

GÜNTER HILGETAG, HERBERT TEICHMANN und MARTIN KRÜGER

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XVI¹⁾**Zur Natur der Thionophosphat-Addukte von Pistschimuka**Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 14. September 1964)

Die seit 50 Jahren bekannten Verbindungen aus Trialkylthionophosphaten und FeCl_3 sind Thiolphosphat-Addukte. Ihre Bildung und Zerlegung bietet eine elegante Methode zur Darstellung von Thiolphosphorsäureestern. Wie FeCl_3 verhalten sich AlCl_3 und TiCl_4 , während HgCl_2 Thionophosphat-Addukte liefert.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde über die Isomerisierung von Thionophosphaten bei der Adduktbildung mit Zinn(IV)-halogeniden berichtet. Auf grundsätzlich gleiche Weise, aber erst bei Temperaturen von ca. 180° , hatte bereits P. PISTSCHIMUKA²⁾ die Addukte $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot 2\text{HgJ}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{PO} \cdot 2\text{HgJ}_2$ aus den jeweiligen Thionoestern erhalten. Der Autor beschreibt eine Reihe weiterer Additionsverbindungen von Trialkylthionophosphaten mit FeCl_3 , FeBr_3 , HgCl_2 und PtCl_4 , in denen aber der eingesetzte Thionoester unverändert vorliegen soll³⁾.

Für die Bildung der Thiolphosphat-Addukte beim Erhitzen der Thionoester mit HgJ_2 nimmt PISTSCHIMUKA an, daß ein primäres Thionophosphat-Addukt Alkyljodid abspaltet, welches das übrigbleibende Bruchstück zum Thiolphosphat alkyliert. Das Ausbleiben der Isomerisierung bei der Adduktbildung mit den anderen genannten Halogeniden begründet er mit dem geringeren Alkylierungsvermögen der Alkylchloride⁴⁾.

Im Rahmen unserer Studien über die Wechselwirkung zwischen Thionophosphaten und Lewis-Säuren⁵⁾ haben wir u. a. die von PISTSCHIMUKA als $3(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS} \cdot 2\text{FeCl}_3$, $3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS} \cdot 2\text{FeCl}_3$ und $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS} \cdot 2\text{HgCl}_2$ beschriebenen Verbindungen hergestellt und speziell im Hinblick auf die Natur der Esterkomponente untersucht.

Unter den von dem russischen Forscher angegebenen Bedingungen erhält man aus Trimethylthionophosphat und FeCl_3 in stark exothermer Reaktion eine feste braune Additionsverbindung der genannten Bruttozusammensetzung in praktisch quantitativer Ausbeute. Die Substanz enthält keinen Thionoschwefel; ihr IR-Spektrum ist dem des Trimethylthiolphosphat- SnCl_4 -Adduktes¹⁾ weitestgehend ähnlich. Im Gegensatz zu der Angabe PISTSCHIMUKAS⁶⁾, wonach Trimethylthiolphosphat nicht zur Komplexbildung mit Metallsalzen fähig ist, gibt Trimethylthiolphosphat mit FeCl_3 eine identische Verbindung. Die Umsetzung des Thionoesters mit FeCl_3 führt also in

¹⁾ XV. Mitteil.: H. TEICHMANN und G. HILGETAG, Chem. Ber. **98**, 856 [1965], vorstehend.

²⁾ a) J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 [1911]; b) J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1406 [1912], und zwar S. 1471.

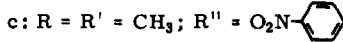
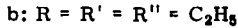
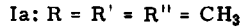
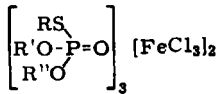
³⁾ l. c. 2b), S. 1449—1460.

⁴⁾ l. c. 2b), S. 1540—1541.

⁵⁾ Zusammenfassung: G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin **6**, 439 [1964].

⁶⁾ l. c. 2b), S. 1494.

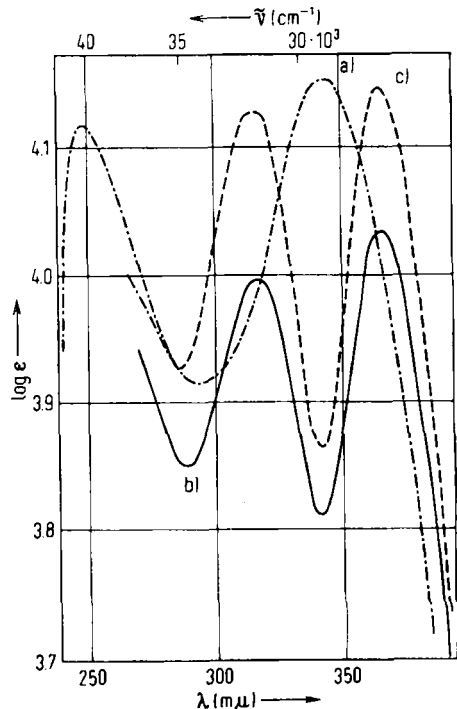
völliger Analogie zu der mit SnCl_4 oder SnBr_4 ¹⁾ zu einem Thiolphosphat-Addukt Ia. Ebenso handelt es sich bei der aus Triäthylthionophosphat entstehenden, außerordentlich hygroskopischen und von PISTSCHIMUKA nur als nicht analysierbares Öl



gefaßten Verbindung um das Triäthylthiolphosphat-Addukt Ib. Die Reaktion läßt sich verallgemeinern: Dimethyl-[*p*-nitro-phenyl]-thionophosphat liefert das ölige Addukt Ic des *O,S*-Dimethyl-*O*-[*p*-nitro-phenyl]-thiophosphats. Das analoge Verhalten der Thionophosphorsäureester-chloride und der Dithiophosphorsäureester wird an anderer Stelle beschrieben.

Die Fähigkeit, Thionophosphate bei der Adduktbildung unter mildesten Bedingungen zu isomerisieren, ist nicht auf die Zinn(IV)- und Eisen(III)-halogenide beschränkt. So erhält man aus den beiden isomeren Trimethylthiophosphaten mit TiCl_4 ein stark hygroskopisches, sehr hydrolyseempfindliches 2:1-Addukt, das wie die entsprechende SnCl_4 -Verbindung¹⁾ auch aus Trimethylphosphit, Methansulfenylchlorid und TiCl_4 zugänglich ist. Aluminiumchlorid reagiert mit Trimethyl- und Dimethyl-[*p*-nitro-phenyl]-thionophosphat zu außerordentlich empfindlichen 1:1-Addukten der jeweiligen Thiolester.

Abbild. 1. Absorptionsspektrum von Ia
($c = 10^{-4}$ Mol/l);
a) in Chloroform
b) in Trimethylthiolphosphat
c) in Trimethylthiolphosphat
nach Zusatz von
 $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Triäthylammoniumchlorid



Die $\text{P}=\text{O}$ -Bande im IR-Spektrum von Ia ist um ca. $110/\text{cm}$ bathochrom verschoben. Danach muß aller Phosphorylsauerstoff an der Metallkoordination beteiligt sein.

In Lösung dagegen liegen offensichtlich Koordinationsgleichgewichte vor. Während das UV-Spektrum von Ia in Chloroform die Gegenwart von FeCl_3 anzeigt (λ_{max} 248 und 343 $\text{m}\mu$, λ_{min} 293 $\text{m}\mu$, vgl. l. c.^{7,8)}), treten in Trimethylthiolphosphat als Lösungsmittel die für das FeCl_4^- -Ion charakteristischen Absorptionsmaxima (λ_{max} 316 und 365 $\text{m}\mu$, vgl. l. c.^{8,9)}) auf (Abbild. 1)¹⁰⁾. Der Ersatz des Lösungsmittels Chloroform durch das Lösungsmittel Trimethylthiolphosphat hat also zur Folge, daß weitere Phosphorylsauerstoff-Metall-Koordinationen geknüpft und dadurch Chlorid-Liganden vom Zentralatom verdrängt und für die Bildung von FeCl_4^- -Ionen verfügbar werden. Zugabe von Chloridionen zur Ia-Lösung in Trimethylthiolphosphat erhöht die FeCl_4^- -Extinktionen; da vor der Chlorid-Zugabe im Spektrum der Lösung schon kein FeCl_3 mehr zu erkennen ist, kann die Neubildung von FeCl_4^- -Ionen nur auf Kosten vorhandener Phosphorylsauerstoff-Eisen-Koordinationen erfolgt sein.

Diese Koordinationsgleichgewichte, die sich in dem gemessenen Bereich sehr kleiner Konzentrationen durch wechselseitige Verdrängung von Thiophosphat- und Chlorid-Liganden anzeigen, schließen nicht aus, daß Ia in anderen Konzentrationsbereichen auch ohne Beteiligung weiterer Thiophosphat-Moleküle teilweise als Tetrachloroferrat, z. B. II, vorliegen kann. Die Bildung von FeCl_4^- -Ionen aus Ia in Trimethylthiolphosphat ist nach dem System $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}/\text{FeCl}_3$ ⁹⁾ und dem inzwischen von V. GUTMANN und G. HAMPEL¹¹⁾ untersuchten System $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}/\text{FeCl}_3$ ein weiteres Beispiel dafür, daß in phosphorylgruppenhaltigen Lösungsmittelsystemen auch in Abwesenheit von Chloridionen ein Übergang $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_4^-$ erfolgen kann. Daß hierfür offenbar nur die Phosphorylsauerstoff-Koordination erforderlich ist, dürfte auch für die Diskussion der gewöhnlich im Sinne der „Solvent-System-Theorie“ interpretierten Chloridionen-Übergänge in POCl_3 ^{8,12)} und $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ ¹³⁾ von Bedeutung sein.

Überraschenderweise zeigt das Absorptionsspektrum von Ia in Trimethylthiolphosphat (Abbild. 2) ebenfalls die Anwesenheit von FeCl_4^- -Ionen. Dieser Befund erklärt sich durch die Fähigkeit von Ia, eine begrenzte Menge Thionosphosphat relativ schnell zu isomerisieren. Verreibt man Ia im molaren Verhältnis mit Trimethylthiolphosphat, so ist bereits nach 10 Min. aller Thionoschwefel verschwunden; ein weiteres Mol. Ester (entsprechend einem Molverhältnis Thiophosphat : FeCl_3 wie 5 : 2) wird dagegen außerordentlich langsam isomerisiert.

Die leichte und unter milden Bedingungen praktisch quantitativ verlaufende Isomerisierung der Thionosphosphorsäureester bei der Adduktbildung mit FeCl_3 und anderen Lewis-Säuren läßt sich zur Darstellung von Thiolphosphaten präparativ verwerten, indem man die Additionsverbindungen in ihre Komponenten zerlegt. Am einfachsten geschieht dies durch Verrühren mit einer wäßrigen Alkali- oder Erdalkalihalogenidlösung. Die Isolierung der Addukte ist dazu nicht erforderlich. Da alle Operationen

7) G. A. GAMLEN und D. O. JORDAN, J. chem. Soc. [London] 1953, 1435.

8) M. BAAZ, V. GUTMANN und L. HÜBNER, Mh. Chem. 91, 537 [1960].

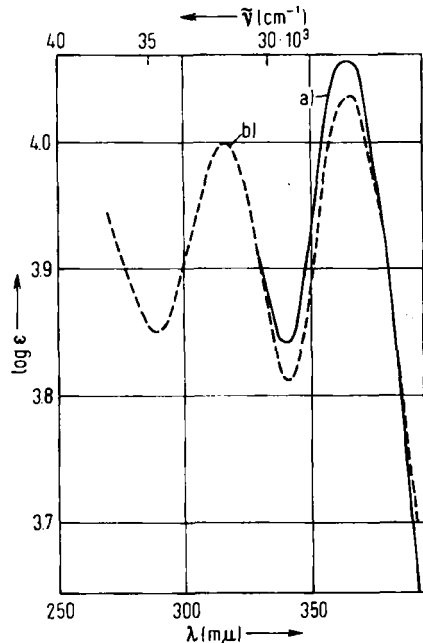
9) D. W. MEEK und R. S. DRAGO, J. Amer. chem. Soc. 83, 4322 [1961].

10) M. KRÜGER, Diplomarb., Humboldt-Universität Berlin 1962.

11) Mh. Chem. 94, 830 [1963].

12) V. GUTMANN und M. BAAZ, Mh. Chem. 90, 271 [1959].

13) M. BAAZ, V. GUTMANN und L. HÜBNER, Mh. Chem. 92, 135 [1961].



Abbild. 2. Absorptionsspektrum von Ia
($c = 10^{-4}$ Mol/l);
a) in Trimethylthionophosphat
b) in Trimethylthiolphosphat.
Wegen der starken Eigenabsorption sind
Messungen im Thionoester erst ab
ca. 330 μm möglich

bei niedrigen Temperaturen erfolgen, können auf diese Weise auch thermisch wenig beständige Thiolphosphate aus der Reihe der Trialkyl- und Dialkylarylester dargestellt werden, die sich durch thermische Isomerisierung nicht gewinnen lassen¹⁴⁾. So erhält man aus Trimethylthionophosphat den isomeren Thiolester über das FeCl_3 -Addukt in 90-proz. Ausbeute, während beim Versuch der thermischen Isomerisierung wegen des erforderlichen langstündigen Erhitzens auf hohe Temperaturen die Zersetzung des entstehenden Thiolphosphats schneller als dessen Bildung erfolgt¹⁵⁾. Dimethyl- $[p$ -nitro-phenyl]-thionophosphat, das bei der thermischen Isomerisierung eine explosionsartige Zersetzung erfahren kann^{14, 16)}, liefert analog *O.S*-Dimethyl-*O*- $[p$ -nitro-phenyl]-thiolphosphat in gleich hoher Ausbeute; das Verfahren ist einfacher und gibt reinere Produkte als die einzige zuverlässige bisher beschriebene Darstellungsmethode für diese Verbindung¹⁷⁾.

Im Gegensatz zu FeCl_3 , SnCl_4 , SnBr_4 , TiCl_4 und AlCl_3 reagiert HgCl_2 mit Trimethylthionophosphat ohne Isomerisierung zu einem Addukt $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS} \cdot 2\text{HgCl}_2$ (III). Das Verhalten von HgCl_2 gegenüber Thionophosphaten entspricht damit dem der Silbersalze¹⁸⁾ und beruht offenbar auf einer festeren Bindung zwischen dem Thiophosphorylschwefel und dem thiophilen Metallatom.

¹⁴⁾ Vgl. die Zusammenfassung H. TEICHMANN und G. LEHMANN, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. 1962, Nr. 5.

¹⁵⁾ G. HILGETAG, G. SCHRAMM und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 73 [1959].

¹⁶⁾ J. B. MCPHERSON und G. A. JOHNSON, J. agric. Food Chemistry 4, 42 [1956].

¹⁷⁾ G. HILGETAG, G. LEHMANN, A. MARTINI, G. SCHRAMM und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 207 [1959].

¹⁸⁾ G. HILGETAG, K.-H. SCHWARZ, H. TEICHMANN und G. LEHMANN, Chem. Ber. 93, 2687 [1960].

Die Verbindung III entsteht in mäßiger Ausbeute beim Erwärmen der Komponenten in Methanol^{2a, 3)} oder Wasser¹⁹⁾. Nach anderen Autoren²⁰⁾ sollen die Angaben PISTSCHIMUKAS nicht reproduzierbar sein und anstelle von III Gemische von Quecksilbersulfochloriden gebildet werden. Letzteres ist jedoch nur der Fall bei Ausschluß von Lösungsmitteln, wo schon bei mäßigem Erwärmen stürmische Methylchlorid-Entwicklung einsetzt und feste gelbliche Produkte anfallen, die nur Quecksilber, Schwefel und Chlor enthalten.

Über die völlig anders verlaufende Reaktion des isomeren Trimethylthiolphosphats mit HgCl_2 , bei der eine Spaltung der P—S-Bindung erfolgt, wurde bereits früher berichtet²¹⁾.

III zeigt den berechneten Thionoschwefel-Gehalt. Das IR-Spektrum von III unterscheidet sich deutlich von denen der Zinn-, Eisen- und Titanchlorid-Addukte durch das Fehlen der P=O-Bande, wodurch die Absorption der P—O— CH_3 -Gruppe bei 1185/cm scharf ausgeprägt hervortritt, und die Anwesenheit einer starken P=S-Bande bei 598/cm; die zweite P=S-Bande des nicht koordinierten Esters bei 618/cm fehlt, eine merkliche bathochrome Verschiebung der Thiophosphoryl-Bande wie in den Addukten des Trimethyl- und Triäthylphosphinsulfids²²⁾ ist nicht zu erkennen.

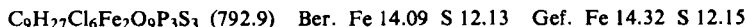
Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR vom Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin sei auch an dieser Stelle für die Aufnahme der IR-Spektren gedankt. Herrn P. REICHE danken wir für geschickte experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

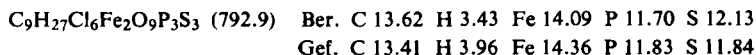
Alle Schmelzpunkte wurden auf einem Boetius-Heiztisch bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in Nujol mit einem Zeiss-UR 10-Gerät; die UV-Spektren wurden mit einem Uvispek-Spektralphotometer H 700.308 der Fa. Hilger und Watts, London, gemessen.

Trimethylthiolphosphat- FeCl_3 -Addukt (Ia)

a) *Aus Trimethylthionophosphat*: Zu einer Lösung von 47 g (300 mMol) *Trimethylthionophosphat* in 100 ccm absol. Petroläther werden unter Rühren und Außenkühlung 33.5 g (207 mMol) FeCl_3 portionsweise eingetragen, so daß die Innentemperatur nicht über 25° steigt. Nach 2stdg. Stehenlassen ist das anfangs rotbraune Öl durchkristallisiert. Die flüssige Phase wird nun dekantiert und der schwach hygroskopische Kristallkuchen im Mörser 2 mal unter frischem Petroläther ausgerieben. Nach Absaugen, Waschen mit Petroläther und Trocknen zwischen Tonkacheln Ausb. 77 g (97.1%), Schmp. 135—138° (Lit.³⁾: 125°). Entgegen den Angaben PISTSCHIMUKAS³⁾ kann die Verbindung nicht aus Methanol/Äther umkristallisiert werden; andere Lösungsmittel als Petroläther liefern ölige, nicht kristallisierende Produkte.



b) *Aus Trimethylthiolphosphat*: Analog a) aus 7.0 g (45 mMol) *Thiolester* in 30 ccm Petroläther (2 Schichten!) und 5.0 g (30.3 mMol) FeCl_3 . Die Kristallisation erfolgt sehr schnell; nach 20 Min. kann abgesaugt und wie oben aufgearbeitet werden. Ausb. 10.5 g (88%), Schmp. 137—141°.



19) W. G. EMMETT und H. O. JONES, J. chem. Soc. [London] 99, 713 [1911].

20) F. FEHÉR und A. BLÜMCKE, Chem. Ber. 90, 1934 [1957].

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

22) H. TEICHMANN, unveröffentlicht.

Triäthylthiophosphat-FeCl₃-Addukt (Ib): Unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit gibt man zu einer Lösung von 11.9 g (60 mMol) *Triäthylthionophosphat* in 40 ccm gut getrocknetem Petroläther portionsweise 6.5 g (40 mMol) *FeCl₃*. Es bildet sich schnell ein dunkelrotbraunes Öl, das erst nach 1–2 Tagen zu kristallisieren beginnt. Nach 6 Tagen ist der größte Teil durchkristallisiert. Man dekantiert, wäscht mehrmals mit Petroläther und trocknet das schmierige Produkt i. Vak. zwischen Tonkacheln. Ausb. 8.9 g (48.3%) braune, extrem hygroskopische Substanz. Schmp. 58–60° (Zers.) nach vorherigem Sintern.

$C_{18}H_{45}Cl_6Fe_2O_9P_3S_3$ (919.1) Ber. C 23.53 H 4.94 Cl 23.15 S 10.47
Gef. C 23.57 H 4.81 Cl 23.38 S 10.15

O,S-Dimethyl-O-[p-nitro-phenyl]-thiophosphat-FeCl₃-Addukt (Ic): Eine Lösung von 7.88 g (29.8 mMol) *Dimethyl-[p-nitro-phenyl]-thionophosphat* in einer Mischung von je 10 ccm Petroläther und Methylenchlorid wird unter Schütteln mit 3.25 g (20 mMol) *FeCl₃* versetzt. Nach 2tägigem Stehenlassen trennt man die obere Phase ab und reinigt das zurückbleibende Öl durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid (15 ccm) mit Petroläther (20 ccm). Reste anhaftender Lösungsmittel werden i. Vak. abgezogen. Ausb. 2.0 g (18.0%) braunes, beim Abkühlen glasig erstarrendes Öl.

$C_{24}H_{30}Cl_6Fe_2N_3O_{15}P_3S_3$ (1114.1) Ber. C 25.87 H 2.71 Fe 10.03 N 3.77
Gef. C 25.83 H 3.73 Fe 10.35 N 3.90

Trimethylthiophosphat-AlCl₃-Addukt: Zu einer Aufschlämmung von 8.0 g (60 mMol) *AlCl₃* in 12 ccm trockenem Methylenchlorid werden im Stickstoffstrom 9.37 g (60 mMol) *Trimethylthionophosphat* getropft. Das *AlCl₃* geht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Lösung. Nach 1 stdg. Stehenlassen filtriert man von einer geringen Trübung ab. Im Tiefkühlschrank kristallisiert das Addukt manchmal schon über Nacht aus, anderenfalls kühlt man auf –80°. Man versetzt in der Kälte mit überschüss. Petroläther, saugt in einer verschließbaren Fritte ab, wäscht 3 mal mit gekühltem Petroläther und trocknet auf Ton im Exsikkator. Ausb. 16 g (92%) farblose Substanz, die aus Methylenchlorid umkristallisiert oder durch Umfällen aus Methylenchlorid mit Petroläther gereinigt werden kann. Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und beginnt ab ca. 60° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen; an der Luft gibt sie HCl-Dämpfe ab.

$C_3H_9AlCl_3O_3PS$ (289.5) Ber. C 12.44 H 3.13 Cl 36.74 S 11.08
Gef. C 11.48 H 3.88 Cl 36.30 S 10.61

Aus *Trimethylthiophosphat* entsteht bei gleicher Arbeitsweise eine in Aussehen und Verhalten gleichartige Verbindung (Ausb. 87%), von der jedoch keine befriedigende Analyse erhalten werden konnte.

Trimethylthiophosphat-TiCl₄-Addukt

a) Aus *Trimethylthionophosphat*: 15.61 g (100 mMol) *Trimethylthionophosphat* in 15 ccm Methylenchlorid werden bei guter Kühlung unter Feuchtigkeitsausschluß und häufigem Schütteln tropfenweise mit 9.48 g (5.5 ccm, 50 mMol) *TiCl₄* versetzt. Die orangerote Lösung läßt man 1 Stde. bei Raumtemperatur und dann über Nacht im Tiefkühlschrank stehen. Durch tropfenweise Zugabe von Pentan zu der gekühlten Lösung kann die Verbindung in Form gelber Kristalle ausgefällt werden. Nach Absaugen, Waschen mit Pentan und Trocknen auf Ton im Exsikkator Ausb. 17.5 g (69.5%). Reinigung erfolgt durch vorsichtige Fällung mit Pentan aus einer gekühlten Lösung in Methylenchlorid; bei zu schneller Fällung fällt ein häufig schwierig kristallisierendes Öl an. Die reine Verbindung ist im Tiefkühlschrank bei Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit haltbar; an feuchter Luft raucht sie. Bereits bei

Raumtemperatur beginnt sie zu sintern, der Schmp. liegt zwischen 62 und 68° (Zers., Gasentwicklung).

$C_6H_{18}Cl_4O_6P_2S_2Ti$ (502.0) Ber. Cl 28.25 Gef. Cl 28.57

Beim Erhitzen über den Schmp. entweicht lebhaft Methylchlorid neben etwas Dimethylsulfid. Das zurückbleibende zähe gelbe Öl erstarrt beim Erkalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylchlorid/Äther erhält man ein gelbes Pulver, das bis 300° nicht schmilzt und dessen Zusammensetzung offenbar nicht einheitlich ist.

Gef. C 10.80 H 3.58 Cl 5.15, 4.99 S 16.45, 16.46

b) *Aus Trimethylthiolphosphat*: Bei analoger Arbeitsweise erhält man aus 7.8 g (50 mMol) *Trimethylthiolphosphat* in 10 ccm Methylchlorid und 4.74 g (25 mMol) $TiCl_4$ 9.4 g (75%) Rohprodukt vom Schmp. 51–63°. Nach zweimaligem Umfällen aus Methylchlorid mit Äther Schmp. 64–70°.

$C_6H_{18}Cl_4O_6P_2S_2Ti$ (502.0) Ber. C 14.35 H 3.61 Cl 28.25 Gef. C 14.51 H 4.44 Cl 28.01

c) *Aus Trimethylphosphit, Methansulfenylchlorid und $TiCl_4$* : 3.3 g (40 mMol) frisch dargestelltes *Methansulfenylchlorid* löst man in 15 ccm Methylchlorid und kühlt auf -80° vor. Dazu werden im trockenen Stickstoffstrom 3.8 g (2.2 ccm, 20 mMol) $TiCl_4$ unter gutem Umschütteln getropft, wobei die Temperatur nicht über -20° ansteigen soll. Während der $TiCl_4$ -Zugabe scheidet sich eine kristalline gelbe Substanz ab, deren analytische Charakterisierung nicht gelang. Bei der anschließenden, ebenfalls unterhalb von -20° erfolgenden Zugabe von 4.96 g (40 mMol) *Trimethylphosphit* geht die gelbe Substanz in Lösung. Die orangefarbene Lösung läßt man 1 Stde. ohne Kühlung stehen und arbeitet dann wie unter a) auf. Ausb. 6.8 g (65.4%), Schmp. und Misch-Schmp. mit nach a) und b) dargestelltem Produkt 61–67°.

$C_6H_{18}Cl_4O_6P_2S_2Ti$ (502.0) Ber. Cl 28.25 Gef. Cl 28.43

Trimethylthionophosphat-HgCl₂-Addukt (III): Zu einer Lösung von 5.0 g (32 mMol) *Trimethylthionophosphat* in 50 ccm Methanol gibt man portionsweise 18 g (66 mMol) $HgCl_2$. Die ersten Anteile lösen sich leicht; um alles $HgCl_2$ in Lösung zu bringen, muß man kurz bis zum Sieden erhitzen. Man filtriert heiß, saugt das beim Abkühlen auskristallisierende Addukt ab, wäscht mit Methanol/Pentan (1 : 1) und trocknet auf Ton. Ausb. 5.9 g (26%), Schmp. 105.5–107°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol rechteckige, farblose Kristalle, Schmp. 108° (Lit.: 102°³⁾, 107–108°¹⁹⁾).

$C_3H_9Cl_4Hg_2O_3PS$ (699.2) Ber. Cl 20.29 Hg 57.40 Thiono-S 4.59

Gef. Cl 19.99 Hg 56.59 Thiono-S 4.56

Trimethylthiolphosphat

a) *Aus Ia*: In eine Lösung von 90 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in 200 ccm Wasser trägt man unter Rühren 40 g *Ia* ein. Nach 10 Min. gibt man 120 ccm Benzol zu und rührt weitere 10 Min. Die Benzolphase wird dann abgenommen und die wäßr. Phase mit weiteren 90 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ sowie 80 ccm Benzol versetzt. Man rührt 1 Stde., trennt die Phasen und wäscht die wäßr. Phase 3mal mit wenig Benzol. Die vereinigten benzol. Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. destilliert. Sdp.₁₇ 103°, n_D^{20} 1.4648 (Lit.¹⁵⁾: n_D^{20} 1.4651), Ausb. 21.5 g (91%).

b) *Aus Trimethylthionophosphat ohne Isolierung von Ia*: Unter Rühren und Köhlen gibt man zu der Lösung von 24 g (154 mMol) *Trimethylthionophosphat* in 130 ccm absol. Benzol in einem Zuge 17 g (105 mMol) $FeCl_3$. Die Temperatur im Kolben steigt dabei schlagartig um 7–8° an und fällt dann wieder. Man rührt nun 1 Stde. ohne äußere Kühlung, läßt über Nacht stehen, versetzt dann mit 90 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in 200 ccm Wasser und arbeitet, wie unter a) angegeben, weiter. Ausb. 19.8 g (82.5%), Sdp.₁₇ 103°.

O.S-Dimethyl-O-[p-nitro-phenyl]-thiolphosphat

a) Aus *Dimethyl-[p-nitro-phenyl]-thionophosphat* und $FeCl_3$: Man versetzt 15 g (56 mMol) *Dimethyl-[p-nitro-phenyl]-thionophosphat*, gelöst in 100 ccm Benzol, unter Rühren mit 6.32 g (39 mMol) $FeCl_3$, rührt 2 Stdn. nach und läßt über Nacht stehen. Dann gibt man eine Lösung von 90 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in 200 ccm Wasser zu, rührt 1 Stde., trennt die Phasen und verrührt die wäbr. Phase eine weitere Stde. mit 50 ccm frischem Benzol. Nach Schichtentrennung, Nachwaschen der wäbr. Phase mit Benzol, Trocknen der vereinigten Benzolextrakte über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein blaßgelbes Öl, das keinen Thionoschwefel mehr enthält. Zur Reinigung kristallisiert man aus 4 ccm Methanol bei -80° um, dekantiert das Lösungsmittel und entfernt letzte Methanolreste i. Vak. Ausb. 13.7 g (91.3%), n_D^{20} 1.5626 (Lit.¹⁷): n_D^{20} 1.5646).

b) Aus *Dimethyl-[p-nitro-phenyl]-thionophosphat* und $AlCl_3$: Zu 15 g (56 mMol) *Dimethyl-[p-nitro-phenyl]-thionophosphat* in 30 ccm Methylenchlorid wird unter gutem Rühren eine Aufschlämmung von 7.62 g (57 mMol) $AlCl_3$ in 70 ccm Petroläther getropft. Unter Wärmeentwicklung geht das $AlCl_3$ in Lösung. Man rührt 2 Stdn. nach und arbeitet wie unter a) auf. Ausb. 13.5 g (90%), n_D^{20} 1.5612.