

GÜNTER HILGETAG und HERBERT TEICHMANN

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XIV¹⁾

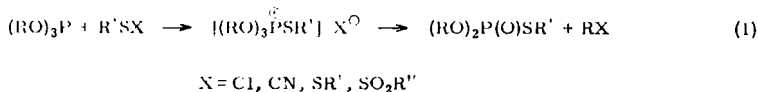
Thiophosphat-acidiumsalsze aus Trialkylphosphiten

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

(Eingegangen am 20. November 1962)

Die für die Thiophosphat-Synthese aus Trialkylphosphiten und Sulfenylchloriden angenommene Zwischenstufe mit quartärem Phosphor läßt sich in Gegenwart von $SbCl_5$ abfangen. Damit ergibt sich eine bequeme Synthese für Tetraalkylthiophosphatacidium-hexachloroantimonate.

Tetraalkylthiophosphatacidium-Ionen¹⁾ sind außer bei der PISTSCHIMUKA-Reaktion²⁾ auch bei einer anderen, im letzten Jahrzehnt entwickelten Thiophosphat-Synthese von verschiedenen Autoren³⁻¹⁰⁾ als Intermediärstufe angenommen worden. Bei dieser Synthese werden Trialkylphosphite mit Alkansulfenylchloriden^{3,4,11-13)}, Alkylrhodaniden^{5,6)}, Dialkyldisulfiden^{7,8)} oder Thiolsulfonsäureestern⁹⁾ umgesetzt; gemeinsames Prinzip ist die Anlagerung einer Alkylmercaptogruppe an den dreibindigen Phosphor des Phosphits, gefolgt von der Spaltung einer Esterbindung (Gl. (1)).



Die Entdeckung dieser Reaktion, die zuerst mit Sulfenylchloriden durchgeführt wurde, wird gewöhnlich MORRISON³⁾ zugeschrieben, ist aber vorher schon in Patentschriften^{5,11,12)}

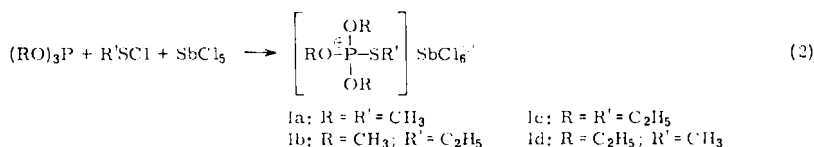
- 1) XIII. Mitteil.: H. TEICHMANN und G. HILGETAG, Chem. Ber. **96**, 1454 [1963], vorstehend.
- 2) P. PISTSCHIMUKA, J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 [1911]; J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1406 [1912].
- 3) D. C. MORRISON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 181 [1955].
- 4) K. A. PETROW, G. A. SSOKOLSKIJ und B. M. POLEJESS, J. allg. Chem. [russ.] **26**, 3381 [1956].
- 5) FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: G. SCHRADER und W. LORENZ), Dtsch. Bundes-Pat. 926488; C. **1955**, 8968.
- 6) J. MICHALSKI und J. WIECZORKOWSKI, Bull. Acad. polon. Sci., Cl. III **4**, 279 [1956]; Roczniki Chem. **33**, 105 [1959]; W. A. SHEPPARD, J. org. Chemistry **26**, 1460 [1961].
- 7) H. I. JACOBSON, R. G. HARVEY und E. V. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6064 [1955]; A. C. POSHKUS und J. E. HERWEH, ebenda **79**, 4245 [1957].
- 8) CH. WALLING und R. RABINOWITZ, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1243 [1959].
- 9) J. MICHALSKI, J. WIECZORKOWSKI und T. MODRO, Roczniki Chem. **32**, 1409 [1958]; J. MICHALSKI, T. MODRO und J. WIECZORKOWSKI, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1665.
- 10) J. MICHALSKI und J. WIECZORKOWSKI, Bull. Acad. polon. Sci., Cl. III **5**, 917 [1957].
- 11) NORDDEUTSCHE AFFINERIE und C. F. SPIESS & SOHN (Erf.: W. PERKOW und H. KODDEBUSCH), Dtsch. Bundes-Pat. 944430; C. **1957**, 6282.
- 12) ALLIED CHEMICAL & DYE CORP. (Erf.: E. E. GILBERT und C. J. MCGOUGH), Amer. Pat. 2690450, C. **1955**, 9425; Amer. Pat. 2690451, C. **1956**, 260.
- 13) MONSANTO CHEMICAL COMP. (Erf.: G. H. BIRUM), Amer. Pat. 2857415, C. **1959**, 13296; A. JARÁS, Chem. Zvesti **10**, 617 [1956]; B. BORECKA, J. MICHALSKI und St. MUSIEROWITZ, Roczniki Chem. **32**, 1301 [1958]; F. ASINGER, M. THIEL und W. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. **637**, 146 [1960], u. zw. S. 152; R. W. KLUIBER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3030 [1961].

beschrieben worden. Außer den oben erwähnten Sulfonylverbindungen hat man auch Sulfonylchloride¹⁴⁾ und Disulfide¹⁰⁾ mit Phosphor-Schwefel-Bindung eingesetzt. Nach neuesten Befunden¹⁵⁾ scheint die Reaktion tertiärer Phosphite mit Schwefeldichlorid ebenfalls im Sinne von Gl. (1) ($R' = X = Cl$) abzulaufen.

An dem Verlauf der Reaktion entsprechend Gl. (1) sind bisher kaum Zweifel laut geworden. Die Formulierung der Umsetzung von Triäthylphosphit mit Diäthylsulfid als Radikalprozeß⁸⁾ dürfte schon wegen der erforderlichen Annahme einer thermischen Isomerisierung des dabei als Intermediärprodukt fungierenden Thionoesters kaum haltbar sein; bereits für die analoge Reaktion des Triäthylphosphits mit Di-n-butyl-disulfid müssen die gleichen Autoren einen nichtradikalischen Verlauf annehmen⁸⁾. Neuerdings hat man sogar Hinweise dafür gefunden, daß selbst die peroxyinduzierte Radikalkettenreaktion zwischen tertiären Phosphiten und Mercaptanen über Thiophosphatacidium-Kationen verlaufen kann¹⁶⁾.

Ein exakter Nachweis oder gar eine Isolierung der angenommenen Zwischenstufen ist indessen bei keiner dieser Reaktionen bisher gelungen. Lediglich bei der vergleichbaren Addition von Äthansulfonylchlorid an Triäthylphosphin wurde ein kristallines, leicht unter Mercaptan-Entwicklung hydrolysierendes Produkt erhalten¹⁷⁾, das dem von HIBBERT¹⁸⁾ aus Triäthylphosphinsulfid dargestellten Methojodid analog gebaut sein dürfte.

Für die Reaktion gemäß Gl. (1) ist ebensowenig wie für die PISTSCHIMUKA-Reaktion zu erwarten, daß die intermediären Thiophosphatacidium-Ionen in Gegenwart der jeweiligen Anionen stabil sein können. Sie sollten jedoch stabil und isolierbar sein, wenn es gelingt, die Anionen derart zu maskieren, daß ihr nucleophiler Charakter verloren geht. Das ist in der Tat bei Verwendung von Sulfonylchloriden in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid ohne weiteres möglich. Man erhält dann nach Gl. (2) die Acidiumsalze als relativ stabile Hexachloroantimonate. Mit dieser Reaktion bietet sich eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Tetraalkylthiophosphatacidium-hexachloroantimonaten (I). Während Versuche zur Darstellung dieser



Verbindungen durch Alkylierung von Trialkylthionophosphaten gewöhnlich nur Zersetzungsprodukte von I liefern¹⁾, macht die Gewinnung der Acidiumsalze I aus Phosphiten nach Gl. (2) keine Schwierigkeiten. Dagegen ist die Ausdehnung dieser Reaktion auf andere Lewis-Säuren wie FeCl₃, AlCl₃, SnCl₄ oder TiCl₄, die zu Thiophosphatacidiumsalzen der korrespondierenden Chlorosäuren führen sollte, bisher nicht

¹⁴⁾ J. MICHALSKI, M. MIKOLAJCZYK und A. SKOWRONSKA, Chem. and Ind. **1962**, 1053.

¹⁵⁾ J. MICHALSKI und B. PLISZKA, Chem. and Ind. **1962**, 1052.

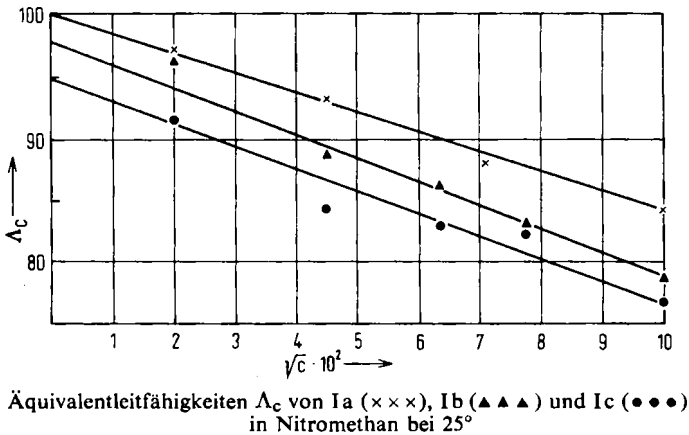
¹⁶⁾ J. I. G. CADOGAN und W. R. FOSTER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3071.

¹⁷⁾ D. C. MORRISON, Abstracts of Papers presented at the 134. ACS-Meeting, Chicago (Ill.) 1958, S. 87 P.

¹⁸⁾ H. HIBBERT, Dissertat., Univ. Leipzig 1906; A. HANTZSCH und H. HIBBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1508 [1907].

gelingen; das Ia entsprechende Hexachlorostannat und -titanat sind unbeständig und zerfallen unter Methylchlorid-Abspaltung¹⁹⁾, so daß die Reaktion in gleichem Sinne wie bei Abwesenheit von Lewis-Säuren verläuft.

Die Darstellung der Acidiumsalsze I muß unter guter Kühlung erfolgen. Da Sulfenylchloride mit tertiären Phosphiten auch bei sehr tiefen Temperaturen unter starker Wärmeentwicklung zu Thiolphosphaten reagieren, kann man nicht alle drei Komponenten gleichzeitig vereinen. Es hat sich bewährt, zu der vorgelegten Sulfenylchlorid-Lösung erst die Lewis-Säure und danach das Phosphit zuzugeben. Die beiden Stufen der Reaktion lassen sich dabei an charakteristischen Farbänderungen verfolgen. Aus Methansulfenylchlorid entsteht mit $SbCl_5$ und analog mit $SnCl_4$ in Methylchlorid zunächst eine Fällung, die auch bei Raumtemperatur ungelöst bleibt und erst während des Phosphit-Zusatzes in Lösung geht. Es liegt nahe, in diesen Niederschlägen ein salzartiges Methansulfenyl-hexachloroantimonat bzw. -hexachlorostannat zu



vermuten, so daß für die außerordentlich glatt verlaufende Anlagerung an den dreibindigen Phosphor des Phosphits freie Sulfenyl-Kationen zur Verfügung stehen²⁰⁾; an isolierten Proben der zersetzlichen Substanzen konnte jedoch keine definierte Zusammensetzung ermittelt werden¹⁹⁾.

Durch das Abfangen der Thiophosphatacidium-Zwischenstufe mit $SbCl_5$ ist die Richtigkeit der zuerst von MORRISON³⁾ für die Thiolphosphat-Synthese aus Sulfenylchloriden nach Gl. (1) ausgesprochenen Annahme eines solchen „Quasi-Phosphonium“-Zwischenprodukts und damit der einer ARBUSOW-Reaktion²¹⁾ analoge Charakter dieser Synthese endgültig sichergestellt. Da die nach Gl. (2) dargestellte Verbindung Ia völlig identisch ist mit dem aus Trimethylthionophosphat mit $SbCl_5$ oder mit Methyläthyloxonium-hexachloroantimonat erhaltenen Produkt¹⁾, ist damit zugleich ein eindeutiger chemischer Strukturbeweis für diese Substanz erbracht.

¹⁹⁾ G. HILGETAG, H. TEICHMANN und M. KRÜGER, unveröffentlicht.

²⁰⁾ Beim 2,4-Dinitro-benzolsulfenylchlorid ist die heterolytische Spaltung der Chlor-Schwefel-Bindung durch Umsetzung mit Silber- und Perchlorat-Ionen eindeutig nachgewiesen worden: N. KHARASCH, *Organic Sulfur Compounds*, Pergamon Press Oxford, London, New York, Paris 1961. Vol. I, S. 379.

²¹⁾ Zusammenfassung: G. M. KOSOLAPOFF, *Org. Reactions* 6, 276 [1951].

In ihrem chemischen Verhalten schließen sich die neu hergestellten Verbindungen Ib—d eng an das der Tetramethyl-Verbindung Ia¹⁾ an. Ihr Salzcharakter geht aus Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan eindeutig hervor (s. Abbild.). Wie Oxoniumsalze²²⁾ lösen auch die Thiophosphatacidiumsals die kationische Polymerisation des Tetrahydrofurans aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Boetius-Heiztisch bestimmt.

A. Darstellung der Acidiumsals

Allgemeine Darst.-Methode: In allen Fällen verwendet man frisch bereitete *Sulfonylchloride*. Das *Sulfonylchlorid* wird in Methylenchlorid vorgelegt und im Stickstoffstrom auf -78° abgekühlt. Unter Stickstoff tropft man dazu langsam die *SbCl₅*-Lösung in Methylenchlorid und danach die *Phosphit*-Lösung in Methylenchlorid. Die *Phosphit*-Zugabe muß anfangs vorsichtig im Kältebad erfolgen, nach Zugabe der Hauptmenge kann man das Reaktionsgefäß gelegentlich aus dem Bad herausnehmen und das *Phosphit* schneller zufließen lassen. Ein bei Verwendung von *Methansulfonylchlorid* bei der *SbCl₅*-Zugabe entstehender Niederschlag geht beim Zutropfen des *Phosphits* wieder vollständig in Lösung.

O.O.O-S-Tetramethyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat (Ia): 5.0 g (0.06 Mol) *Methansulfonylchlorid*²³⁾ in 80 ccm Methylenchlorid vorgelegt, 17.94 g (7.71 ccm, 0.06 Mol) *SbCl₅* und 7.5 g (0.06 Mol) *Trimethylphosphit* in jeweils 8 ccm Methylenchlorid zugegeben. Nach vollständiger Vereinigung der Komponenten beginnt aus der schwach gelblichen klaren Lösung in der Kälte bereits die Abscheidung eines farblosen Kristallisats. Man läßt über Nacht im Kältebad stehen, saugt dann ab und wäscht mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 16.5 g, Schmp. $120-124^\circ$ (Zers.). Aus dem Filtrat nach Fällung mit Tetrachlorkohlenstoff weitere 6.5 g, Schmp. $125-128^\circ$ (Zers.). Gesamtausbeute 23.0 g (75.1% d. Th.). Nach Umfällen einer Probe aus Methylenchlorid mit Äther Schmp. und Misch-Schmp. mit aus Trimethylthionosphat dargestelltem Material¹⁾ $126-128^\circ$.

$C_4H_{12}Cl_6O_3PSSb$ (505.7) Ber. C 9.50 H 2.39 Cl 42.07 S 6.34 Sb 24.08
Gef. C 9.46 H 2.54 Cl 42.01 S 6.63 Sb 24.08

O.O.O-Trimethyl-S-äthyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat (Ib): 6.6 g (0.068 Mol) *Äthansulfonylchlorid*²⁴⁾ in 10 ccm Methylenchlorid vorgelegt, 20.4 g (8.7 ccm, 0.068 Mol) *SbCl₅* und 8.5 g (0.068 Mol) *Trimethylphosphit* in jeweils 10 ccm Methylenchlorid zugegeben. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird bei -78° gekühlt, wobei ein kleiner Anteil des *Acidiumsalses* in farblosen Nadeln auskristallisiert. Man saugt noch kalt ab und wäscht mit Äther: 4.8 g, Schmp. $125-126^\circ$ (Zers.). Als Hauptmenge werden aus dem Filtrat durch Fällen mit Äther 14.7 g vom Schmp. $119-120^\circ$ erhalten. Gesamtausbeute 19.5 g (54.8% d. Th.).

Leicht löslich in Methylenchlorid, Äthylchlorid, Acetonitril, Nitromethan; schwerer löslich in Chloroform; unlöslich in Äther, Pentan, Tetrachlorkohlenstoff; wird unter Benzol und Dioxan ölig; polymerisiert Tetrahydrofuran unter starker Erwärmung zu einer glasigen Masse.

$C_5H_{14}Cl_6O_3PSSb$ (519.7) Ber. C 11.56 H 2.72 Cl 40.94 P 5.96 S 6.17 Sb 23.43
Gef. C 11.30 H 3.02 Cl 41.02 P 5.73 S 6.22 Sb 23.35

²²⁾ H. MEERWEIN, D. DELFS und H. MORSCHER, *Angew. Chem.* **72**, 927 [1960].

²³⁾ H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL, H. KODDEBUSCH und K.-E. KLING, *Chem. Ber.* **83**, 87 [1950].

²⁴⁾ H. BRINTZINGER und M. LANGHECK, *Chem. Ber.* **86**, 557 [1953].

O.O.O.S-Tetraäthyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat (Ic): 6.0 g (0.062 Mol) Äthansulfenylchlorid in 10 ccm Methylenchlorid vorgelegt, 18.6 g (7.98 ccm, 0.062 Mol) $SbCl_5$ und 10.3 g (0.062 Mol) Triäthylphosphit in jeweils 10 ccm Methylenchlorid zugegeben. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wird in 3 Anteilen mit je 70 ccm absol. Äther gefällt und kurz gekühlt. Gelegentlich fällt die Substanz zunächst als Öl an, kristallisiert dann aber beim Kühlen. Man saugt rasch ab, wäscht mit Äther und trocknet auf Ton. Gesamtausbeute 22.1 g (63.3% d. Th.) farbloses kristallines Pulver, Schmp. 109–113°. Versuche, die Substanz aus Methylenchlorid mit Äther umzufällen, drücken den Schmp. herab. Die Substanz zeigt das gleiche Löslichkeitsverhalten wie Ib, ist aber in Chloroform etwas leichter löslich; in Tetrahydrofuran löst sie ebenfalls unter Wärmeentwicklung Polymerisation aus.

$C_8H_{20}Cl_6O_3PSSb$ (561.8) Ber. C 17.10 H 3.59 Cl 37.87 S 5.71 Sb 21.67

Gef. C 17.11 H 3.84 Cl 38.53 S 5.93 Sb 21.99

O.O.O-Triäthyl-S-methyl-thiophosphatacidium-hexachloroantimonat (Id): 3.73 g (0.045 Mol) Methansulfenylchlorid in 40 ccm Methylenchlorid vorgelegt, 13.45 g (5.80 ccm, 0.045 Mol) $SbCl_5$ und 7.55 g (0.045 Mol) Triäthylphosphit in jeweils 6 ccm Methylenchlorid zugegeben. Die klare hellgelbe Lösung zeigt bei Raumtemperatur keine Kristallisationsneigung und scheidet auch bei intensivem Kühlen nur eine geringe Menge eines farblosen Kristallisats ab. Man fällt daher das über Nacht im Kältebad aufbewahrte Produkt mit absol. Äther (ca. 130 ccm), saugt sofort ab und wäscht mehrmals gründlich mit Äther. Ausb. 16.6 g (66.7% d. Th.) farbloses kristallines Pulver, Schmp. 120–122° (Zers.). Umfällen aus Methylenchlorid mit Äther verändert den Schmp. nicht.

Sehr leicht löslich in Nitromethan und Acetonitril; leicht löslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform, Aceton; unlöslich in Pentan, Äther, Tetrachlorkohlenstoff; wird unter Dioxan und Benzol ölig.

$C_7H_{18}Cl_6O_3PSSb$ (547.8) Ber. C 15.35 H 3.31 Cl 38.84 S 5.85 Sb 22.23

Gef. C 15.63 H 3.51 Cl 38.77 S 5.85 Sb 22.10

B. Leitfähigkeitsmessungen

Durchführung der Messungen wie für Ia in der vorangegangenen Mitteil.¹⁾ beschrieben.

Ib: Einwaage: 0.5197 g (0.001 Mol). Zellkapazität $C = 0.4545 \text{ cm}^{-1}$. Eigenwiderstand des Nitromethans: $4.50 \cdot 10^5 \Omega$. Meßfrequenz: 50 Hz.

Molare Verdünnung. v (l/Mol)	100	166.6	250	500	2500
Widerstand R_x (Ω)	577.5	912	1315.5	2564	11750
Äquival.-Leitf. Λ_c	78.70	83.06	86.37	88.63	96.70

Ic: Einwaage: 0.5618 g (0.001 Mol). Zellkapazität $C = 0.4545 \text{ cm}^{-1}$. Eigenwiderstand des Nitromethans: $4.10 \cdot 10^5 \Omega$. Meßfrequenz: 1000 Hz.

Molare Verdünnung. v (l/Mol)	100	166.6	250	500	2500
Widerstand R_x (Ω)	592.5	918.6	1372	2693	12390
Äquival.-Leitf. Λ_c	76.71	82.46	82.82	84.38	91.71

Mit diesen sowie den für Ia aus der vorigen Mitteil.¹⁾ entnommenen Daten ergeben sich unter Zugrundelegung von KOHLRAUSCHS Quadratwurzelgesetz durch graphische Extrapolation (s. Abbild.) folgende Werte für die Äquivalent-Leitfähigkeiten Λ_∞ der Acidiumsalsze Ia–c bei 25°: Ia: $\Lambda_\infty \simeq 100$; Ib: $\Lambda_\infty \simeq 98$; Ic: $\Lambda_\infty \simeq 95$.