

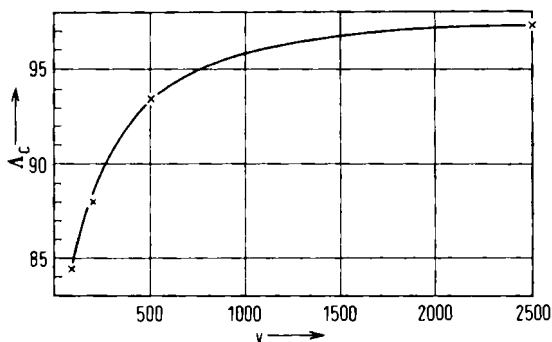
## HERBERT TEICHMANN und GÜNTER HILGETAG

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XIII<sup>1)</sup>**Zur Alkylierbarkeit des Thiophosphoryl-Schwefels  
in tertiären Thiophosphaten<sup>2)</sup>**Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 20. November 1962)

Aus Trimethylthionophosphat und Antimon(V)-chlorid entsteht über ein 1 : 1-Addukt quantitativ Tetramethylthiophosphatacidium-hexachloroantimonat, das auch durch Methylierung des Trimethylesters mit Oxoniumsalzen erhalten werden kann. Die Eigenschaften der neuartigen Phosphonium-Verbindung sowie weitere Versuche über die Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf tertiäre Thionophosphate werden beschrieben.

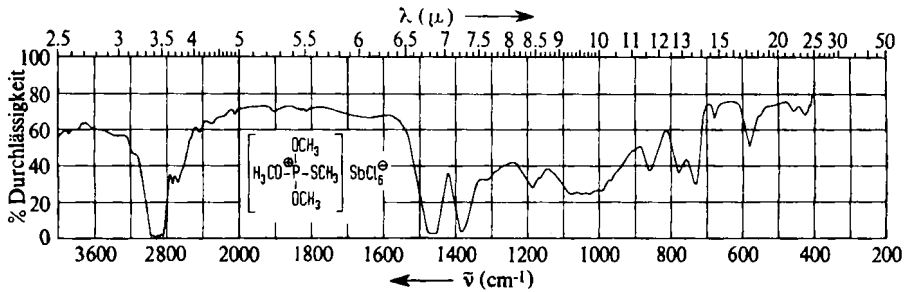
Während Antimon(V)-chlorid bei Raumtemperatur mit Trimethylthionophosphat unter heftiger Gasentwicklung und Dunkelfärbung reagiert, erhält man aus äquimolaren Mengen der gleichen Komponenten in Methylchlorid bei  $-80^{\circ}$  eine feste gelbe Verbindung. Beim Versuch, dieses Addukt zu isolieren, zersetzt es sich bereits unterhalb von  $0^{\circ}$  unter allmählichem Verblassen der Gelbfärbung zu einer kristallinen, farblosen, nicht hygroskopischen Substanz, die unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen ist, sich aber in polaren Solventien wie Methylchlorid, Nitromethan, Acetonitril löst. Leitfähigkeitsmessungen lassen den Charakter eines starken binären Elektrolyten erkennen. In der analytischen Zusammensetzung unterscheidet sich die Verbindung von einem 1 : 1-Addukt durch den Mehrgehalt von einem Mol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Alle diese Befunde sowie die Verhaltensweisen der Substanz sind nur mit einer salz-



Abbild. 1. Leitfähigkeit von Ia in Nitromethan bei  $25^{\circ}$ ;  $\Lambda_c$  = Äquivalentleitfähigkeit,  $v$  = molare Verdünnung

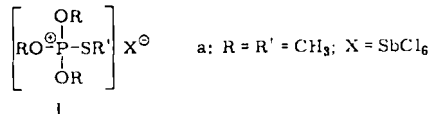
1) XII. Mittel.: G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Chem. Ber. 96, 1446 [1963], vorstehend.

2) Auszugsweise vorgetragen von H. TEICHMANN auf der Chemie-Dozententagung Jena, 1. 6. 1960; vgl. G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Angew. Chem. 72, 634 [1960].



Abbild. 2. IR-Spektrum von Ia in Nujol

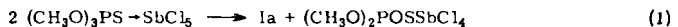
artigen Struktur Ia vereinbar. Danach liegt ein *O.O.O.S*-Tetramethyl-thiophosphat-acidium-hexachloroantimonat vor, der erste Vertreter einer bisher unbekannt Klasse von Phosphonium-Verbindungen.



Das IR-Spektrum von Ia (Abbild. 2) bestätigt die Abwesenheit der Thiophosphoryl-Gruppe, die im Trimethylthionophosphat bei 600 und 620/cm absorbiert<sup>3)</sup>. Die Absorption bei 583/cm ist der P—S—C-Gruppierung zuzuordnen; im Spektrum des Trimethylthiolphosphats ist diese Atomgruppierung durch zwei Frequenzen bei 570 und 608/cm vertreten (vgl. auch I. c.<sup>4)</sup>). Das völlige Fehlen der Phosphorylfrequenz bei 1275/cm darf als ein Kriterium für die Reinheit der Substanz gewertet werden, da beim Abbau von Ia eine Alkyl-Sauerstoff-Bindung gelöst wird (s. u.).

Phosphonium-Strukturen vom Typ I sind gelegentlich als Intermediärprodukte verschiedener Reaktionen postuliert (vgl. auch die folgende Mitteilung), niemals aber nachgewiesen worden. Auch die isologen Tetraalkylphosphatacidium-Salze kennt man nicht, wohl aber hat RYDON<sup>5)</sup> bei der Aufklärung der komplizierten Chlorierungsreaktionen des Triphenylphosphits Tetraphenylphosphatacidium-Salze gefunden; einige von L. ANSCHÜTZ<sup>6)</sup> als Aroxyl-Derivate des kovalent fünfbindigen Phosphors beschriebene Verbindungen sind möglicherweise den RYDONSCHEN Salzen analog konstituiert.

Zur Darstellung von Ia ist es nicht erforderlich, bei  $-80^{\circ}$  zu arbeiten; es genügt vielmehr, die beim Eintropfen des Antimon (V)-chlorids in die Methylenchlorid-



II

3) F. N. HOOGE und P. J. CHRISTEN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 911 [1958].

4) R. A. McIVOR, G. A. GRANT und C. E. HUBLEY, *Canad. J. Chem.* **34**, 1611 [1956].

5) H. N. RYDON und B. L. TONGUE, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 3043; H. N. RYDON in: *Phosphoric Esters and Related Compounds*, Special Publication No. 8, The Chemical Society [London] **1957**, S. 61 ff.

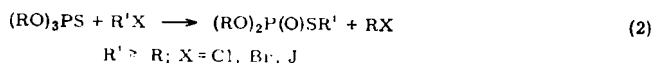
6) L. ANSCHÜTZ und W. BROEKER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 2848 [1926]; L. ANSCHÜTZ, *Liebigs Ann. Chem.* **454**, 71 [1927], und zwar S. 87 ff.; L. ANSCHÜTZ und F. WENGER, ebenda **482**, 25 [1930].

Lösung des Esters auftretende starke Wärmetönung vollständig abzufangen. Fällt man darauf mit trockenem Äther, so erhält man Ia in praktisch quantitativer Ausbeute. Da der Bruttoumsatz (Gl. (1)) einer Disproportionierung des tertiären Esters in eine höher und eine niedriger alkylierte Verbindung entspricht, lassen sich also 50% des als Ester eingebrachten Phosphors als Acidiumsals Ia gewinnen.

Die Tetrachlorantimon-Verbindung II ist hier ebensowenig wie bei der Oxoniumsals-Synthese aus Thiophosphaten und  $\text{SbCl}_5$ <sup>1)</sup> faßbar. Statt dessen scheiden sich nach quantitativer Isolierung des Thiophosphat-acidiumsalses Ia aus dem ätherhaltigen Filtrat nach einigem Stehenlassen beträchtliche Mengen Oxoniumsals in wohlausgebildeten Nadeln aus, und zwar nicht das Methyl-diäthyl-, sondern (infolge Ligandenaustausch mit dem im großen Überschuß vorhandenen Diäthyläther) das Triäthyl-oxonium-hexachloroantimonat. Die isolierbaren Mengen Oxoniumsals (ca. 12%, bez. auf II) entsprechen etwa den über einen Formelumsatz hinaus erzielbaren Ausbeuten an Triäthyl-oxoniumsals aus Triäthylthionophosphat, Äther und  $\text{SbCl}_5$ <sup>1)</sup>.

Die Bildung von Ia ist der Oxoniumsals-Bildung aus Thiophosphaten und  $\text{SbCl}_5$ <sup>1)</sup> völlig analog. Im letzten Falle alkyliert das durch  $\text{SbCl}_5$  aktivierte Thiophosphat einen „aktivierten“ Äther, im ersteren Falle — in Ermangelung eines anderen Acceptor — ein zweites Molekül des aktivierten Esters.

Mit der Realisierung von Gl. (1) ist erstmals die Alkylierung eines tertiären Thionophosphats unter Erhalt aller drei Esterbindungen gelungen. Im Normalfall führt die Einwirkung von Alkylierungsmitteln (bisher sind offenbar nur Alkylhalogenide untersucht worden) auf Trialkylthionophosphate unter Sprengung einer Esterbindung zu Thiolphosphorsäureestern (Gl. (2)). Diese von P. PISTSCHIMUKA<sup>7)</sup> entdeckte Reaktion war bisher nur durch langstündiges Erhitzen auf relativ hohe Temperaturen



durchführbar und ist daher nur selten präparativ angewendet worden<sup>8)</sup>; erst neueste Untersuchungen<sup>9)</sup> haben mit der Einführung von Solventien hoher Dielektrizitätskonstante zu einer wesentlichen Vereinfachung geführt.

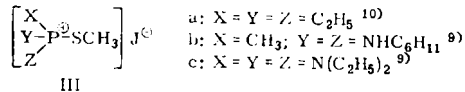
Gl. (1) ist als Spezialfall der PISTSCHIMUKA-Reaktion zu betrachten, bei dem wegen der niedrigen Temperatur und der Abwesenheit alkylierbarer Anionen das schon vom Entdecker dieser Reaktion vermutete, bisher aber noch nie aufgefundene Zwischenprodukt I isoliert werden kann. Unter den drastischen Bedingungen der PISTSCHIMUKA-Reaktion in ihrer konventionellen Form ist dies naturgemäß nicht möglich. Selbst das Hexachloroantimonat Ia gibt bei 120° in 3 Stdn. etwa 2 1/2 Moll./Methylchlorid ab, und bei 80° im Wasserstrahlvakuum entspricht der Gewichtsverlust nach 6.3 Stdn. genau der Abspaltung von 3 Moll.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (bei Raumtemperatur zeigt Ia an der Luft nach einigen Tagen eine merkliche HCl-Tension, im Tiefkühlschrank ist die Substanz dagegen monatelang unzersetzt haltbar). Erst wenn man durch Ersatz der drei

<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 [1911]; J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1406 [1912].

<sup>8)</sup> a) VEB FARBFABRIK WOLFEN (Erf.: H. MAIER-BODE und G. KÖTZ), Dtsch. Pat. (DDR) 7290; C. **1957**, 250; D. A. S. 1014 107; C. **1958**, 11 075; b) R. A. McIVOR, G. D. MCCARTHY und G. A. GRANT, Canad. J. Chem. **34**, 1819 [1956]; c) CH. WALLING und R. RABINOWITZ, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1243 [1959]; d) W. A. SHEPPARD, J. org. Chemistry **26**, 1460 [1961].

<sup>9)</sup> A. J. BURN, J. I. G. CADOGAN und A. B. FOSTER, Chem. and Ind. **1961**, 591; A. J. BURN und J. I. G. CADOGAN, J. chem. Soc. [London] **1961**, 5532.

Alkoxylgruppen des Thionophosphorsäure-triesters durch Alkyl- oder Aminogruppen zu Trialkylphosphinsulfiden<sup>10)</sup>, Thiophosphonsäurediamiden<sup>9)</sup> oder Thiophosphoryl-triamiden<sup>9)</sup> übergeht, kann man durch Umsetzung mit Methyljodid zu stabilen *S*-Methyl-phosphonium-Salzen III gelangen<sup>11)</sup>. Tetraalkylthiophosphat-acidiumsalsze I sind jedoch nur dann stabil, wenn die Nucleophilität des Anions genügend klein ist. Anderenfalls führt die für den quartären Phosphor charakteristische Ten-



- a: X = Y = Z = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> <sup>10)</sup>  
 b: X = CH<sub>3</sub>; Y = Z = NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> <sup>9)</sup>  
 c: X = Y = Z = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> <sup>9)</sup>

denz zur Ausbildung einer PO-Doppelbindung sofort zur Spaltung einer Alkyl-Sauerstoff-Bindung und damit zu Trialkylthiolphosphaten, wie es bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden beobachtet wird.

Ebenso wie Halogenid-Ionen lösen auch andere nucleophile Reagentien diese Spaltung aus. Gibt man zu einer Lösung von Ia bei Raumtemperatur Dimethylsulfid, so beginnt unter sofortiger Temperaturerhöhung um 10–15° nach wenigen Minuten die Abscheidung von Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat; während die Ausbeute an Trimethylthiolphosphat gering ist, lassen sich ca. 90% Sulfoniumsalz isolieren. Die naheliegende Frage nach der Beteiligung von Acidiumsalszen des Typs I an der Alkylierung von Äthern mit aktivierten Thionophosphaten<sup>1)</sup> ist jedoch zu verneinen: zwischen Ia und SbCl<sub>5</sub>-Ätherat findet keine Reaktion statt, das Acidiumsalsz kann aus der gemeinsamen Lösung unverändert zurückgewonnen werden.

Versuche, die Zwischenstufe I bei der Umsetzung von Trialkylthionophosphaten mit Alkylhalogeniden durch Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen in Gegenwart von SbCl<sub>5</sub> abzufangen, erbrachten keinen überzeugenden Erfolg. So wurden aus dem Trimethylester in Methylchlorid mit SbCl<sub>5</sub> nur wenig mehr als 50% der theoretischen Ausbeute an Ia erhalten, d. h., die Selbstalkylierung des Ester-SbCl<sub>5</sub>-Adduktes gemäß Gl. (1) hat ganz entschieden den Vorrang vor der Alkylierung durch das Alkylhalogenid. Die höheren Homologen des Trimethylesters, die mit SbCl<sub>5</sub> allein weder kristalline Addukte noch Acidiumsalsze geben, liefern zwar in SbCl<sub>5</sub>-Gegenwart mit Alkylhalogeniden feste, graue, unansehnliche Produkte, in denen jedoch keine Thiophosphat-acidiumsalsze identifiziert werden konnten. Eindeutiger verläuft die Umsetzung der Thionophosphorsäure-triester mit dem von MEERWEIN<sup>14)</sup> als Alkylierungsreagenz

<sup>10)</sup> H. HIBBERT, Dissertat., Leipzig 1906; A. HANTZSCH und H. HIBBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1508 [1907].

<sup>11)</sup> Außer diesen drei in der Literatur beschriebenen Beispielen sind auch Methojodide von Phosphinsulfiden erhalten worden, die Dimethylaminophenyl-<sup>12)</sup> oder Pyridyl-(2)-Liganden<sup>13)</sup> am Phosphoratom tragen. Eine eingehende Diskussion<sup>13)</sup> kommt zu dem Schluß, daß in diesen Fällen eine Quartärsalszbildung am Stickstoffatom erfolgt sei; die gelegentliche Bildung von Trimethylsulfoniumjodid<sup>13)</sup> beweist jedoch, daß auch das Schwefelatom vom Methyljodid angegriffen wird.

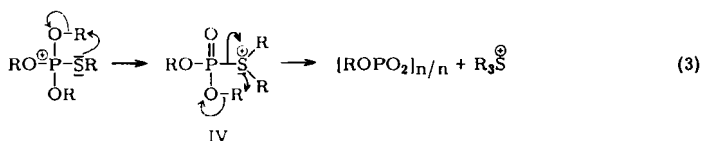
<sup>12)</sup> W. C. DAVIES und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1944**, 276.

<sup>13)</sup> F. G. MANN und J. WATSON, J. org. Chemistry **13**, 502 [1948].

<sup>14)</sup> H. MEERWEIN und K. WUNDERLICH, Angew. Chem. **69**, 481 [1957]; H. MEERWEIN, V. HERDICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291/63**, 541 [1958].

eingeführten System  $\text{AgBF}_4/\text{Alkylhalogenid}$ . Acidiumsalsze I konnten hier allerdings bisher ebenfalls nicht gefaßt werden, sondern lediglich ihre Zersetzungsprodukte. Aus dem Trimethylester z. B. erhält man mit  $\text{AgBF}_4$  und Methyljodid in Nitromethan sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $-80^\circ$  das noch nicht beschriebene Trimethylsulfonium-tetrafluoroborat.

Der Abbau der Acidiumsalsze I zu Trialkylsulfoniumsalzen erfolgt in Lösung außerordentlich leicht. Hält man Ia in Chloroform einen Tag auf  $50^\circ$ , so kristallisieren beim Abkühlen 60% Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat aus. Unter diesen milden Bedingungen bietet sich als nucleophiles Zentrum für die alkylierende Spaltung einer Esterbindung in I lediglich das Schwefelatom des eigenen Moleküls an, so daß primär ein Dialkyl-dialkylphosphoryl-sulfonium-Kation IV anzunehmen ist. Das

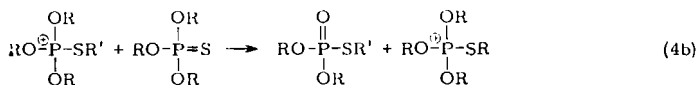
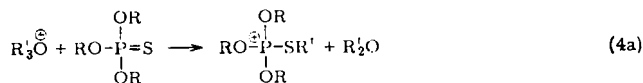


Acylsulfonium-Kation IV, das sehr viel weniger mesomeriestabilisiert ist als das isomere symmetrischere Acidium-Kation von I, zerfällt dann offenbar sehr schnell zum Sulfonium-Kation (Gl. (3)). Eine konkurrierende Spaltung von IV in ein Dialkylphosphoryl-Kation und Dialkylsulfid, das dann ein zweites Molekül I entalkyliert, kann vorerst nicht ausgeschlossen werden, ist aber weniger wahrscheinlich.

Auch die Einwirkung von Trialkyloxoniumsalzen auf Thionophosphorsäureester führt sehr leicht zu Sulfoniumsalzen. Oxoniumsalze reagieren außerordentlich stark exotherm mit Thionophosphaten: bei ca. 0.04 *m* Ansätzen in Abwesenheit von Lösungsmitteln wurden Temperatursteigerungen bis nahe  $100^\circ$  unter stürmischem Abgasen von Äther beobachtet. Daß dabei keine Thiophosphatacidiumsalsze mehr gefaßt werden können, leuchtet ein. Aber auch in Lösung bei Raumtemperatur erhält man z. B. aus Trimethylthionophosphat und Methyl-diäthylloxonium-hexachloroantimonat reproduzierbar über 60% Trimethylsulfoniumsalz. Werden die gleichen Komponenten dagegen bei  $-80^\circ$  in Methylenchlorid umgesetzt, so lassen sich bis zu 65% Ia isolieren. Die Reaktion verläuft allerdings auch bei relativ tiefen Temperaturen leicht weiter bis zum Sulfoniumsalz und ist für die Darstellung von Ia nicht empfehlenswert.

Bei Verwendung anderer Thionophosphate oder anderer Oxoniumsalze werden ebenfalls stets phosphorhaltige kristalline Reaktionsprodukte beobachtet, die aber meist schon bei vorsichtigem Umkristallisieren die korrespondierenden Sulfoniumsalze ergeben. So erhält man aus Triäthylthionophosphat und Triäthylloxonium-hexachloroantimonat das Triäthylsulfoniumsalz. Aufschlußreicher ist die Umsetzung des Trimethylesters mit dem Triäthylloxoniumsalz; das Reaktionsprodukt enthält nämlich stets beträchtliche Mengen Trimethylsulfoniumsalz, das bei einer Äthylierung des Thiophosphorylschwefels gar nicht zu erwarten ist. Die Erklärung dafür dürfte darin liegen, daß Thiophosphat-acidiumsalsze ebenso wie Oxoniumsalze zur Alkylierung von Thionophosphorsäureestern befähigt sind. Übergießt man Ia bei Raumtemperatur mit Trimethylthionophosphat, so löst sich das Salz langsam im Ester; die Temperatur steigt dabei anfangs nur allmählich an und schießt schließlich nach

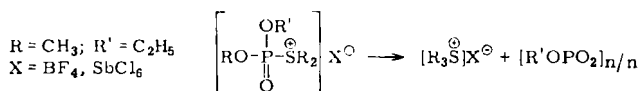
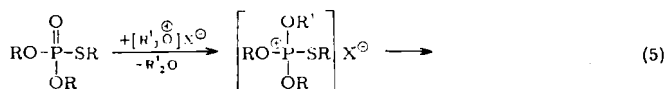
wenigen Minuten auf weit über 100° hinaus, wobei unter heftigem Sieden Dimethylsulfid frei wird. Das Auftreten des Trimethylsulfoniumsalzes bei der Äthylierung des Trimethylesters ist danach folgendermaßen zu verstehen: das primär gebildete S-Äthyl-acidiumsals (Gl. 4a) methyliert, konkurrierend mit dem Oxoniumsalz, einen



Teil des Esters zum S-Methyl-acidiumsals (Gl. 4b), dessen Zerfall dann das Trimethylsulfoniumsalz liefert.

Derartige Alkylübertragungen zwischen Thiophosphat-acidiumsalsen und Trialkylthiophosphaten sind den bekannten Austauschreaktionen zwischen Trialkyloxoniumsalzen und Dialkyläthern an die Seite zu stellen. Sie können natürlich nur dort auftreten, wo die Existenzbedingungen der Acidiumsalsen eingehalten werden. Bei der PISTSCHIMUKA-Reaktion in ihrer ursprünglichen Form z. B. erfolgt anstelle einer Reaktion entsprechend Gl. (4b) zweifellos sofort der Zerfall des Acidiumsalses unter Alkylierung des Halogenid-Ions, so daß man zu einheitlichen Thioestern gelangt.

Die Umsetzung der isomeren Trialkylthiolphosphate mit Oxoniumsalzen liefert Resultate, die zu den Beobachtungen von CADOGAN und Mitarbb.<sup>15)</sup> bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Thioester im Widerspruch stehen. Diese Autoren erhitzten Thiolphosphate mit 4–9-fachem Überschuß an Alkyljodid mehrere Tage auf 100° und darüber und erhielten Trialkylsulfoniumsalze, deren Bildung über eine primäre Alkylierung des Thiolschwefels zu Kationen vom Typ IV und eine anschließende komplizierte Folge von Austauschreaktionen erklärt wird. Bei der langen Exponierung auf hohe Temperaturen wären diese Austauschreaktionen denkbar. Unter den damit nicht vergleichbaren Bedingungen der Reaktion äquimolarer Mengen Oxoniumsalz und Thioester in Lösung bei Raumtemperatur fallen dagegen Sulfonium-



salze an, deren Entstehung schwerlich in gleicher Weise gedeutet werden kann und eher für eine primäre Alkylierung des Phosphorylsauerstoffs im Thioester spricht (Gl. (5)). Aus Trimethylthiolphosphat z. B. erhält man mit Triäthylloxoniumsalzen über phosphorhaltige Rohprodukte Trimethylsulfoniumsalze; eine Äthylierung des Schwefels konnte nicht nachgewiesen werden.

<sup>15)</sup> A. J. BURN, J. I. G. CADOGAN und H. N. MOULDEN, J. chem. Soc. [London] 1961, 5542.

Herrn Dr. G. KRETSCHMAR vom Institut für Fettchemie der DAW. sind wir für die Aufnahme des IR-Spektrums zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Boetius-Heiztisch bestimmt. Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgte mit einem Zeiss-UR-10-Gerät.

#### A. Darstellung und Umsetzungen von *O.O.O.S-Tetramethyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat (Ia)*

*O.O.O.S-Tetramethyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat (Ia)*: Zu einer Lösung von 6.24 g (0.04 Mol) *Trimethylthionophosphat* in 5 ccm Methylenechlorid tropft man im Stickstoffstrom 11.94 g (5.14 ccm, 0.04 Mol) *Antimon(V)-chlorid*, gelöst in ebenfalls 5 ccm Methylenechlorid. Die auftretende Wärmetönung wird nach Bedarf durch Eintauchen in eine Kältemischung abgefangen; andernfalls tritt unter Aufsieden Braunfärbung und Zersetzung ein. Aus der gelben Reaktionslösung beginnen sich gegen Ende des Zutropfens rein weiße Kristalle abzuscheiden. Nach 2stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird die Fällung durch portionsweise Zugabe von 40 ccm absol. Äther vervollständigt. Man saugt sofort ab, wäscht mit 25 ccm Äther und trocknet auf Ton. Rohausbeute praktisch quantitativ (ca. 10 g), Schmp. des Rohproduktes gewöhnlich zwischen 118 und 125° (unter Aufschäumen und Gelbfärbung), oft auch gleich 125—127°. Nach Reinigung durch Lösen in Methylenechlorid unter Zusatz von wenig Nitromethan und Fällern mit Äther Schmp. 127—128° (Zers.).

$C_4H_{12}Cl_6O_3PSSb$  (505.7) Ber. C 9.50 H 2.39 Cl 42.07 P 6.13 S 6.34 Sb 24.08  
Gef. C 9.47 H 2.54 Cl 42.08 P 5.88 S 6.39 Sb 24.05

Das rein weiße Produkt ist nicht hygroskopisch, riecht beim Stehenlassen an der Luft aber bald stechend nach HCl und beginnt bei Raumtemperatur nach einigen Tagen unter Graufärbung und teilweiser Verflüssigung sich zu zersetzen. Im Tiefkühlschrank monatelang haltbar, im Vakuum rascher Eintritt von Gewichtsverlust. Unlöslich in Äther, Dioxan, Benzin, Pentan, Benzol, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff; kaum löslich in Chloroform; löslich in Methylenechlorid, Äthylenechlorid, Nitrobenzol; leicht löslich in Acetonitril und Nitromethan. Beim Lösen in Tetrahydrofuran polymerisiert dieses unter spontaner Wärmeentwicklung zu hoch viskosen Produkten. In Phosphor- und Thiophosphorsäureestern erfolgt Lösung unter Gelbfärbung und ebenfalls beträchtlicher Wärmetönung; Zugabe von 4.25 g Ia zu 13.1 g Trimethylthionophosphat (Molverhältnis 1:10) löst nach wenigen Minuten Temperaturanstieg auf über 100° unter heftiger Gasentwicklung aus.

Aus dem bei der Darstellung von Ia anfallenden ätherischen Filtrat scheidet sich nach einigem Stehenlassen *Triäthylloxonium-hexachloroantimonat* in schönen farblosen, oft zentimeterlangen Nadeln ab. Beispiel: Aus dem Filtrat eines 0.04 m Ansatzes, der bei der Ätherfällung eine quantitative Ausbeute an Ia geliefert hatte, nach 2tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur 1.15 g farblose Nadeln, Schmp. 129—131° (Zers., Schwarzfärbung). Nach Umkristallisieren aus Äthylenechlorid Schmp. 135—137° (Zers.).

$C_6H_{15}Cl_6OSb$  (437.7) Ber. Cl 48.60 Sb 27.82 Gef. Cl 48.22 Sb 27.19

*Leitfähigkeitsmessungen*: Durch Lösen von 0.5057 g (0.001 Mol) Ia in sorgfältig über  $CaCl_2$  und  $P_4O_{10}$  getrocknetem und mehrfach fraktioniertem Nitromethan (Eigenwiderstand  $8 \cdot 10^5 \Omega$ ) und Auffüllen auf 100 ccm wird eine  $n_{100}$  Stammlösung bereitet, von der durch

Mischen mit reinem Lösungsmittel in den Verhältnissen 1 : 1, 1 : 4 und 1 : 24 eine Verdünnungsreihe hergestellt wird. Die Messung erfolgt in einer Jenaer Leitfähigkeitszelle Nr. 9441 a bei 25° unter Verwendung einer Präzisions-Kurbelmeßbrücke. Meßfrequenz: 1000 Hz; Widerstandskapazität der Zelle:  $C = 0.4545 \text{ cm}^{-1}$ .

Molare Verdünnung. $v$ (l/Mol)	100	200	500	2500
Widerstand $R_x$ ( $\Omega$ )	539	1033	2434	11680
Äquival.-Leitf. $\Lambda_c$	84.32	88.00	93.36	97.28

#### Abbau beim trockenen Erhitzen

a) Bei 80° im Wasserstrahlvakuum. Einwaage: 2.9932 g. Gewichtsabnahme nach: 4 Stdn. 20 Min.: 0.7764 g = 25.9%; 5 Stdn. 20 Min.: 0.8452 g = 28.2%; 6 Stdn. 20 Min.: 0.8924 g = 29.8%.

Längeres Erhitzen hat keinen weiteren Gewichtsverlust zur Folge. Abspaltung von 3 Moll. Methylchlorid entspricht einem Gewichtsverlust von 29.99%.

b) Bei 120° unter Normaldruck. Einwaage: 4.5976 g. Nach 3 Stdn. 1.1880 g = 25.8% Gewichtsabnahme. In der vorgelegten Kühlfalle hat sich eine gelbliche Flüssigkeit kondensiert, die beim Herausnehmen aus dem Trockeneis/Methanol-Bad sofort verdampft und mit grünesäumter Flamme brennt; schwacher Mercaptangeruch. Der feste Rückstand ist nur zu einem geringen Teil in siedendem Nitromethan löslich.

*Abbau zum Trimethylsulfoniumsalz:* 8.5 g *Ia* werden in Chloroform unter Zusatz von einigen Tropfen Nitromethan gelöst und 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Die beim Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierenden Nadeln saugt man ab, wäscht mit Chloroform und trocknet i. Vak.; Ausb. 2.60 g, Schmp. 234–237° (Zers.) nach Umkristallisieren aus Chloroform/Nitromethan; Misch-Schmp. mit authentischem Material zeigt keine Depression. Durch Versetzen der Mutterlauge mit weiterem Chloroform und Kühlen werden weitere 1.55 g erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren bei 225–229° schmelzen. Gesamtausbeute 4.15 g (59.5% d. Th., bez. auf Gl. (3)).

*Entmethylierung mit Dimethylsulfid:* 4.3 g (0.0085 Mol) *Acidiumsals Ia* werden in etwa 25 ccm Äthylenchlorid gelöst und mit 0.62 g (0.01 Mol) *Dimethylsulfid* versetzt. Die Lösung färbt sich dabei gelb und erwärmt sich auf 35°. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines kristallinen Niederschlages. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann ab und wäscht mit kaltem Äthylenchlorid. Ausb. 2.7 g vom Schmp. 225–231° (Zers.). Zusammen mit weiteren durch Ätherfällung aus dem Filtrat erhaltenen 0.43 g Gesamtausbeute 3.13 g (89.41% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Nitromethan Schmp. und Misch-Schmp. mit anderweitig hergestelltem *Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat* 234–237°.

Anderer Ansatz: 12.0 g (0.023 Mol) *Acidiumsals*, gelöst in 65 ccm Chloroform und 15 ccm Nitromethan, geben mit 1.47 g (0.023 Mol) *Dimethylsulfid* bei gleicher Arbeitsweise 8.5 g vom Schmp. 242° und weitere 0.5 g vom Schmp. 237–238°; Gesamtausbeute 9.0 g (92.1% d. Th.).

Aus dem Filtrat verbleiben nach Abdestillieren der Lösungsmittel 3.6 g einer gelben, ätherlöslichen Flüssigkeit, die an der Ölpumpe destilliert wird: 1.7 g teilweise kristalliner Rückstand, 0.8 g Destillat vom Sdp.<sub>0.01</sub> 37°,  $n_D^{20}$  1.4624. Das Destillat besteht offenbar aus unreinem Trimethylthiolphosphat (Lit.<sup>16</sup>): Sdp.<sub>0.15</sub> 42°,  $n_D^{20}$  1.4651), Ausb. 22.3% d. Th.

<sup>16</sup> G. HILGETAG und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 121 [1959].



### B. Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf tertiäre Thionophosphate

#### Umsetzung von Trimethylthionophosphat mit Methyläthyloxonium-hexachloroantimonat

a) Bei Raumtemperatur: 11.4 g (0.027 Mol) Oxoniumsalz werden mit 5 ccm Methylenechlorid übergossen, wobei sich ein geringer Teil löst, und dann mit 4.35 g (0.027 Mol) Trimethylthionophosphat versetzt. Es erfolgt sofort Gelbfärbung und Temperaturanstieg auf 37°; sämtliches Oxoniumsalz geht dabei in Lösung. Bereits beim Abkühlen auf Raumtemperatur beginnt die Abscheidung feiner farbloser Nadeln (beim Arbeiten in Äthylenchlorid erhält man das gleiche Produkt vom gleichen Schmp. in Form quadratischer Blättchen). Am nächsten Tage wird abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 7.0 g (63.2% d. Th., bez. auf Gl. (3)) vom Schmp. 230–234°. Nach Umkristallisieren aus siedendem Chloroform unter Zusatz von etwas Nitromethan Schmp. und Misch-Schmp. mit anderem Wege hergestelltem Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat 238–240° (Zers.) (Lit.<sup>17)</sup>: 241°).

$C_3H_9Cl_6SSb$  (411.7) Ber. Cl 51.68 S 7.79 Sb 29.58 Gef. Cl 51.67 S 7.95 Sb 29.60

b) Bei  $-78^\circ$ : 7.1 g (0.0167 Mol) Oxoniumsalz werden in Methylenechlorid unter Zusatz von etwas Nitromethan gelöst; man verwendet insgesamt soviel Lösungsmittel, daß im Trockeneis/Methanol-Bad alles Salz gelöst bleibt. Zu der tiefgekühlten Lösung werden 2.60 g (0.0167 Mol) Trimethylthionophosphat gegeben, wobei eine schwache Gelbfärbung eintritt. Nach 4 tägigem Stehenlassen im Kältebad wird bei etwa  $-30^\circ$  mit 150 ccm Äther und 50 ccm Pentan gefällt, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Nach Trocknen auf Ton 5.4 g (64.3% d. Th.) farbloses *O.O.O.S-Tetramethyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat*, Schmp. 126–130° (Zers., Gelbfärbung).

$C_4H_{12}Cl_6O_3PSSb$  (505.7) Ber. Cl 42.07 Sb 24.08 Gef.\*) Cl 42.21 Sb 24.24

\*) Substanz nicht umkristallisiert.

Bei nicht genügend tiefen Temperaturen geht die Reaktion leicht weiter zum Sulfoniumsalz: Ein im Trockeneis/Methanol-Bad bereiteter und 8 Tage bei  $-30^\circ$  gehaltener Ansatz lieferte 37.4% d. Th. Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat, Schmp. 237–239° (Zers.), als Bodenkörper.

Umsetzung von Trimethylthionophosphat mit Triäthyloxonium-hexachloroantimonat: 19.27 g (0.044 Mol) Triäthyloxoniumsalz werden mit 6.88 g (0.044 Mol) Trimethylthionophosphat übergossen. Die Temperatur steigt anfangs sehr langsam, nach einigen Minuten aber immer schneller auf über 90° an. Unter kräftiger Gasentwicklung (Äthergeruch) und Braunfärbung geht sämtliches Oxoniumsalz in Lösung. Nach Erkalten auf Raumtemperatur entsteht ein Kristallbrei, der mit Chloroform übergossen, abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen wird. Man erhält 9.3 g eines gelblichweißen, phosphorhaltigen Produktes, das teilweise zwischen 120 und 125°, teilweise bei 195–200° unter Zersetzung und Gelbfärbung schmilzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Äthylenchlorid ist die Substanz phosphorfrei und kristallisiert in farblosen quadratischen Blättchen vom Schmp. 227–232° Zers., Gelbfärbung). Weiteres zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Nitromethan liefert farblose Nadeln vom Schmp. 238–240°: Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat.

Umsetzung von Triäthylthionophosphat mit Triäthyloxonium-hexachloroantimonat: 12.27 g (0.028 Mol) Triäthyloxoniumsalz werden mit 5.5 g (0.028 Mol) Triäthylthionophosphat übergossen. Unter Umschütteln und gelegentlichem gelindem Erwärmen entsteht eine klare gelbe Lösung, wobei deutlicher Äthergeruch wahrnehmbar ist. Am nächsten Tage haben sich aus

<sup>17)</sup> F. KLAGES, A. GLEISSNER und R. RUHNAU, Chem. Ber. 92, 1834 [1959].

der bei Raumtemperatur gehaltenen Lösung wenige Kristalle abgeschieden, Schmp. nach Trocknen auf Ton 100–108° (Zers., Gelbfärbung). Nach 3 Tagen hat sich unter der inzwischen bräunlich verfärbten Lösung eine größere Menge Kristallinat angesammelt, das scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. 3.5 g (27.5% d. Th., bez. auf Gl. (3)). Schmp. des Rohproduktes unscharf zwischen 150 und 180° (Zers.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Chloroform farblose Nadeln vom Schmp. 200–204° (Zers., Dunkel-färbung): *Triäthylsulfonium-hexachloroantimonat*.

$C_6H_{15}Cl_6SSb$  (453.8) Ber. C 15.88 H 3.33 Cl 46.88 S 7.07 Sb 26.83

Gef. C 16.15 H 3.53 Cl 46.82 S 6.90 Sb 26.43

Löst man die Komponenten in Methylenchlorid, ohne zu erwärmen, so läßt sich mit Tetra-chlorkohlenstoff ein öliges Produkt fällen, das durch Behandlung mit Chloroform zur Kristallisation gebracht werden kann, relativ scharf zwischen 100 und 120° schmilzt und seinem Verhalten nach offenbar *O.O.O.S-Tetraäthyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat*<sup>18)</sup> ist. Die Aufarbeitung ist jedoch häufig schwierig und nicht immer reproduzierbar, die Ausbeuten sind gering.

*Umsetzung von Trimethylthionophosphat mit Methyljodid und  $AgBF_4$* : 16.1 ccm einer frisch bereiteten 41.1-proz. Lösung von wasserfreiem  $AgBF_4$ <sup>14)</sup> (6.61 g, 0.034 Mol) in Nitromethan engt man i. Vak. unter gelindem Erwärmen nahezu zur Trockne ein und gibt dann 5.32 g (0.034 Mol) *Trimethylthionophosphat* dazu. Die dabei auftretende starke Erwärmung wird durch ein Kältebad abgefangen. Darauf versetzt man, immer noch unter Kühlung, mit 6.5 ccm (ca. 14.8 g, etwa zweifacher Überschuß) *Methyljodid*. Die Lösung bleibt über Nacht stehen und scheidet dabei beträchtliche Mengen Silberjodid ab. Ohne vorher zu filtrieren, gibt man dann solange Äther zu, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Man saugt ab und wäscht unter gutem Durchrühren mehrmals mit Nitromethan aus. Das gelbe Nitromethan-Filtrat wird abermals mit Äther gefällt, wobei ein farbloser, anfangs gallertiger, später kristalliner Niederschlag auftritt. Nach Absaugen, Waschen mit Methylenchlorid und Trocknen i. Vak. 1.9 g (34.0% d. Th., bez. auf Gl. (3)) vom Schmp. 178–195°. Das aus Äthanol/Nitromethan umkristallisierte Produkt besteht aus farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 206–211°: *Trimethylsulfonium-tetrafluorborat*. Beim Arbeiten unter Stickstoff bei –78° erhält man das gleiche Produkt.

### C. Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf tertiäre Thiolphosphate

*Umsetzung von Trimethylthiolphosphat mit Triäthylxonium-tetrafluorborat*: 16.3 g (0.0858 Mol) *Triäthylxonium-tetrafluorborat*<sup>19)</sup> werden in einem Zuge mit 13.4 g (0.0858 Mol) *Trimethylthiolphosphat* versetzt. Nach einigem Umschütteln erfolgt vollständige Lösung, ohne daß eine Temperaturänderung wahrnehmbar wäre. Beim Kühlen kristallisiert das Oxoniumsalz wieder aus, bei Raumtemperatur geht es wieder in Lösung. Bei Normaldruck ist auch beim Erwärmen auf 45° keine Gasentwicklung bemerkbar. Legt man jedoch bei Raumtemperatur Wasserstrahlvakuum an, so beginnen bald Gasblasen aufzusteigen, und die Gasentwicklung hält mit gelegentlichen Unterbrechungen über lange Zeit an. In einer angeschlossenen Kühlfalle ist Diäthyläther nachweisbar. Nach 16 Stdn. bei Raumtemperatur/12 Torr beträgt der Gewichtsverlust 6.0 g (theoret. zu erwartende Äthermenge: 6.35 g). In diesem Zeitraum haben sich prachtvoll glitzernde große Blättchen abgeschieden. Ohne vorherige Abtrennung dieses Kristallinats löst man den gesamten Kolbeninhalt in 10 ccm Nitro-

<sup>18)</sup> G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Chem. Ber. 96, 1465 [1963], nachstehend.

<sup>19)</sup> H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING und E. PFEIL, J. prakt. Chem. [2] 147, 257 [1937].

methan und versetzt mit ca. 200 ccm Methylenchlorid. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet: 4.1 g (29.0% d. Th., bez. auf Gl. (5)) farblose, glänzende, nicht hygroskopische Blättchen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Nitromethan Schmp. 212–213°. Gibt in wäßriger Lösung mit Kaliumsalzen eine weiße gallertige  $\text{KBF}_4$ -Fällung, beim trockenen Glühen Dimethylsulfidgeruch. Misch-Schmp. mit einer aus Trimethylsulfoniumjodid und Triäthyloxonium-tetrafluorborat in wäßrigem Äthanol hergestellten Probe *Trimethylsulfonium-tetrafluorborat* zeigt keine Depression.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BF}_4\text{S}$  (164.0) Ber. S 19.55 Gef. S 19.29

Führt man die Reaktion in Nitromethan unter guter Kühlung durch, so erhält man Rohprodukte mit einem geringen Phosphorgehalt, die in weitem Intervall zwischen 100 und 200° schmelzen; durch mehrmalige Umkristallisation aus Äthanol/Nitromethan läßt sich daraus das reine Sulfoniumsalz vom Schmp. 210–213° gewinnen.

*Umsetzung von Trimethylthiolphosphat mit Triäthyloxonium-hexachloroantimonat*: 23.35 g (0.0533 Mol) *Oxoniumsalz*, 8.3 g (0.0532 Mol) *Trimethylthiolphosphat* und 15 ccm Methylenchlorid werden 4 Std. lang gerührt, worauf eine klare Lösung entstanden ist. Beim Aufbewahren über Nacht haben sich quadratische Kristalle ausgeschieden, die abgesaugt und mit Chloroform gewaschen werden, 2.6 g (12% d. Th., bez. auf Gl. (5)), Schmp. 224–226° (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Nitromethan Schmp. 240–242° (Zers.). Nach Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhalten und Kristallhabitus liegt *Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat* vor.

Aus dem Filtrat wird durch Ätherfällung ein schwach phosphorhaltiges, offenbar uneinheitliches Produkt vom Schmp. 105–115° erhalten.