dieser Verbindung handeln, die an Einfachheit der des entsprechenden Tetrafluorborats nach der bekannten MEERWEINschen Epoxyd-Methode⁷⁾ kaum nachsteht.

Höhere Trialkylester reagieren in grundsätzlich gleicher Weise. So kann man durch Alkylierung von Di-n-butyläther mit Tri-n-butylthionophosphat und SbCl_5 in einem Reaktionsschritt analog zum Tri-n-butyl-oxoniumsalz gelangen, das bisher nur über das sekundäre Oxoniumsalz zugänglich war⁸⁾. Ebenso sind bei Verwendung stöchiometrischer Äthermengen in indifferenten Lösungsmitteln gemischte Oxoniumsalze darstellbar.

Die Oxoniumsalz-Bildung läßt sich gemäß Gl. (1) als Resultat der Reaktion zwischen einem sehr instabilen Ester-Addukt I und einem Ätherat II des SbCl_5 verstehen. Im Gegensatz zu den von uns kürzlich¹⁾ beschriebenen AgNO_3 -Thionophos-



phat-Komplexen sind die SbCl_5 -Addukte I derart extrem reaktionsfähig, daß sie nicht in Substanz isolierbar sind. Bei tiefen Temperaturen wird zwar z. B. aus Trimethylthionophosphat und SbCl_5 im Molverhältnis 1 : 1 eine feste gelbe Substanz erhalten, die sich jedoch schon weit unterhalb Raumtemperatur irreversibel verändert (vgl. die folgende Mitteil.); die höheren Homologen bilden mit SbCl_5 bei vorsichtiger Arbeitsweise flüssige Addukte, welche ebenfalls nicht unzersetzt isoliert werden können.

Die Formulierung der Addukte I mit dem Phosphorylsauerstoff bzw. Thiophosphorylschwefel als Koordinationszentrum kann sich, soweit es die Trialkylphosphat-Addukte betrifft, auf ein umfangreiches Material aus den verschiedensten Klassen von Phosphorylverbindungen stützen; besonders überzeugend ist der Beweis für die Phosphorylsauerstoff-Metall-Koordination im Falle der SbCl_5 -Addukte des Phosphoroxychlorids⁹⁾ und des Trimethylphosphinoxyds¹⁰⁾ sowie der Verbindung $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ¹¹⁾ durch Röntgen-Strukturanalysen geführt worden. Anders liegen die Verhältnisse bei Thiophosphorylverbindungen, von denen außer einigen wenigen Phosphinsulfid-Addukten^{12,13)} offenbar

6) Vorläufige Mitteil.: H. TEICHMANN und G. HILGETAG, *Naturwissenschaften* **47**, 39 [1960].

7) H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING und E. PFEIL, *J. prakt. Chem.* [2] **147**, 257 [1937]; H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, ebenda [2] **154**, 83 [1939].

8) F. KLAGES und H. MEURESCH, *Chem. Ber.* **86**, 1322 [1953].

9) I. LINDQVIST und C.-I. BRÄNDÉN, *Acta chem. scand.* **12**, 134 [1958]; *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **12**, 642 [1959].

10) C.-I. BRÄNDÉN und I. LINDQVIST, *Acta chem. scand.* **15**, 167 [1961].

11) J. E. FLEMING und H. LYNTON, *Chem. and Ind.* **1959**, 1409; **1960**, 1415.

12) E. BANNISTER und F. A. COTTON, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 1959; M. BECKE-GOERING und H. THIELEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 33 [1961].

13) R. A. ZINGARO und R. M. HEDGES, *J. physic. Chem.* **65**, 1132 [1961].

kaum Additionsverbindungen bekannt sind¹⁴). Immerhin ergibt sich aus IR-Spektren von Phosphinsulfid-Halogen-Addukten¹³) ein bescheidener Anhalt für den Donorcharakter des Thiophosphorylschwefels. Auch das gleichartige Verhalten von Phosphor- und Thionophosphorsäureestern gegenüber SbCl_5 läßt auf vergleichbare, wenn auch häufig schwächer ausgeprägte^{13, 16}) Donor-Eigenschaften des Thiophosphorylschwefels schließen.

Bereits P. PISTSCHIMUKA¹⁵) hatte an Additionsverbindungen verschiedener Metallhalogenide wie HgCl_2 , FeCl_3 , FeBr_3 mit Mono-, Di- und Trithiophosphorsäuretrialkylestern beobachtet, daß sie beim Erhitzen z. T. außerordentlich leicht Alkylhalogenid abspalten, was sich durch eine analoge Aktivierung des Estermoleküls durch die jeweilige Lewis-Säure erklären läßt. Ebenso ist das Verhalten der von W. GERRARD und P. F. GRIFFEY¹⁷) beschriebenen Trialkylphosphat- BCl_3 -Addukte zu verstehen, die je nach Natur der Alkylgruppen verschieden leicht Alkylhalogenid abgeben. Auch die gelegentlich beobachtete¹⁸) leichte Zersetzlichkeit der bei der Extraktion von Schwermetallsalzen mit Trialkylphosphaten anfallenden organischen Phasen oder Additionsverbindungen dürfte auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Während SbCl_5 bei den Triestern der Phosphor- und Thiophosphorsäure eine extrem leicht eintretende Alkylspaltung auslöst, reagiert es mit Estern schwächerer anorganischer Säuren völlig andersartig. Nach A. MEUWSEN und H. MÖGLING¹⁹) setzt sich SbCl_5 mit Dimethyl- und Diäthylsulfid, Äthylhypochlorit und Tetraäthylsilicat unter Bildung von Alkoxyantimon-tetrachlorid, ROSbCl_4 , um; der Ester der schwächsten Säure, das Silicat, liefert dabei die höchsten Ausbeuten, wogegen Diäthylsulfat überhaupt nicht reagiert²⁰). Diese Ester schwacher Säuren, die keine oder nur ganz schlechte Alkylierungsmittel sind, gehen also mit SbCl_5 eine Acylspaltung ein. Weitgehend analog verhalten sich die Orthoester der Kohlensäure^{21, 22}) und der Carbonsäuren^{21, 23}).

Die neben den Oxoniumsalzen als Reaktionsprodukte zu erwartenden Tetrachlorantimon-Verbindungen IV sind nicht stabil, da die Fähigkeit der SbCl_5 -Addukte I zur Alkylchlorid-Abspaltung (ebenso wie die der entsprechenden BCl_3 -Verbindungen¹⁷) nach Abgabe eines Moleküls RCl offensichtlich noch nicht erschöpft ist. So hinterläßt z. B. das ätherische Filtrat der Triäthylxoniumsalz-Darstellung aus Triäthylthionophosphat nach dem Abziehen des Äthers ein bräunliches, nicht mehr ätherlösliches Öl. Das Alkylierungsvermögen von IV ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{S}$) macht sich bereits unter Normaldruck bei Raumtemperatur und darunter bemerkbar und ist

¹⁴) Bei den von P. PISTSCHIMUKA¹⁵) aus Trialkylthionophosphaten mit verschiedenen Metallsalzen erhaltenen Verbindungen handelt es sich nur z. T. um Thionophosphat-Addukte; darüber wird später berichtet werden.

¹⁵) J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 [1911]; J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1406 [1912].

¹⁶) Vgl. auch M. ZACKRISSON, Acta chem. scand. **15**, 1785 [1961].

¹⁷) Chem. and Ind. **1959**, 55; J. chem. Soc. [London] **1960**, 3170; **1961**, 4095.

¹⁸) T. H. SIDDALL III, Ind. Engng. Chem. **51**, 41 [1959]; A. J. MOFFAT und R. D. THOMPSON, J. inorg. nuclear Chem. **16**, 365 [1961].

¹⁹) Z. anorg. allg. Chem. **285**, 262 [1956].

²⁰) Nach eigenen Beobachtungen erfolgt jedoch in Gegenwart von Äther sowohl mit Dimethyl- als auch mit Diäthylsulfat eine noch nicht im einzelnen untersuchte Reaktion.

²¹) H. MEERWEIN, Angew. Chem. **67**, 374 [1955], u. zw. S. 379.

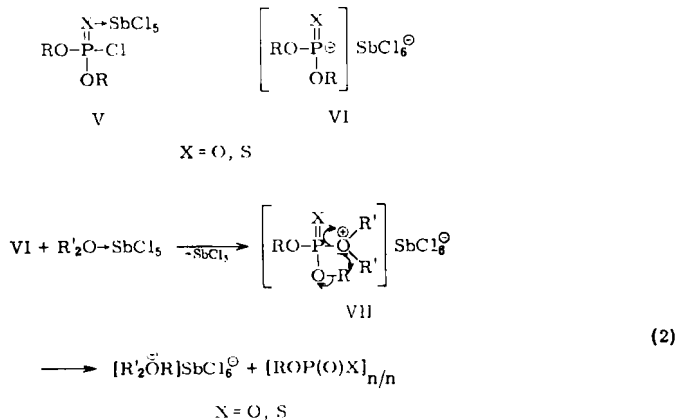
²²) F. KLAGES und E. ZANGE, Chem. Ber. **92**, 1828 [1959].

²³) H. MEERWEIN, K. BODENBENNER, P. BORNER, F. KUNERT und K. WUNDERLICH, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 [1960].

dabei anscheinend mit wenig übersichtlichen Disproportionierungsreaktionen*) gekoppelt; so wird es verständlich, daß nach quantitativer Isolierung von Triäthylxoniumsalz die ätherische Mutterlauge beim Stehenlassen weitere Mengen des gleichen Salzes abscheidet bis zu einer Gesamtausbeute von ca. 110%, bezogen auf Gl. (1) (vgl. das analoge Verhalten des entsprechenden Tetrachlorantimon-dimethylthiophosphats²⁴⁾). Bei den sich von den schwefelfreien Trialkylphosphaten ableitenden Tetrachlorantimon-Verbindungen IV scheint die Zersetzung andersartig abzulaufen und für die allmähliche Dunkelfärbung der aus Phosphorsäureestern hergestellten Oxoniumsalz-Ansätze verantwortlich zu sein; anfangs fallen die Oxoniumsalze auch hier, ebenso wie bei Verwendung von Thiophosphaten, rein weiß an. Die Tendenz zur Verfärbung macht eine schnelle Aufarbeitung erforderlich, was sich auf die Oxoniumsalz-Ausbeute nachteilig auswirkt.

Die Anwendbarkeit dieser neuen Darstellungsmethode für Trialkyloxonium-hexachloroantimonate ist nicht auf die tertiären Ester der Phosphor- und Thiophosphorsäure beschränkt. Ebenso glatt reagieren die Diesterchloride beider Reihen. Da das Chloratom der Esterchloride zur Bildung des Hexachloroantimonat-Ions beiträgt, ist hier nur die halbe Menge Antimon(V)-chlorid erforderlich. In der Bruttoreaktion ergibt sich ein Umsatz von Chlorphosphat, Äther und $SbCl_5$ im Molverhältnis 1 : 1 : 1 zu Oxoniumsalz und Metaphosphat; das Metaphosphat scheidet sich häufig als ölige Schicht aus den Mutterlauen ab.

Für die Aktivierung der Esterchloride kommt neben der Sauerstoff- bzw. Schwefel-Koordination (V) auch ein Chloridionen-Übergang (VI) in Frage. Ob die Oxoniumsalz-Bildung aus den Esterchloriden über eine primäre Phosphorylierung des Äthersauerstoffs zu VII verläuft (Gl.2), kann vorerst nicht entschieden werden. Schwefel-Isologe von VII treten mit großer Wahrscheinlichkeit beim Abbau von Thiophosphat-



*) *Anm. b. d. Korr.*: Bei dem vergleichbaren Äthoxyantimontetrachlorid sind derartige in polaren Solventien außerordentlich rasch verlaufende Disproportionierungsreaktionen inzwischen durch Isotopenaustauschmessungen bewiesen worden: L. KOLDITZ und W. RÖHNSCH, *Z. anorg. allg. Chem.* **315**, 213 [1962].

²⁴⁾ H. TEICHMANN und G. HILGETAG, *Chem. Ber.* **96**, 1454 [1963], nachstehend.

acidiumsalsen auf und zerfallen offenbar auch im Sinne von Gl. (2)²⁴⁾. Die Acylierbarkeit von Äthern mit Carbonsäurehalogeniden und Lewis-Säuren wie SbCl_5 oder BF_3 ist bekannt²⁵⁾.

Alkylierungen durch mit SbCl_5 aktivierte Phosphate und Thiophosphate sind selbstverständlich nicht nur zur Gewinnung von Oxoniumsalsen verwertbar. Der Bereich der präparativen Möglichkeiten ist noch nicht abgesteckt. Orientierende Versuche an Thioäthern lassen auch hier den markanten Unterschied zum Verhalten der nicht aktivierten Ester erkennen: Trimethylthionophosphat allein methyliert z. B. Dimethylsulfid bei 90° in 12 Std. zu ca. 18%⁴⁾, in Gegenwart von SbCl_5 aber bereits in der Kälte zu 77%. Ein besonders eindruckvolles Beispiel für das Alkylierungsvermögen aktivierter Thiophosphate, die Alkylierung des Trialkylthionophosphat-Moleküls selbst, wird in der folgenden Mitteil.²⁴⁾ beschrieben.

Über die Grenzen der Anwendbarkeit des neuen Alkylierungsverfahrens lassen sich bisher zwei Angaben machen. Einmal wirkt sich die Gegenwart aromatischer Verbindungen störend aus, da der aromatische Kern durch SbCl_5 leicht chloriert wird. Die Ansätze färben sich schnell dunkelgrün bis schwarz. Weiterhin sind die aktivierten Phosphate bzw. Thiophosphate überall dort nicht anwendbar, wo die Lewis-Säure durch Bildung stabiler Addukte der Reaktion entzogen wird. So erhält man z. B. beim Versuch, Dimethylformamid mit dem Thiophosphat/ SbCl_5 -Reagens zu alkylieren, statt der erwarteten Carboxoniumsalze²⁶⁾ das SbCl_5 -Addukt des Säureamids, das aus den Komponenten in quantitativer Ausbeute entsteht. Ebenso verhält sich Pyridin-*N*-oxyd; hier ist das Addukt besonders stabil und im Gegensatz zu dem sehr hyroskopischen Aminoxyd gegen Luftfeuchtigkeit völlig unempfindlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Boetius-Heiztisch bestimmt.

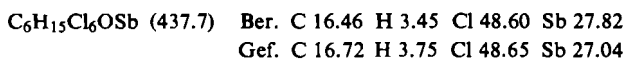
Triäthylxonium-hexachloroantimonat

a) *Aus Triäthylthionophosphat*: Zu einer Lösung von 5.95 g (0.03 Mol) *Triäthylthionophosphat* in 50 ccm absol. Äther tropft man unter Durchleiten von Stickstoff und bei guter Kühlung langsam 17.94 g (7.70 ccm, 0.06 Mol) SbCl_5 . Dabei tritt zunächst Gelbfärbung, dann rasch Trübung und schließlich Niederschlagsbildung ein. Der anfangs gelbe Niederschlag wird mit fortschreitendem Zutropfen zunehmend heller. Nach beendeter SbCl_5 -Zugabe nimmt man den Kolben aus dem Kältebad und läßt ihn unter gelegentlichem Durchschütteln und Beibehaltung des Stickstoff-Stromes auf Raumtemperatur kommen, wobei der Niederschlag eine rein weiße Farbe annimmt. Es ist vorteilhaft, den Ansatz einige Stunden bei Raumtemperatur stehenzulassen. Dann saugt man durch eine verschließbare Fritte, rührt auf der Fritte zwei- bis dreimal mit reichlich trockenem Äther aus und saugt scharf ab. Nach Trocknen i. Vak. (bei trockener Luft genügt auch Abpressen auf Ton) erhält man gewöhnlich 12.5–13 g (95–99% d. Th.) rein weiße Substanz, die für Alkylierungszwecke genügend rein ist und einen scharfen Zers.-P., meist zwischen 125 und 135° , gelegentlich bis 139° , aufweist (Lit.⁷⁾: 135 – 137°). Rohprodukte mit einem Zers.-P. um 120° erfordern oft mehrere verlustreiche

²⁵⁾ H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. [2] **134**, 51 [1932]; H. MEERWEIN, D. DELFS und H. MORSCHER, Angew. Chem. **72**, 927 [1960]; F. KLAGES, E. MÜHLBAUER und G. LUKASCZYK, Chem. Ber. **94**, 1464 [1961].

²⁶⁾ H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN und G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 [1961].

Umkristallisationen aus Äthylenchlorid bis zur Erreichung eines Zers.-P. von 135–137°. Ansätze, die erst nach 1–3tägigem Aufbewahren abgesaugt werden, ergeben meist Produkte mit einem Zers.-P. über 130° in häufig quantitativer Ausbeute. Die Mutterlaugen scheiden bei mehrtägigem Stehenlassen weitere kleine Mengen Oxoniumsalz in schön ausgebildeten, oft zentimeterlangen Nadeln aus, so daß die Gesamtausbeute manchmal bis zu 110%, bez. auf Gl. (1), beträgt.



b) *Aus Triäthylphosphat*: In gleicher Weise erhält man durch Zutropfen von 11.96 g (5.14 ccm, 0.04 Mol) SbCl_5 unter Kühlen und Stickstoffdurchleiten zu einer Lösung von 3.64 g (0.02 Mol) *Triäthylphosphat* 7.4 g (84.5% d. Th.) *Triäthylloxoniumsalz*. Nach Umkristallisieren aus Äthylenchlorid farblose Nadeln vom Zers.-P. 135–138°.

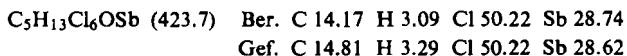
Es ist bei Verwendung von *Triäthylphosphat* nicht empfehlenswert, mit der Aufarbeitung länger als einen halben Tag zu warten, da sich die Ansätze sonst rasch dunkel verfärben.

c) *Aus Diäthylchlorphosphat*: Bei analoger Arbeitsweise werden aus 6.90 g (0.04 Mol) *Diäthylchlorphosphat* in 50 ccm *Äther* und 11.96 g (5.14 ccm, 0.04 Mol) SbCl_5 10.5 g (60% d. Th.) des gleichen Oxoniumsalzes erhalten; mit weiteren 2.5 g aus Filtrat und Waschäther Gesamtausbeute 13.0 g (74.2% d. Th.) Zers.-P. nach Umkristallisation aus Äthylenchlorid 133–134°.

d) *Aus Diäthylchlorthionophosphat*: Ein Ansatz aus 7.54 g (0.04 Mol) *Diäthylchlorthionophosphat* in 50 ccm *Äther* und 11.96 g (5.14 ccm, 0.04 Mol) SbCl_5 liefert nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur 10.1 g Oxoniumsalz; aus Filtrat und Waschäther werden weitere 2.4 g erhalten. Gesamtausbeute 12.5 g (71.3% d. Th.). Zers.-P. des Rohproduktes 128–130°, nach Umkristallisation aus Äthylenchlorid 133–135°.

Methyldiäthylloxonium-hexachloroantimonat

a) *Aus Trimethylthionophosphat*: 1.56 g (0.01 Mol) *Trimethylthionophosphat* werden in 25 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 0.75 g (0.01 Mol) absol. *Äther* versetzt. Im Stickstoffstrom und unter kräftiger Kühlung tropft man dazu langsam 5.98 g (2.57 ccm, 0.02 Mol) SbCl_5 . Nach beendetem Zutropfen läßt man mehrere Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wobei das Gaseinleitungsrohr nicht mehr in die Flüssigkeit tauchen soll. Unmittelbar vor dem Absaugen wird die Fällung durch Zusatz von 2–3 ccm absol. *Äther* vervollständigt. Das abgesaugte Produkt wäscht man auf der Fritte zunächst mit wenig Tetrachlorkohlenstoff und dann mit einigen ccm absol. *Äther*. Ausb. 3.7 g (87.2% d. Th.) farblose, trockene Substanz vom Zers.-P. 112–114° (Lit.: 114°²⁷⁾, 116°¹⁹⁾). Reinigung durch Lösen in der eben nötigen Menge warmen Methylenchlorids und Fällen mit Tetrachlorkohlenstoff liefert 3 g *Methyldiäthylloxoniumsalz* vom Zers.-P. 117–119°.

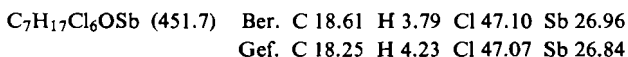


b) *Aus Dimethylchlorphosphat*: 2.89 g (0.02 Mol) *Dimethylchlorphosphat* und 2 ccm absol. *Äther* werden unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform in 8 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und analog mit 5.98 g (2.57 ccm, 0.02 Mol) SbCl_5 umgesetzt. Man erhält 5.5 g (64.8% d. Th.) Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff bei 110 bis 115° (Zers.) schmilzt.

²⁷⁾ F. KLAGES und H. MEURESCH, Chem. Ber. **85**, 863 [1952].

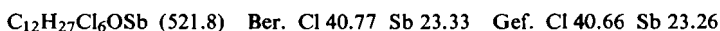
c) Aus *Dimethylchlorthionophosphat*: Analog werden aus 4.8 g (0.03 Mol) *Dimethylchlorthionophosphat*, zusammen mit 3 ccm *Äther* in 12 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 1 ccm Chloroform vorgelegt, durch Zutropfen von 8.97 g (3.85 ccm, 0.03 Mol) $SbCl_5$ 8.9 g (70% d. Th.) *Methyldiäthylxoniumsalz* erhalten. Zers.-P. des Rohproduktes 108–115°, nach Umkristallisieren aus Methylenechlorid/Tetrachlorkohlenstoff 117°.

Diäthyl-n-propylxonium-hexachloroantimonat: Man tropft 11.96 g (5.14 ccm, 0.04 Mol) $SbCl_5$ unter guter Kühlung zu einer Lösung von 4.81 g (0.02 Mol) *Tri-n-propylthionophosphat* und 2.4 ccm absol. *Äther* in 10 ccm Chloroform, während ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet wird. Nach vollständiger $SbCl_5$ -Zugabe zieht man das Einleitungsrohr aus der Flüssigkeit heraus und läßt den Ansatz einige Std. bei Raumtemperatur stehen, wobei der Niederschlag teilweise wieder in Lösung geht. Über Nacht wird das Reaktionsgemisch im Kältebad aufbewahrt und am nächsten Morgen rasch in einer verschließbaren Fritte abgesaugt. Rohausbeute nach Trocknen i. Vak. 6.5 g (71.9% d. Th.). Zur Reinigung löst man in Methylenechlorid und fällt mit Tetrachlorkohlenstoff. Die schön kristalline Fällung nimmt beim Absaugen sirupöse Konsistenz an, geht aber bei zweimaligem Ausrühren mit vorgekühltem Chloroform auf der Fritte wieder in ein trockenes kristallines Produkt über, Zers.-P. 109–112°. Nochmalige Umfällung erhöht den Zers.-P. auf 112–114°. Ausb. an Reinsubstanz 4.5 g (50% d. Th.). Das reine Produkt ist nicht hygroskopisch.



Tri-n-butyloxonium-hexachloroantimonat: Eine Mischung von 8.47 g (0.03 Mol) *Tri-n-butythionophosphat*, 3.9 g (0.03 Mol) *Di-n-butyläther* und 10 ccm Methylenechlorid wird unter Stickstoff im Kältebad tropfenweise mit 17.94 g (7.70 ccm, 0.06 Mol) $SbCl_5$ versetzt. Nach beendeter Zugabe bringt man den Ansatz für 2 Std. auf Raumtemperatur und dann wieder in das Kältebad. Man saugt noch kalt ab und wäscht mit Dibutyläther, wobei im Filtrat weitere Mengen Oxoniumsalz ausfallen, die mit der Hauptmenge vereinigt und nochmals mit Dibutyläther gewaschen werden. Nach Trocknen auf Ton 7.4 g (47.3% d. Th.) farblose, nicht hygroskopische Blättchen vom Schmp. 118–122° (Zers.). Nach Umfällen aus Methylenechlorid mit Äther Schmp. 123–124° (Zers.) (Lit.⁸⁾: 119°.

Höhere Ausbeuten erzielt man bei ausschließlicher Verwendung von Dibutyläther als Lösungsmittel, jedoch gestaltet sich dann die Aufarbeitung häufig schwieriger.



Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat: 4.68 g (0.03 Mol) *Trimethylthionophosphat* werden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 2.0 g (0.032 Mol) *Dimethylsulfid* versetzt. Unter guter Kühlung tropft man dazu im Stickstoffstrom 17.94 g (7.71 ccm, 0.06 Mol) $SbCl_5$, wobei sich ein farbloser, manchmal schwach rosa gefärbter Niederschlag abscheidet. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, saugt dann ab, wäscht mit kaltem Chloroform und trocknet i. Vak.; Ausb. 9.5 g (76.9% d. Th.) farblose Substanz, Schmp. 216–219° (Zers.). Nach Umkristallisation aus Chloroform/Nitromethan farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. mit auf anderem Wege²⁴⁾ erhaltenem Material 236–239° (Zers.) (Lit.²⁸⁾: 241°).

Dimethyläthylsulfonium-hexachloroantimonat: Zu einer Mischung von 7.93 g (0.04 Mol) *Triäthylthionophosphat*, 2.49 g (0.04 Mol) *Dimethylsulfid* und 5 ccm Methylenechlorid werden im Stickstoffstrom und unter guter Kühlung 23.92 g (10.26 ccm, 0.08 Mol) $SbCl_5$ gelöst in 5 ccm Methylenechlorid, zugetropft. Die Lösung färbt sich rot und scheidet einen rosafarbenen Niederschlag aus, der bei Zugabe der zweiten Hälfte $SbCl_5$ wieder in Lösung geht. Die klare

²⁸⁾ F. KLAGES, A. GLEISSNER und R. RUHNAU, Chem. Ber. 92, 1834 [1959].

gelbrote Lösung beläßt man einige Stdn. bei Raumtemperatur und fällt dann, da auch durch Tiefkühlen keine Kristallisation erreicht wird, mit Tetrachlorkohlenstoff. Das erhaltene gelbe Kristallinat ist nach zweimaligem Umfällen aus Methylenchlorid mit Tetrachlorkohlenstoff farblos; Ausb. 8.0 g (46.9% d. Th.), Schmp. 195–200° (Zers.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Methylenchlorid feine farblose Nadeln, Schmp. 220–222° (Zers.).

$C_4H_{11}Cl_4SSb$ (425.7) Ber. Cl 49.98 S 7.53 Sb 28.60
Gef. Cl 49.75, 49.69 S 7.13, 7.90 Sb 28.28

Dimethylformamid-SbCl₅-Addukt: 2.19 g (0.03 Mol) trockenes *Dimethylformamid* werden in 8 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Stickstoff im Kältebad langsam mit 8.97 g (3.85 ccm, 0.03 Mol) *SbCl₅* versetzt. Dabei scheidet sich ein anfangs gelber Niederschlag ab, der langsam farblos wird. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, saugt ab, wäscht mehrmals mit wenig Chloroform und trocknet i. Vak.; Ausb. 11.0 g (98.7% d. Th.) glänzende farblose Kristalle vom Schmp. 175–177°. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid Schmp. 178–180°.

Gut löslich in Methylenchlorid und Nitromethan, weniger gut in Äthylenchlorid, schlecht in Chloroform.

$C_3H_7Cl_5NOSb$ (372.1) Ber. Cl 47.64 N 3.76 Sb 32.72 Gef. Cl 47.85 N 3.49 Sb 31.22

Ein identisches Produkt entsteht beim Arbeiten in Gegenwart von Triäthylthionophosphat.

Pyridin-N-oxyd-SbCl₅-Addukt: Zu 1.65 g (0.017 Mol) *Pyridin-N-oxyd*²⁹⁾, gelöst in 10 ccm Chloroform, wird unter Stickstoff eine Lösung von 5.18 g (2.23 ccm, 0.017 Mol) *SbCl₅* in 10 ccm Chloroform zugetropft. Unter starker Wärmetönung, die durch ein Kältebad abgeführt wird, setzt zunächst eine Orangefärbung und bald darauf die Abscheidung eines farblosen Niederschlags ein. Nach vollständiger Vereinigung der Komponenten kann der entstandene dicke weiße Brei sofort abgesaugt werden, sobald er Raumtemperatur angenommen hat. Man wäscht viermal mit Chloroform und trocknet auf Ton; 6.3 g (92.3% d. Th.), Schmp. 190–193°. Zum Umkristallisieren löst man das Produkt in einem siedenden Gemisch aus 30 ccm Äthylenchlorid und 3 ccm Nitromethan und filtriert durch eine geheizte Fritte. Bereits beim Absaugen tritt Kristallisation ein. Nach Abnutschen, Waschen mit Chloroform und Trocknen auf Ton schmilzt das schön kristalline Produkt bei 195–196° ohne Zersetzung.

Löslich in siedendem Äthylenchlorid, besser in siedendem Acetonitril oder Nitromethan sowie in kaltem Aceton; unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_5H_5Cl_5NOSb$ (394.1) Ber. C 15.24 H 1.28 Cl 44.95 N 3.55 Sb 30.99
Gef. C 15.16 H 1.83 Cl 44.94 N 3.81 Sb 30.08

Das gleiche Produkt erhält man bei Versuchen, Pyridin-N-oxyd mit Trimethyl-, Triäthyl- oder Tri-n-propylthionophosphat und *SbCl₅* zu alkylieren.

²⁹⁾ E. OCHIAI, J. org. Chemistry **18**, 534 [1953], u. zw. S. 548.