

HERBERT TEICHMANN und GÜNTER HILGETAG

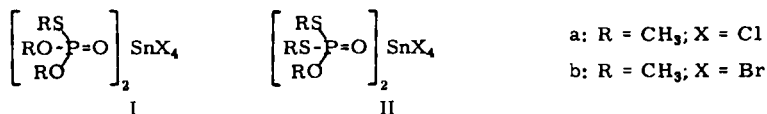
Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XV¹⁾**Die Einwirkung von
Zinn(IV)-halogeniden auf tertiäre Thiophosphate²⁾**Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 14. September 1964)

Trimethylthionophosphat und *O.O.S*-Trimethyl-dithiophosphat werden durch SnCl_4 oder SnBr_4 überraschend leicht isomerisiert. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Thiophosphatacidium-Ionen. Es entstehen Thiolphosphat-Addukte, die auch direkt aus den Komponenten erhalten werden. Aus starken bathochromen Verschiebungen der $\text{P}=\text{O}$ -Frequenzen folgt $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination sowohl in den Addukten der Trialkylmono- und -dithiophosphate als auch in denen der isologen Trialkylphosphate.

Wie kürzlich gezeigt werden konnte, wird das Alkylierungsvermögen von Thiophosphorsäureestern durch Antimon(V)-chlorid außergewöhnlich stark aktiviert^{3,4)}. Es liegt nahe, ähnliche Effekte auch von anderen Lewis-Säuren zu erwarten. In der vorliegenden Mitteilung soll über die Reaktionen des Zinn(IV)-chlorids und -bromids mit Alkylthiophosphaten berichtet werden.

Ähnlich wie Antimon(V)-chlorid⁴⁾ reagiert Zinn(IV)-chlorid mit Trimethylthionophosphat unter außerordentlich starker Wärmeentwicklung und liefert unter heftigem Aufschäumen ein glasig erstarrendes Zersetzungsprodukt. Bei vorsichtigem Abfangen der Wärmetönung erhält man eine farblose, kristalline Additionsverbindung Ia aus 2 Moll. Ester und 1 Mol. SnCl_4 in praktisch quantitativer Ausbeute. Überraschenderweise liegt in diesem Addukt nicht mehr der eingesetzte Thionoester, sondern sein Thiol-Isomeres vor, wie der negative Ausfall der DELÉPINE-Probe⁵⁾, die Mercaptid-Fällung mit ammoniakalischem Silbernitrat⁶⁾ und das IR-Spektrum ausweisen (anstelle der $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingungen des Thionoesters⁷⁾ bei 618 und 598/cm treten die



1) XIV. Mittel.: G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Chem. Ber. **96**, 1465 [1963].

2) Teilweise vorgetragen von H. TEICHMANN auf dem IUPAC-Symposium „Organo-Phosphorus Compounds“, Heidelberg, 21. 5. 1964.

3) G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Chem. Ber. **96**, 1446 [1963].

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

5) M. DELÉPINE, Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 576 [1912].

6) G. HILGETAG und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 90 [1959].

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

P—S—C-Schwingungen des Trimethylthiolphosphats⁸⁾ bei 604 und 578/cm auf). Eine identische Verbindung Ia erhält man aus Trimethylthiolphosphat und SnCl₄.

O.O.S-Trimethyl-dithiophosphat reagiert in gleicher Weise zu einem Addukt (IIa) des O.S.S-Trimethylesters. Mit Zinn(IV)-bromid bilden sich analog die Addukte Ib und IIb. Entsprechend der geringeren Acceptorstärke des SnBr₄ verläuft hier die Umsetzung mit den Thionoestern bei kleineren Ansätzen ohne merkliche Wärmetönung; die isomeren Thioester reagieren dagegen deutlich exotherm mit SnBr₄ zu identischen Produkten. Dimethyldichlorstannan und Tetramethylstannan reagieren bei Raumtemperatur nicht. Dimethyläthyl- und Dimethylphenylthionophosphat geben mit SnCl₄ und SnBr₄ ölige Addukte, die ebenso wie die extrem hygroskopische Verbindung aus Triäthylthionophosphat und SnCl₄ nicht näher untersucht wurden. Über die Einwirkung der Zinn(IV)-halogenide auf die Esterchloride der Phosphor- und Thiophosphorsäure soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Die Verbindungen I und II sind unter Normalbedingungen z. T. jahrelang unverändert haltbar. Daß sie dennoch aktivierte Ester sind, zeigt die leichte Alkylhalogenid-Abspaltung beim Erhitzen. So beginnt das Addukt Ia bereits gegen 100°, also unterhalb des Schmelzpunktes der Reinsubstanz, unter Entwicklung von Methylchlorid und flüchtigen Schwefelverbindungen aufzuschäumen und liefert ein glasiges Produkt, wie es auch direkt bei unvorsichtiger Vereinigung der Komponenten erhalten wird. Aus den Analysenwerten kann nicht auf eine einheitliche Zusammensetzung des Zersetzungsproduktes geschlossen werden.

Zinn(IV)-halogenid-Addukte von Phosphorylverbindungen sind bisher von Phosphin-oxiden^{9, 10)}, vom Phosphoroxychlorid (dessen Verbindung mit SnCl₄ bereits seit über 100 Jahren bekannt ist¹¹⁾) und vom Pyrophosphorylchlorid¹²⁾ beschrieben worden; ihre Bildung wird z. T. analytisch¹⁰⁾ verwertet. Von Phosphor- bzw. Thiophosphorsäureestern kennt man offenbar keine entsprechenden Verbindungen. Die u. W. einzigen bisher beschriebenen Lewis-Säure-Addukte von Thiolphosphorsäureestern sind die HgJ₂-Addukte des Triäthylmono-, -di- und -trithiolphosphats¹³⁾ und die Verbindung (C₄H₉S)₃PO · BF₃¹⁴⁾.

Die mit der Adduktbildung einhergehende Isomerisierung der Thionophosphate ist ebenso wie die durch SbCl₅ ausgelösten Phänomene^{3, 4)} ein Beispiel für die enorme Steigerung der alkylierenden Eigenschaften dieser Ester unter dem Einfluß von Lewis-Säuren. Das Ausmaß dieses Aktivierungseffektes wird besonders deutlich beim Vergleich mit den rein thermischen Isomerisierungen von Thionophosphaten¹⁵⁾. Während die thermische Isomerisierung des Trimethylthionophosphats 28stdg. Erhitzen auf 130° bis zum vollständigen Verschwinden des Thionoschwefels erfordert (wobei der

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

9) J. C. SHELDON und S. Y. TYREE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4775 [1958]; M. J. FRAZER, W. GERRARD und R. TWAITS, *J. inorg. nuclear Chem.* **25**, 637 [1963].

10) W. J. ROSS und J. C. WHITE, *Analytic. Chem.* **33**, 424 [1961].

11) W. CASSELMANN, *Ann. Chem. Pharm.* **91**, 241 [1854]; **98**, 213 [1856].

12) I. LINDQVIST, M. ZACKRISSON und S. ERIKSSON, *Acta chem. scand.* **13**, 1758 [1959].

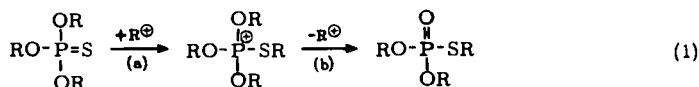
13) P. PISTSCHIMUKA, *J. russ. physik.-chem. Ges.* **44**, 1406 [1912], und zwar S. 1495 und 1502.

14) Stauffer Chem. Co. (Erf. A. D. F. TOY, R. B. FEARING und CH. L. DEWALD), *Amer. Pat.* 3 103 433, C. A. **60**, 1592 [1964].

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

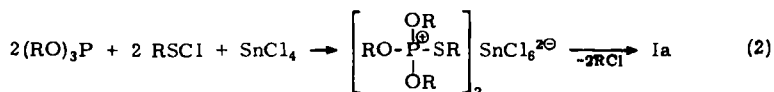
entstehende Thiolester durch Folgereaktionen wieder zerstört wird)¹⁶⁾, verläuft die bei der Adduktbildung mit SnCl_4 erfolgende Isomerisierung des gleichen Esters selbst unterhalb von Raumtemperatur in längstens 30 Min. quantitativ. Die Umsetzung von Thionophosphaten mit Lewis-Säuren eröffnet damit einen neuen Weg zur Gewinnung von Thiolphosphaten¹⁷⁾.

Den Schlüssel zum Verständnis dieser ungewöhnlichen Isomerisierung liefert ein Vergleich mit der SbCl_5 -Reaktion des Trimethylthionophosphats, die unter analogen Bedingungen quantitativ zu Tetramethylthiophosphatacidium-hexachloroantimonat neben einem nicht stabilen Tetrachlorantimon-dimethylthiophosphat führt⁴⁾. Das Thiophosphatacidium-Salz ist dabei isolierbar, da sein Kation durch das Hexachloroantimonat-Anion stabilisiert wird; stärker nucleophile Anionen oder andere nucleophile Reagenzien entalkylieren das Kation dagegen sofort zum Trimethylthiolphosphat^{1,4)}, so daß dann im Bruttoumsatz eine Isomerisierung von Thiono- zu Thiolphosphat resultiert (1). Auch die als PISTSCHIMUKA-Reaktion bekannte „katalytische“



III

Isomerisierung von Thionophosphaten mit Alkylhalogeniden ist über eine Thiophosphatacidium-Zwischenstufe III zu verstehen⁴⁾. Die Reaktionen von SnCl_4 und SnBr_4 und ebenso SbCl_5 mit Thionophosphaten unterscheiden sich von der PISTSCHIMUKA-Reaktion im wesentlichen nur dadurch, daß der Energiegewinn bei der koordinativen Absättigung der Lewis-Säuren den zur Bildung der Zwischenstufe III führenden Reaktionsschritt (1a) ganz außerordentlich erleichtert. Dies zeigt sich bereits in der deutlich stärkeren Wärmetönung bei der Einwirkung der Zinnhalogenide auf die isomeren Thiolphosphate, bei der die Stufe der Isomerisierung entfällt und die Addukte I bzw. II direkt gebildet werden. Daß im Gegensatz zum SbCl_5 mit den Lewis-Säuren SnCl_4 oder SnBr_4 das Thiophosphatacidium-Kation III nicht abgefangen werden kann, leuchtet ein, da kein genügend indifferentes Anion zur Verfügung steht und sich daher sofort der Entalkylierungsschritt (1b) anschließt. Selbst aus Trimethylphosphit, Methansulfenylchlorid und SnCl_4 erhält man nicht wie mit SbCl_5 ¹⁾ ein stabiles Tetramethylthiophosphatacidium-Salz, sondern — als dessen Zersetzungsprodukt — wiederum das Addukt Ia (Gl. 2). Die Umsetzung der Thionophosphate



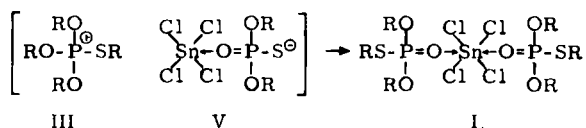
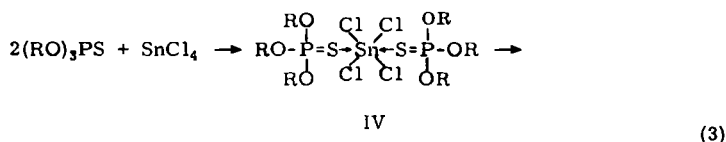
R = CH_3

mit Zinn(IV)-chlorid oder -bromid läßt sich also etwa gemäß Gl. (3) formulieren. Prinzip dieser durch Lewis-Säuren ausgelösten Isomerisierung ist danach die Selbstalkylierung des aktivierten Thionophosphats IV zu einem Tetraalkylthiophosphat-

¹⁶⁾ G. HILGETAG, G. SCHRAMM und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 73 [1959].

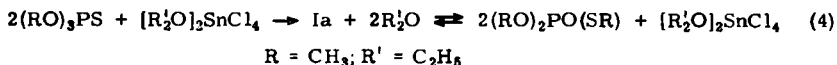
¹⁷⁾ G. HILGETAG, H. TEICHMANN und M. KRÜGER, Chem. Ber. 98, 864 [1965] nachstehend.

acidium-dialkylthiophosphat und dessen weitere Transalkylierung zum Thiolphosphat das als stabiles Addukt I isoliert wird.



Die Bildung von Thiolphosphat-Addukten aus Thionoestern mit Zinnhalogeniden ist nicht ganz ohne Parallele. Bereits P. PISTSCHIMUKA¹⁸⁾ erhielt die erwähnten drei HgI₂-Addukte aus den jeweiligen Thionoestern; allerdings benötigte er dazu Temperaturen von etwa 180°, während die hier beschriebenen Umsetzungen unterhalb von Raumtemperatur, z. T. stark exotherm, verlaufen. Auch für die Isomerisierung von Trialkylphosphit- zu Phosphonester-Addukten¹⁹⁾ und von Phosphingester- zu Phosphinoxyd-Addukten²⁰⁾ ist Erhitzen auf teilweise beträchtliche Temperaturen erforderlich.

Während die Reaktion von Thiophosphaten mit SbCl₅ in Gegenwart von Äthern eine bequeme Möglichkeit zur Darstellung von Trialkyloxonium-hexachloroantimonaten bietet³⁾, lassen sich die weniger stabilen Trialkyloxonium-hexachlorostannate nicht analog darstellen. Beim Zutropfen von SnCl₄ zu ätherischen Thionophosphat-Lösungen entsteht vorwiegend SnCl₄-Ätherat. Auch die Umsetzung des Adduktes Ia mit SnCl₄-Ätherat gelingt nicht. Es liegt hier also eine weitgehende Parallele vor zu dem Verhalten der beiden Lewis-Säuren SbCl₅ und SnCl₄ bei der MEERWEINSCHEN Oxoniumsalz-Synthese aus Epoxyden²¹⁾. Kleine Mengen SnCl₄-Ätherat bilden sich auch beim Umfällen z. B. von Ia aus Chloroform mit Äther; sie sind von dem nicht sublimierbaren Ia leicht zu unterscheiden. Umgekehrt kann man aus SnCl₄-Ätherat mit Trimethylthiono- oder -thiolphosphat durch gelindes Erwärmen in guter Ausbeute Ia darstellen. Demnach besteht in Lösung zwischen dem Ester- und dem Äther-Addukt von SnCl₄ ein Gleichgewicht. Die Dissoziation von Ia in Lösung gibt sich auch in den stets zu niedrig gefundenen Molekulargewichten zu erkennen.



Die IR-Spektren von I und II weisen eine deutliche Frequenzerniedrigung der Phosphorylbande auf, ein sicheres Zeichen für eine Phosphorylsauerstoff-Metall-Koordination⁹⁾. Eine eindeutige Identifizierung der P=O-Bande ist jedoch meist

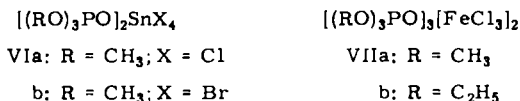
¹⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] **84**, 752 [1911]; i. c.¹³⁾, S. 1471.

¹⁹⁾ Ministry of Supply (Erf. H. COATES und W. H. HUNTER), Engl. Pat. 786 770, C. 1959, 1270; M. SANDER, Angew. Chem. **73**, 67 [1961].

²⁰⁾ A. N. PUDOWIK, A. A. MURATOWA und E. P. SSIJEMKINA, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 3350 [1963].

²¹⁾ H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] **154**, 94 [1939].

schwierig, da teils Überschneidung mit dem Bereich der P—O—CH₃-Absorption und teils offenbar auch Aufspaltung eintritt. Bei den zum Vergleich hergestellten Trialkylphosphat-Addukten VI und VII ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten. Am ein-



fachsten liegen die Verhältnisse noch bei den Dithiophosphat-Addukten, deren geringe Intensität der P—O—CH₃-Schwingungen eine eindeutige Zuordnung erlaubt. Die Phosphorylbande des *O.S.S*-Trimethyl-dithiophosphats (1245/cm) ist danach in den Addukten IIa und IIb nach 1145/cm bathochrom verschoben (gemessen in Chloroform).

Trimethylphosphat ist schon vor längerer Zeit²²⁾ mit SnCl₄ sowie mit FeCl₃ zu Salzen der Dimethylphosphorsäure umgesetzt worden; die Bildung von VIa bzw. VIIa wurde dabei nicht beobachtet. VIa ist zwar thermisch etwas instabiler als z. B. Ia oder IIa und daher schon schwierig analysenrein zugänglich, erfordert aber bis zur vollständigen Abspaltung von 2 Moll. CH₃Cl mehr als 70stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbad; im Gegensatz zu Ia verläuft hier der thermische Abbau einheitlich. VIIa kann bei 130° unverändert sublimiert werden. Auch im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen der Systeme Trimethyl-²³⁾ bzw. Triäthylphosphat/FeCl₃²⁴⁾ wurden die Verbindungen VII nicht erhalten.

Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR vom Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin danken wir für die Aufnahme und Diskussion von IR-Spektren, Fräulein M. GRÜTZMACHER für geschickte experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Boetius-Heiztisch bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Zeiss-UR 10-Gerät in Chloroform oder Nujol; KBr-Preßlinge lieferten wegen teilweiser Zersetzung der Addukte nicht immer reproduzierbare Resultate. Phosphor wurde in den SnX₄-Addukten meist aus der Auswaage SnO₂ + P₂O₅ durch Differenzbildung mit dem Sn-Wert bestimmt; die Sn-Bestimmung erfolgte durch Sulfidfällung und Auswaage als SnO₂. Wenn kein H-Wert angegeben ist, wurde die Substanz zwecks Umgehung von Störungen bei der C-Bestimmung vor der Verbrennung hydrolysiert.

Allgemeines zur Darstellung der Additionsverbindungen

SnCl₄-Addukte: Zu dem in wenig Methylenchlorid oder Pentan gelösten *Ester* wird unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und unter vorsichtiger Kühlung SnCl₄ getropft. Die entstehenden *Addukte* sind nicht hygroskopisch und können ohne Vorsichtsmaßnahmen isoliert und verarbeitet werden.

SnBr₄-Addukte: Die vorgelegte *Lewis-Säure* wird, eventuell unter Zusatz von wenig Methylenchlorid, mit dem *Ester* übergossen. Man läßt im geschlossenen Gefäß stehen; Anreiben oder Kühlen beschleunigt die Kristallisation.

FeCl₃-Addukte: FeCl₃ wird unter Petroläther vorgelegt und unter Schütteln und mäßigem Kühlen mit dem *Ester* versetzt. Nach spätestens 2 Stdn. kristallisieren die anfangs öligen

²²⁾ E. HAYEK und E. RHOMBERG, *Mh. Chem.* **83**, 1318 [1952].

²³⁾ V. GUTMANN und G. HAMPPEL, *Mh. Chem.* **94**, 830 [1963].

²⁴⁾ D. W. MEEK und R. S. DRAGO, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4322 [1961].

Reaktionsgemische. Die Rohprodukte werden mehrmals mit Petroläther ausgerieben und dann auf Ton im Vakuumexsikkator getrocknet. Methylenchlorid oder andere Lösungsmittel liefern keine kristallisierenden Produkte.

Trimethylthiolphosphat-SnCl₄-Addukt (1a)

a) *Aus Trimethylthionophosphat und SnCl₄*: Aus 12.49 g (80 mMol) Ester in 10 ccm Pentan unter Zusatz einiger Tropfen Methylenchlorid und 10.42 g (4.67 ccm, 40 mMol) SnCl₄. Das anfangs ölig ausfallende Addukt 1a kristallisiert schnell, wird abgesaugt, mit Pentan gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 20.6 g (90%). Schmp. des Rohproduktes gewöhnlich zwischen 75 und 100°, nach 3–4maligem Umfällen aus Methylenchlorid oder Chloroform mit trockenem Äther 115–116°.

C₆H₁₈Cl₄O₆P₂S₂Sn (572.8) Ber. C 12.58 H 3.17 Cl 24.76 S 11.19
Gef. C 12.30 H 3.00 Cl 24.91 S 11.13

Anstelle von Pentan kann auch überschüssiges Trimethylthionophosphat als Lösungsmittel verwendet werden. Quantitative Ausbeuten erhält man bei Ausschluß von Lösungsmitteln, was allerdings extrem vorsichtiges Arbeiten erfordert: tropft man zu schnell zu oder läßt man zu stark abkühlen, so erfolgt während des Zutropfens bzw. beim Aufwärmen heftiges Aufschäumen unter teilweisem Herausschleudern des Kolbeninhalts. Der glasig erstarrende Schaum ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und schmilzt nicht unter 300°. Nach Pulvern, Waschen mit Äthylchlorid und 9stdg. Extrahieren mit Chloroform wurden folgende Analysenwerte gefunden:

Gef. C 8.26 H 3.29 Cl 16.78, 16.47 S 5.35, 5.30

b) *Aus Trimethylthiolphosphat und SnCl₄*: Aus 6.25 g (40 mMol) Thiolester in 10 ccm Pentan (2 Schichten!) und 5.21 g (2.34 ccm, 20 mMol) SnCl₄. Ausb. 10.5 g (91.6%), Schmp. zwischen 70 und 90°. Nach 3maligem Umfällen aus Chloroform mit Äther Schmp. 116–117°.

C₆H₁₈Cl₄O₆P₂S₂Sn (572.8) Ber. C 12.58 H 3.17 Cl 24.76 P 10.82 S 11.19
Gef. C 12.85 H 3.39 Cl 24.73 P 10.61 S 11.49

c) *Aus Trimethylthionophosphat und SnCl₄-Ätherat*: 4.62 g (11 mMol) frisch sublimiertes SnCl₄-Ätherat werden mit 3.16 g (20 mMol) Trimethylthionophosphat versetzt (keine Wärmetönung) und am absteigenden Kühler 5 Stdn. auf 50° erwärmt. Es destilliert Äther ab, der Rückstand kristallisiert über Nacht. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen auf Ton Ausb. 5.0 g (77.3%). Das Rohprodukt, Schmelzbereich 55–82°, enthält keine bis zu 100%/12 Torr sublimierbaren Anteile. Nach 3maligem Umfällen Schmp. 103–106°.

d) *Aus Trimethylthiolphosphat und SnCl₄-Ätherat*: Analog c), Ausb. 5.1 g (78.8%), frei von sublimierbaren Anteilen. Roh-Schmp. 63–81°, nach 2maligem Umfällen Schmp. 109–112°.

e) *Aus Trimethylphosphit, Methansulfenylchlorid und SnCl₄²⁵⁾*: Zu einer Lösung von 3.3 g (40 mMol) frisch bereitetem Methansulfenylchlorid in 20 ccm Methylenchlorid tropft man im Trockeneis/Methanol-Bad unter Stickstoff 5.21 g (2.33 ccm, 20 mMol) SnCl₄, wobei sich eine farblose Verbindung abscheidet. Dazu werden 4.96 g (40 mMol) Trimethylphosphit getropft, wobei allmählich eine klare Lösung entsteht. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, kühlt dann wieder auf –80° und fällt mit 40 ccm absol. Äther. Nach Absaugen, Waschen mit wenig Äther und Trocknen auf Ton 10.0 g (87.3%), Schmp. zwischen 45 und 55°. Aus Acetonitril/Äther Schmp. und Misch-Schmp. mit nach a) dargestelltem Produkt 113 bis 115°.

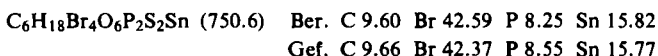
C₆H₁₈Cl₄O₆P₂S₂Sn (572.8) Ber. Cl 24.76 Gef. Cl 24.82

25) Versuch von M. KRÜGER.

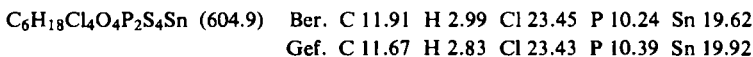
Trimethylthiolphosphat-SnBr₄-Addukt (Ib)

a) Aus *Trimethylthionophosphat*: Aus 13.15 g (30 mMol) SnBr_4 in 3 ccm Methylenchlorid und 9.4 g (60 mMol) *Trimethylthionophosphat*. Durch Animpfen oder Anreiben der gelben Lösung beginnt nach etwa 2 Tagen die Kristallisation. Nach 4 Tagen wird abgesaugt, mit Äthylenchlorid gewaschen und auf Ton getrocknet: 7.7 g (34.1 %) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 99–100.5°. Aus Äthylenchlorid/Methylenchlorid Schmp. 99.5–101.5°.

b) Aus *Trimethylthiolphosphat*: Aus 8.77 g (20 mMol) SnBr_4 in 3 ccm Methylenchlorid und 6.25 g (40 mMol) *Ester* unter mäßiger Kühlung. Die gelbe Lösung ist am nächsten Tage durchkristallisiert; Aufarbeitung wie unter a). Ausb. 8.8 g (58.5 %), Schmp. 99–102.5°. Umkristallisieren erhöht den Schmp. nicht; Misch-Schmp. mit nach a) gewonnenem Material ohne Depression.

*O.S.S-Trimethyl-dithiophosphat-SnCl₄-Addukt (IIa)*

a) Aus *O.O.S-Trimethyl-dithiophosphat*: Aus 10.3 g (60 mMol) *Ester* in 5 ccm Methylenchlorid und 7.82 g (3.50 ccm, 30 mMol) SnCl_4 unter vorsichtiger Kühlung. Nach Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt, mit wenig Methylenchlorid gewaschen und auf Ton getrocknet: Ausb. 17.5 g (96.4 %), Schmp. 112–118°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid unter Zusatz von wenig Methylenchlorid Schmp. 122–123.5°.

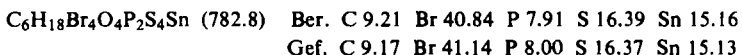


b) Aus *O.S.S-Trimethyl-dithiophosphat*: Analog a); Ausb. 88 %, Schmp. 121–123°, nach Umkristallisation 123–123.5°. Misch-Schmp. mit nach a) dargestelltem Produkt ohne Depression.

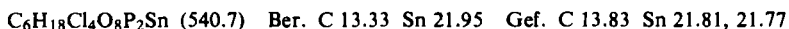
O.S.S-Trimethyl-dithiophosphat-SnBr₄-Addukt (IIb)

a) Aus *O.O.S-Trimethyl-dithiophosphat*: Aus 13.15 g (30 mMol) SnBr_4 in 4 ccm Methylenchlorid und 10.3 g (60 mMol) *Ester* unter Kühlung. Die tiefgelbe Lösung kristallisiert beim Animpfen nach 2 Tagen. Ausb. 8.3 g (35.3 %) nach Absaugen, Waschen mit Äthylenchlorid und Trocknen auf Ton. Schmp. 100–101°, der sich beim Umkristallisieren nicht erhöht.

b) Aus *O.S.S-Trimethyl-dithiophosphat*: Analog in Chloroform; die orangefarbene Lösung beginnt nach 30 Min. zu kristallisieren und wird am nächsten Tag aufgearbeitet. Ausb. 19.7 g (83.9 %), Schmp. 98–100°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Methylenchlorid zentimetergroße, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 100–102.5°. Misch-Schmp. mit nach a) erhaltenem Produkt ohne Depression.



Trimethylphosphat-SnCl₄-Addukt (VIa): Aus 4.8 g (34.2 mMol) *Ester* in 3 ccm Methylenchlorid und 1 ccm Pentan mit 4.46 g (17.1 mMol) SnCl_4 unter Kühlung. Nach einigen Stdn. wird abgesaugt, mit Pentan und wenig Methylenchlorid gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 8.7 g (94.1 %), Schmp. 119–121°. Beim Umkristallisieren, Trocknen i. Vak. oder bei längerem Aufbewahren, selbst im Tiefkühlschrank, sinkt der Schmp. ab. Der höchste jemals beobachtete Schmp. beträgt 121–123°.



Dichlorzinn-bis(dimethylphosphat): 2.6566 g (4.90 mMol) *Trimethylphosphat-SnCl₄-Addukt* wurden unter Feuchtigkeitsausschluß auf 80° erhitzt. Nach 14 Stdn. betrug die Gewichtsabnahme erst 0.0364 g. Die Badtemperatur wurde darauf auf 100° erhöht, wobei sich die

Substanz verflüssigte. Nach 70 Stdn. bei 100° Auswaage 2.1649 g erstarrte Schmelze (ber. für Abspaltung von 2 Moll. CH_3Cl : 2.1593 g). Die pulverisierte und in Äthylenchlorid gelöste Schmelze lieferte auch beim Kühlen kein Kristallisat. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbliebene glasartige Schaum wurde verrieben und i. Vak. getrocknet; bis 300° kein Schmp.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Sn}$ (439.7) Ber. C 10.93 H 2.75 Cl 16.13 P 14.09 Sn 27.00
Gef. C 11.25 H 2.98 Cl 16.83 P 14.46 Sn 27.27

Trimethylphosphat-SnBr₄-Addukt (VIb): Aus 13.15 g (30.0 mMol) SnBr_4 und 8.40 g (60 mMol) *Ester* unter mäßigem Kühlen. Die gelbe Lösung wird schnell fest. Man löst in 3.5 ccm Methylchlorid, fällt mit Pentan und saugt ab. Ausb. 19.7 g (91.4%) farbloses Kristallpulver, Schmp. 125–126°. Umfällen oder Umkristallisieren erhöht den Schmp. nicht.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{Sn}$ (718.5) Ber. C 10.03 Br 44.49 P 8.62 Sn 16.52
Gef. C 10.10 Br 44.14 P 8.40 Sn 16.46

Trimethylphosphat-FeCl₃-Addukt (VIIa): Aus 6.5 g (40 mMol) FeCl_3 in 10 ccm Petroläther mit 8.4 g (60 mMol) *Ester* unter Kühlung. Ausb. 13.6 g (91.3%) graubraunes Rohprodukt, Schmp. 177–179°. Nach Ausreiben mit Petroläther Schmp. 180–182° (vorher bei ca. 130° Sublimation).

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{P}_3$ (744.7) Ber. C 14.52 H 3.65 Cl 28.57 Fe 15.00 P 12.48
Gef. C 15.00 H 3.54 Cl 28.42 Fe 15.08 P 12.07

Durch Sublimation bei 130°/12 Torr erhält man unter weitgehender Zersetzung der Substanz nach mehreren Tagen geringe Mengen zitronengelber, hygroskopischer Kristalle von gleichem Schmelzpunktsverhalten. IR-Spektrum und Analyse bestätigen die Identität mit VIIa.

Gef. C 14.44 Cl 28.88 Fe 14.99 P 12.43

Triäthylphosphat-FeCl₃-Addukt (VIIb): Aus 6.5 g (40 mMol) FeCl_3 in 10 ccm Petroläther und 10.9 g (60 mMol) *Ester* unter Kühlen. Nach dreimaligem Ausreiben mit Petroläther 16.7 g (95.9%) graubraunes Produkt, Schmp. 98–104°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{P}_3$ (870.9) Ber. C 24.82 H 5.21 Cl 24.43 Gef. C 24.57 H 5.57 Cl 24.44