

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate. I

Über das Verhalten des Trimethylthionophosphats bei höheren Temperaturen

VON GÜNTER HILGETAG, GERHARD SCHRAMM UND HERBERT TEICHMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß reines Trimethylthionophosphat im Gegensatz zu älteren Literaturangaben thermisch außerordentlich stabil ist. Erst nach langstündigem Erhitzen auf 130° findet eine allmählich verlaufende Isomerisierung statt. Nach vollständigem Thionoschwefel-Umsatz ist aber unter diesen Bedingungen kein Thiolester mehr nachweisbar, weil dieser relativ schnell Folgereaktionen zu leicht hydrolysierbaren kondensierten Phosphaten und weiter zu Trimethylsulfoniumsalzen eingeht. In diese Folgereaktionen wird schließlich auch das restliche Thionophosphat mit einbezogen, so daß am Schluß einer thermischen Behandlung der Thionoschwefel-Umsatz sich zunehmend beschleunigt.

1. Einleitung

Die schon lange bekannten Ester der Monothiophosphorsäure¹⁾ mit der Bruttoszusammensetzung PSO_3R_3 existieren, wie vor etwa 50 Jahren von PISTSCHIMUKA²⁾ gefunden wurde, in zwei isomeren Reihen, die heute meist als Thiono- $(\text{PS}(\text{OR})_2)$ und Thiophosphate $(\text{PO}(\text{OR})_2(\text{SR}))$ unterschieden werden. PISTSCHIMUKA²⁾³⁾ konnte auch einen Weg auffinden, der ihm die Überführung von einigen Thionophosphaten in die isomeren Thiophosphate gestattete. Dazu setzte er z. B. das aus Phosphorthiochlorid und Natrium-methylat leicht zugängliche Trimethylthionophosphat zunächst mit Silbernitrat um, wobei unter Abspaltung von Methylnitrat das Silbersalz einer Dimethylthiophosphorsäure anfiel, das sich mit Methyljodid in das gesuchte Trimethylthiophosphat überführen ließ. Weiterhin fand ebenfalls PISTSCHIMUKA³⁾, daß die Isomerisierung des Trimethylthionophosphats auch ohne den Umweg über das Silbersalz der Dimethylthiophosphorsäure nur durch langstündiges Erhitzen des Thionoesters mit Methyljodid im Einschlußrohr auf 100° C bis zu einem gewissen Grade möglich ist. Diese Reaktion verlief jedoch bei weitem nicht quantitativ, da sie mit Neben- oder, wahrscheinlicher, mit Folgereaktionen wie z. B. der Bildung von Trimethylsulfoniumjodid verbunden war.

¹⁾ L. CARIUS, Liebigs Ann. Chem. **119**, 291 (1861); L. CARIUS, „Ein Beitrag zur Theorie mehrbasischer Säuren“, Heidelberg 1861.

²⁾ P. PISTSCHIMUKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3854 (1908)

³⁾ P. PISTSCHIMUKA, J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 (1911).

Die von PISTSCHIMUKA erhobenen Befunde wurden wenig später von EMMETT und JONES⁴⁾ in vollem Umfang bestätigt. Diese Autoren wollen darüber hinaus noch die interessante Feststellung gemacht haben, daß speziell die Isomerisierung des Trimethylthionophosphates unter nochmals vereinfachten Bedingungen in einem erheblichen Umfange, nämlich bis zu 50%, möglich ist, und zwar — unter Weglassung des von PISTSCHIMUKA verwendeten Methyljodids — durch nur 3–4stündiges Erhitzen des Thionesters entweder allein oder in Gegenwart verschiedener Substanzen wie Wasser, Methanol, Na-methylat-Lösung oder methanolischer Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° C. Die Verfasser verzichteten allerdings auf eine eindeutige Identifizierung des Thioesters und schlossen auf dessen Bildung lediglich auf Grund der gelben Ausfällungen von Silbermethylmercaptid, welche ihre Erhitzungsprodukte ebenso wie das nach der Methode von PISTSCHIMUKA eindeutig darstellbare Trimethylthiolphosphat, nicht aber der Thionester beim Erwärmen mit Silbernitrat lieferten. Weiterhin glaubten sie, die Menge des jeweils gebildeten Thioesters auf Grund seiner im Gegensatz zum Thionester guten Wasserlöslichkeit analytisch erfassen zu können.

In der vorliegenden Mitteilung werden wir zeigen, daß die von EMMETT und JONES⁴⁾ mitgeteilten Befunde über die thermische Isomerisierung des Trimethylthionophosphats*) nicht reproduzierbar sind, obwohl sie in der Literatur der letzten Jahre, wo man sich mit einer möglichen Hitze-Isomerisierung der als Insektizide besonders interessierenden Thionophosphate vom Typ des E 605 und Systox mehrmals beschäftigt hat, laufend als das klassische Analogiebeispiel für das „Verhalten von Thionophosphaten bei höheren Temperaturen“ zitiert werden^{5–7)}. Diese notwendige Korrektur an den Feststellungen von EMMETT und JONES ändert allerdings nichts an der Tatsache, daß diese Autoren — wenn auch an einem unpassenden Beispiel und unter unzulänglichen Bedingungen — eine für viele Thionophosphate gültige Aussage bezüglich ihres Verhaltens bei höheren Temperaturen gemacht haben. Daß sich gewisse Thionophosphate durch Erhitzen mit guten bis nahezu quantitativen Ausbeuten in die isomeren Thiolphosphate umlagern lassen, haben HENGLEIN und SCHRADER⁶⁾ sowie FUKUTO und METCALF⁷⁾ für die Systeminsektizide Systox und Metasystox und GHOSH⁸⁾ für das analog gebaute Diäthyl- β -(diäthylamino)-äthyl-thionophosphat gezeigt. Ebenso konnten wir schon kurz darüber berichten⁹⁾, daß alle

⁴⁾ W. G. EMMETT u. H. O. JONES, J. chem. Soc. (London) **99**, 713 (1911).

^{*}) Wir haben uns lediglich auf die Untersuchung des reinen Esters beschränkt und nicht in Gegenwart der von EMMETT und JONES auch verwendeten Hilfsstoffe (s. o.) gearbeitet.

⁵⁾ G. SCHRADER, „Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen“, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage 1952, S. 54, 75.

⁶⁾ A. HENGLEIN u. G. SCHRADER, Z. Naturforschg. **10b**, 12 (1955).

⁷⁾ T. R. FUKUTO u. R. L. METCALF, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5103 (1954).

⁸⁾ R. GHOSH u. J. F. NEWMAN, Chem. and Ind. **1955**, 118; Engl. Pat. 738839, ref. C. A **50**, 13983 (1956).

⁹⁾ G. HILGETAG, G. SCHRAMM u. H. TEICHMANN, Angew. Chem. **69**, 205 (1957).

bisher untersuchten Monoalkyldiarylthionophosphate sich bei höheren Temperaturen mit sehr guten Ausbeuten zu den S-Alkyl-diarylthiolphosphaten isomerisieren lassen. Gleichzeitig und unabhängig von uns haben sowohl TICHY¹⁰⁾ wie auch SCHRADER und GÖNNERT¹¹⁾ je ein Beispiel aus dieser Gruppe der isomerisierbaren Thionophosphate bekanntgegeben.

2. Das Verhalten des Trimethylthionophosphats bei höheren Temperaturen

Die Angabe von EMMETT und JONES⁴⁾, daß das Trimethylthionophosphat bei 3–4stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° bis zu 50% in den isomeren Thiolester überführt wird, konnten wir nicht bestätigen. Unter diesen Bedingungen und selbst nach 24stündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur wurde immer der gesamte Thionoeester unverändert zurückerhalten. Allmählich verlaufende Veränderungen des Thionoesters traten in übersehbaren Zeiten erst auf, als wir die Reaktionstemperatur auf 130° C erhöhten. Dabei zeigte sich, daß der Thionoschwefel-Gehalt, den man nach der DELÉPINESchen Methode¹²⁾ mittels 55proz. Salpetersäure selektiv bestimmen kann, zunächst nur sehr langsam abnimmt, während die nach der PARRSchen Methode¹³⁾ bestimm- baren Gesamtschwefel-Gehalte praktisch konstant bleiben.

Die Kurve A in Abb. 1 veranschaulicht für das Trimethylthionophosphat die bei 130° C erfolgende zeitliche Abnahme des Thionoschwefel-Gehaltes. Danach erfährt die Thionoschwefel-Abnahme, die in

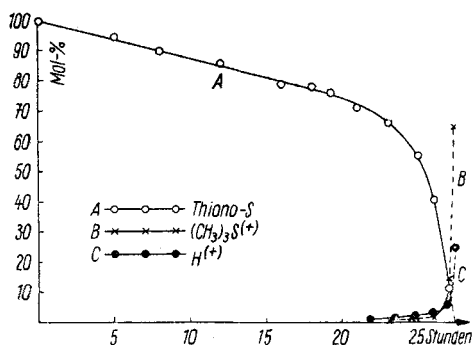


Abb. 1*)

den ersten 20 Stunden in nahezu linearer Funktion sehr langsam erfolgt, nach diesem Zeitpunkt, bei dem noch etwa 75% des Ausgangswertes nachzuweisen sind, eine zunehmende Beschleunigung. Nach einer Reaktionszeit von 25 Stunden ist der Thionoschwefel auf etwa die Hälfte des Ausgangswertes abgesunken. Und nun erfolgt die weitere Abnahme so rasch, daß für

¹⁰⁾ V. TICHY, Chemické Zvesti 9, 3 (1955).

¹¹⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 949230 ref. Chem. Zbl. 1957, 3078.

¹²⁾ M. DELÉPINE, Bull. Soc. chim. France (4) 11, 576 (1911).

¹³⁾ S. W. PARR, J. Amer. chem. Soc. 30, 764 (1908).

*) Die für die Schluphase durch gestrichelte Kurventeile wiedergegebenen Befunde sind statt bei 130° nur bei 115° in entsprechend längeren Zeiten erhalten worden.

den Umsatz der letzten 25% Thionoschwefel nur noch wenig mehr als 1 Stunde benötigt werden. Praktisch kann man unter diesen Arbeitsbedingungen denjenigen Zeitpunkt, an dem nach Ablauf von insgesamt etwa 28 Stunden der Thionoschwefel ganz auf Null zurückgegangen ist, nicht fixieren, weil schon etwa $\frac{1}{2}$ Stunde vorher ein allmählicher Temperaturanstieg in den dieser thermischen Beanspruchung unterworfenen Thionoester-Proben auftritt. Die Innentemperatur überschreitet langsam die Badtemperatur, steigt dann innerhalb weniger Minuten auf über 150°C an, wobei der Kolbeninhalt zusehends sirupöser wird und auch einzelne Gasblasen aufsteigen, bis schließlich ein sehr lebhaftes Aufschäumen stattfindet. Der Rückstand besteht dann aus einem sehr zähen, übelriechenden Sirup.

In unseren ersten Versuchen waren bei der gleichen Temperatur gelegentlich etwas kürzere Zeiten, meist ungefähr 24 Stunden, in einem Falle auch nur 22 Stunden, bis zum totalen Verlust des Thionoschwefels benötigt worden. Es zeigte sich aber, daß der bei diesen Versuchen verwendete mehrfach fraktionierte Ester noch geringe Spuren Halogen enthielt. Daraufhin wurde das Trimethylthionophosphat vor der Fraktionierung stets durch mehrstündiges Erhitzen in wäßrig-methanolischer Lösung auf 50° zwecks Hydrolyse der offenbar noch vorhandenen Spuren Esterchloride vorgereinigt.

Die heftige Schlußreaktion läßt sich vermeiden, wenn man die Badtemperatur zu dem Zeitpunkt, an dem die Innentemperatur auf nahezu 135° angestiegen ist und der Kolbeninhalt sich langsam zu trüben beginnt, um $15\text{--}20^{\circ}$ herabsetzt. Bei 115° dauert es dann noch etwa 4 Stunden, bis der Thionoschwefel vollständig verschwunden ist. Auch bei dieser Temperatur läßt sich eine exotherme Reaktion beobachten, die aber nicht so heftig verläuft, daß sie zu der oben beschriebenen stürmischen Zersetzung führt.

Das auf diesem Wege unzersetzt zugängliche, keinen Thionoschwefel mehr enthaltende Endprodukt einer thermischen Behandlung des Trimethylthionophosphates besitzt praktisch die gleiche Bruttozusammensetzung wie der Thionoester und enthält keine ätherlöslichen Anteile, also auch keinen Thiolester. Es besteht aus einem wasserlöslichen, hygroskopischen und unangenehm riechenden Sirup, der weder durch Behandlung mit Lösungsmitteln noch durch monatelanges Aufbewahren über Phosphor(V)-oxyd zur Kristallisation gebracht werden konnte. Als einziger identifizierbarer Bestandteil ließ sich bisher darin das Trimethylsulfonium-Kation durch Fällung als Bis-(trimethylsulfonium)-tetrajodomercurat nachweisen. Zur Ermittlung des Gehaltes an Trimethylsulfonium-Kationen bedienten wir uns eines durch Modellversuche gesicherten Analysenverfahrens, das auf der Bestimmung der Aciditätszunahme einer hydrolysierten Probe beruht, die durch den

Austausch der Trimethylsulfonium-Kationen gegen H^+ an einem Kationenaustauscher aus der Reihe der Wofatite (KPS 200) eindeutig feststellbar ist. Auf diesem Wege fanden wir, daß im Endprodukt unseres thermisch behandelten Trimethylthionophosphates 65% des Gesamtschwefels als Trimethylsulfonium-Schwefel vorliegen. Auf gleiche Weise wurde auch der zeitliche Verlauf der allmählichen Bildung der Trimethylsulfonium-Kationen während der thermischen Beanspruchung verfolgt und dabei festgestellt, daß dieses Kation erstmalig nach etwa 23 Stunden nachweisbar ist, wenn gerade der Thionoschwefel rascher auf Null abzufallen beginnt (Kurve B in Abb. 1).

Wird die thermische Behandlung vor dem vollständigen Thionoschwefel-Verlust abgebrochen, so kann man beim Aufarbeiten solcher Proben gewisse Mengen Thiolester fassen. So wurden aus einem Produkt mit einem Thionoschwefel-Gehalt von etwa 57% des Anfangswertes ungefähr 35% Thiolester erhalten. In einem anderen Versuch wurden zu einem Zeitpunkt, an dem nur noch 10% vom Thionoschwefel vorhanden waren, etwa 40% Thiolester isoliert. Daraus muß gefolgert werden, daß der Thionoester zunächst tatsächlich eine echte Isomerisierung eingeht; der dabei entstehende Thiolester ist bei dieser Temperatur aber offenbar recht reaktionsfähig, so daß er sich rasch weiter verändert. In der Tat liefert der reine Thiolester beim Erhitzen auf 130° bereits nach etwa 4 Stunden ein Produkt, das dem durch 28stündiges Erhitzen des Thionoesters erhaltenen Sirup völlig gleicht und auch den gleichen Gehalt an Trimethylsulfonium-Kationen aufweist. Daß sich trotz der damit demonstrierten großen Reaktionsfähigkeit des Thiolesters dieser als Intermediärprodukt bei der thermischen Behandlung des Thionoesters nach vergleichsweise langer Erhitzungszeit noch in beträchtlichen Mengen nachweisen läßt, ist eventuell einem Verdünnungseffekt durch unverändertes Ausgangsmaterial oder einem stabilisierenden Einfluß des Thionoesters auf die Thiolverbindung zuzuschreiben. Erst wenn der Thiolester eine gewisse Konzentration erreicht hat, setzen dessen Folgereaktionen ein, in die auch die noch nicht isomerisierte Thionoverbindung mit einbezogen wird, so daß es zu der beobachteten Beschleunigung im Thionoschwefel-Umsatz kommt.

3. Diskussion der bei höheren Temperaturen ablaufenden Reaktionen des Trimethylthionophosphates

Unsere Beobachtungen über das Verhalten des Trimethylthionophosphates bei höheren Temperaturen gestatten also die Annahme, daß sich primär das isomere Trimethylthiolphosphat bildet, das aber unter den Versuchsbedingungen nur vorübergehend existieren kann. Es geht

relativ schnell Folgereaktionen ein, so daß am Schluß des Thionoschwefel-Umsatzes das Thiolphosphat nicht mehr vorhanden ist. Diese Folgereaktionen des Thioesters setzen in einem meßbaren Umfang allerdings erst nach einem etwa 30proz. Umsatz der Thionoverbindung ein. Und vom gleichen Zeitpunkt an erfährt der vorher praktisch linear abfallend verlaufende Thionoschwefel-Umsatz eine stetig zunehmende Beschleunigung. Will man also den zeitlichen Ablauf der bei einer thermischen Behandlung des Trimethylthionophosphates auftretenden Reaktionen beschreiben, so hat man zwischen der als Startreaktion stattfindenden reinen Isomerisierung und den dann sich anschließenden Folgereaktionen des primär entstandenen Trimethylthiolphosphates zu unterscheiden.

3.1 Die normale Isomerisierung des Trimethylthionophosphates

Für den Mechanismus der reinen Isomerisierung von Thionophosphaten darf man zunächst annehmen, daß es sich um über Ionen und nicht über Radikale verlaufende Reaktionen handelt.

Für den Ionenmechanismus spricht einmal die in mehreren Fällen nachgewiesene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von der Polarität des dabei manchmal verwendeten Lösungsmittels¹⁴⁾. Und gegen einen Radikalmechanismus spricht der von HENGLEIN und SCHRADER⁶⁾ mitgeteilte Befund, daß die Polymerisation von Acrylnitril und von Acrylamid, die sehr leicht über Radikalketten polymerisieren, durch die Umlagerung von gleichzeitig vorhandenem Thionosystox unter Bedingungen, wo letzteres sich zum Thiolsystox isomerisiert, nicht ausgelöst wird.

Unter dieser Voraussetzung wird die Umlagerung des Trimethylthionophosphates in das isomere Trimethylthiolphosphat am einfachsten mit einem intramolekularen, kryptoionischen Reaktionsverlauf erklärt. Dabei wird es sich dann — will man diese Isomerisierung auf die prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten von Alkyl-thionophosphaten beziehen — um eine innermolekulare Methylierung des im Vergleich zum Sauerstoff stärker nucleophilen Schwefels handeln.

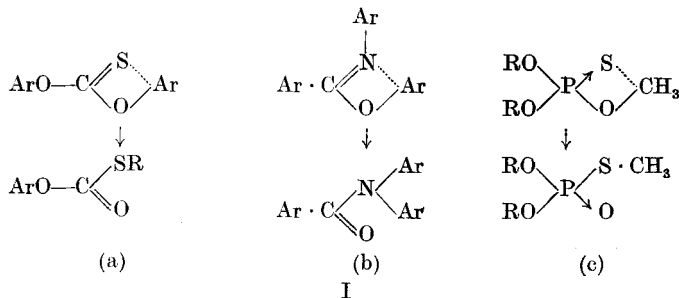
In Analogie zu den heutigen Anschauungen über die Isomerisierung von Diarylthionocarbonaten zu den entsprechenden Thiocarbonaten¹⁵⁾ (I, a) und auch zur CHAPMAN-Umlagerung von Diarylbenzimidooäthern zu den entsprechenden Säureamiden¹⁶⁾ (I, b) darf man dabei evtl. eine 4-Ring-Zwischenverbindung annehmen (I, c).

¹⁴⁾ M. MÖHRING, Dissertation, Halle 1956.

¹⁵⁾ H. R. AL-KAZIMI, D. S. TARBELL u. D. PLANT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2479 (1955).

¹⁶⁾ A. W. CHAPMAN, J. chem. Soc. (London) **1925**, 1992; **1926**, 2296; **1927**, 1749 K. B. WIBERG u. B. J. ROWLAND, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2205 (1955).

Für die Isomerisierung kann natürlich auch ein intermolekularer Verlauf diskutiert werden. Es würde sich dann um eine pseudo-monomolekulare Reaktion handeln, wo mit großer Wahrscheinlichkeit die Ablösung des Methyl-Kations als der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt anzusehen wäre.



3.2 Die Folgereaktionen des Trimethylthiolphosphates

Bezüglich der Folgereaktionen, die das primär gebildete Trimethylthiolphosphat nach einer gewissen Anreicherung eingeht und in die der noch unveränderte Anteil des vorgelegten Thionoesters mit einbezogen wird, ist bisher nur der Befund erwähnt worden, daß nach etwa 23 Stunden Reaktionszeit erstmalig Trimethylsulfonium-Kationen nachweisbar sind, deren Menge laufend gemäß Kurve B in Abb. 1 bis auf einen Endwert von 65% des Gesamtschwefels anwächst. Bei den dafür durchgeführten Analysen fiel nun auf, daß eine nach Wofatierung feststellbare Acidität erst auftritt, wenn auch die bei dieser Bestimmungsmethode nötige Parallelprobe, die nicht über einen Kationen-Austauscher geschickt wird, unter den nur schwach hydrolysierenden Bedingungen in vorzugsweise wäßrig-acetonischer Lösung innerhalb längstens 2 Stunden bei Zimmertemperatur auch eine saure Reaktion aufweist. Das Trimethylthionophosphat und sein Thiolisomeres sind unter diesen Bedingungen hydrolysebeständig. Es mußten also praktisch gleichzeitig mit der Bildung der Trimethylsulfonium-Kationen oder kurz vorher leicht hydrolysierende Verbindungen entstanden sein, deren Menge gemäß Kurve C in Abb. 1 laufend ansteigt. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die hierbei festgestellten Aciditäten nur ein relatives Maß für das Auftreten von hydrolysierenden Reaktionsprodukten sind; wir werteten nämlich nur die in Wasser schnell auftretenden Aciditäten aus und warteten nicht die Endwerte der Hydrolyse ab, die meist erst nach sehr langen Versuchszeiten — oft erst nach mehreren Tagen — erreicht werden, um auf keinen Fall die ganz allmählich sich bildenden Hydrolyseprodukte der beiden isomeren Trimethylthiophos-

phate mit zu erfassen. So gestattet also der Verlauf der Kurve C in Abb. 1 nur die qualitative Aussage, daß bei der thermischen Beanspruchung des Trimethylthionophosphates ungefähr von dem Zeitpunkt ab, wo der Thionoschwefel eine zunehmende Beschleunigung erfährt, sich in steigenden Mengen leicht hydrolysierbare Verbindungen bilden.

Eine Deutung aller dieser Befunde hat nun zunächst die selbstverständliche Annahme zur Voraussetzung, daß dem Auftreten von Trimethylsulfonium-Kationen eine intermediäre Bildung von Dimethylsulfid vorausgeht. Damit tauchen zwei Fragen auf, nämlich die nach der Herkunft des Dimethylsulfids und die nach der Natur des Methyl-Donators für dessen Methylierung zum Trimethylsulfonium-Kation.

3.21 Bezüglich der letzteren Frage war es naheliegend, den Methyl-Donator in einem der beiden Trimethylthiophosphate selbst zu suchen.

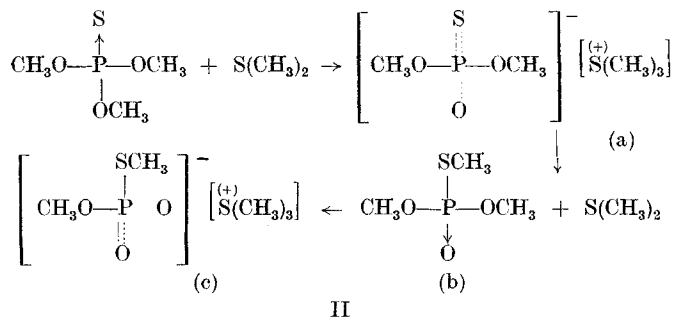
Alkylierende Spaltungen von Thiophosphaten durch Basen, wie sie für schwefelfreie Phosphate aus zahlreichen Arbeiten bekannt geworden sind, wurden bisher erst einmal von PISTSCHIMUKA³⁾ beschrieben, der aus Triäthylthionophosphat und Ammoniak Äthylamin erhielt.

Wir haben deshalb sowohl das Trimethylthionophosphat wie sein Thiol-Isomeres mit mindestens stöchiometrischen Mengen Dimethylsulfid im Einschlußrohr für einige Stunden bei 60–80° C zur Umsetzung zu bringen versucht. Dabei entstand, wenn auch nur in Ausbeuten bis zu 20%, in beiden Fällen ein identisches Salz, das keinen Thionoschwefel mehr enthielt und das sich als das Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat (II, c), also als das Salz einer bisher noch nicht beschriebenen Säure, erwies.

Die Bildung von II, c aus dem Thiol-Ester läßt sich als eine einfache Alkylierung des Dimethylsulfids leicht verstehen, wobei in diesem Ester stets nur eine CH₃-O-Bindung, nicht aber die viel stabilere, praktisch überhaupt nicht polare CH₃-S-Bindung, gelöst wird (II, b → II, c).

Als Reaktionsprodukt der analogen Umsetzung des Thionoesters mit Dimethylsulfid sollte man aber zunächst ein Trimethylsulfonium-O,O-dimethylthiophosphat (II, a) erwarten. Ein solches Salz konnte jedoch selbst unter schonendsten Bedingungen, z. B. durch langes Stehenlassen der zusammen eingeschmolzenen Komponenten bei Zimmertemperatur, nicht gefaßt werden. In jedem Falle wurde nur die isomere Verbindung II, c erhalten. Diese Tatsache findet ihre Erklärung sicherlich in der bekannten thermischen Instabilität von Sulfoniumsalzen, die z. T. bereits bei mäßigem Erwärmen in Umkehrung ihrer

Bildungsweise wieder zerfallen. Wir können also annehmen, daß sich bei der Umsetzung des Trimethylthionophosphates mit Dimethylsulfid zunächst das Salz II, a bildet, dessen Kation aber das eigene Anion außerordentlich leicht rückmethyliert. Dabei kann nun nicht der Thionoe-ster zurückgebildet werden, da das Alkylierungsmittel in einem solchen Thionophosphat-Anion stets am stärker basischen Schwefel und nicht am Sauerstoff angreift¹⁷⁾. Bei der Rückalkylierung entsteht also aus dem angenommenen Salz II, a das Trimethylthiolphosphat (II, b), das durch das reproduzierte Dimethylsulfid wieder alkylierend gespalten wird, so daß das gefundene Endprodukt II, c sich bildet.



Auf jeden Fall zeigen diese Versuche, daß Dimethylsulfid durch die beiden isomeren Trimethylthiophosphate leicht methyliert wird.

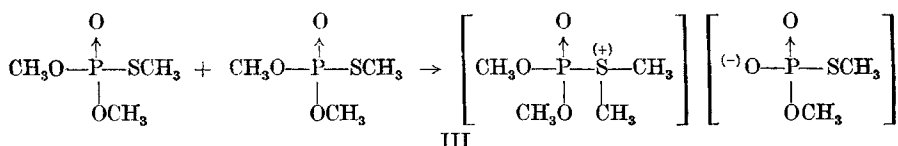
3.22 Die Bildung des Dimethylsulfids hat als Primärschritt auch eine alkylierende Esterspaltung zur Voraussetzung. Dabei muß der Thiolester sowohl als Methylacceptor, indem er den Schwefel seiner Alkylmercapto-Gruppe betätigt, wie auch als Methyl-Donator fungieren. Der Thiolester ist nämlich ohne Zweifel ein besseres Methylierungsmittel als sein Thiono-Isomeres. Das ergibt sich einmal schon aus dem Befund, daß bei einer thermischen Beanspruchung während der ersten 20 Stunden der überschüssige Thionoester nicht auf den sich allmählich bildenden und bis auf eine Konzentration von etwa 30% anwachsenden Thiolester einwirkt, wie auch aus der Überlegung, daß das Thiolphosphat bei seiner Entalkylierung in ein wegen der völligen Gleichheit der mesomeren Grenzzustände sehr energiearmes Anion übergeht. Das bessere Methylierungsvermögen des Thiolesters drückt sich auch dadurch aus, daß er bei 130° schon nach 4 Stunden ein Produkt mit 65% Trimethyl-

¹⁷⁾ I. c. 5), S. 76; Dtsch. Bundes-Pat. 830 509, ref. C. A. 47, 1727 (1953); E. I. HOERBERG u. J. T. CASSADAY, J. Amer. chem. Soc. 73, 557 (1951); M. I. KABATSCNIK u. T. A. MASTRUKOWA, J. allg. Chem. (russ.) 25, 1924 (1955).

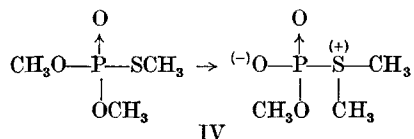
sulfonium-Schwefel ergibt, was unter gleichen Bedingungen bei dem Thionoester erst nach 28 Stunden der Fall ist.

Über die Folgereaktionen, die das Trimethylthiolphosphat während einer thermischen Behandlung des Trimethylthionophosphats eingeht, kann man also die Aussage machen, daß es primär an dem Schwefel der Methylmercaptogruppe durch sich selbst methyliert wird. Das Trimethylthiolphosphat ist also in gewissem Sinne bifunktionell: mindestens eine der beiden im Molekül vorhandenen Methoxygruppen fungiert als Methyl-Donator, während der Schwefel der Methylmercaptogruppe sich als Methyl-Acceptor anbietet. Durch eine Verknüpfung dieser beiden Reaktionsweisen kann man nun verstehen, auf welche Weise intermediär Dimethylsulfid gebildet wird und warum gleichzeitig sehr leicht hydrolysierende Reaktionsprodukte entstehen.

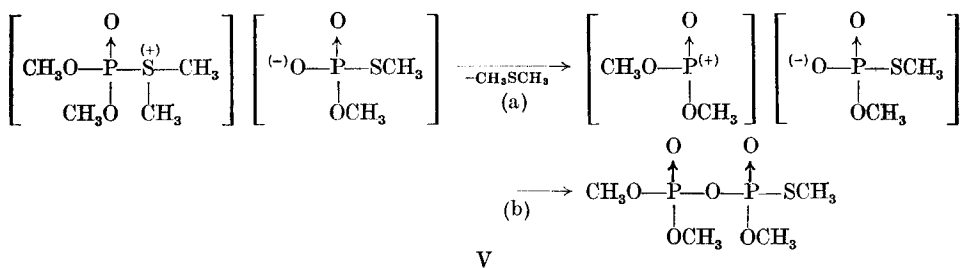
Bei einer intermolekularen Formulierung wird dabei zunächst ein „Phosphato-sulfonium-phosphat“ gemäß III zu erwarten sein,



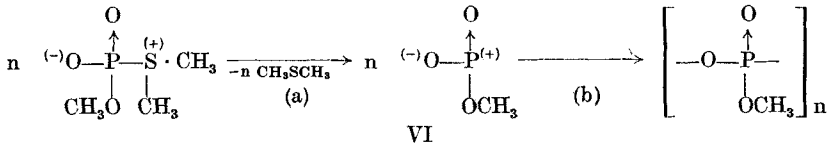
während bei einem intramolekularen Verlauf die Bildung eines Phosphor-thetins anzunehmen ist (IV).



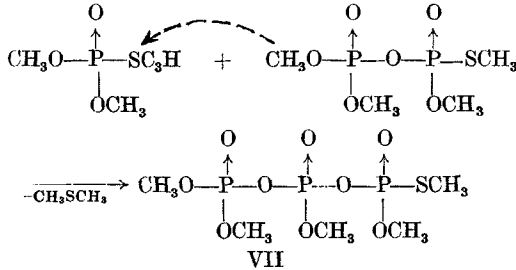
Für beide Formulierungen kann man weiterhin voraussagen, daß die angenommenen Sulfoniumverbindungen instabil sind und Dimethylsulfid eliminieren (V, a und VI, a). Für die gemäß der Formulierung III angenommene intermolekulare Startreaktion ergibt sich dann die intermediäre Bildung eines Phosphoryl-Kations, das mit dem Anion schnell zu einem Diphosphat zusammentreten wird (V, b).



Aus Phosphor-thetinen entstehen dagegen nach Eliminierung von Dimethylsulfid Metaphosphat-Bausteine, die sich zusammenlagern werden (VI b).

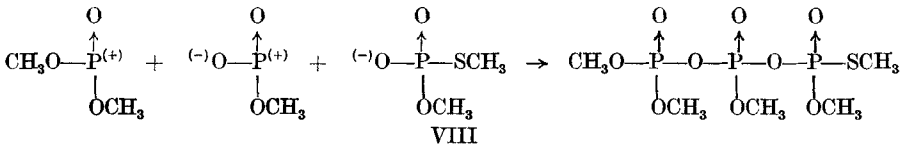


Die in der Formel V diskutierte Kondensationsreaktion braucht natürlich nicht auf der Diphosphatstufe stehenzubleiben; sie kann vielmehr unter Einbeziehung eines weiteren Mols Thiolphosphat zu einem Triphosphat gemäß VII und nach dem gleichen Prinzip auch zu noch höher kondensierten Phosphaten führen.



In VII ist sicherlich zu Recht angenommen worden, daß das Diphosphat als Methyl-Donator und das Thiolmonophosphat als Acceptor fungieren; im Diphosphat kann man nämlich wegen der Anhydrid-Struktur ein im Vergleich zum Thiolphosphat größeres Elektronendefizit an den Phosphoratomen annehmen, wodurch zwangsläufig der nucleophile Charakter des Schwefels in der Methylmercaptogruppe abgeschwächt, die Möglichkeit der Abspaltung eines Methyl-Kations aus der Methoxygruppe aber verstärkt sich äußern wird.

Und wenn die beiden denkbaren inter- und intramolekularen Methylierungen (III und IV) nebeneinander ablaufen, ist schließlich die Bildung eines Tri-(poly)-phosphates ebenfalls möglich, wenn sich die nach Eliminierung des Dimethylsulfids anzunehmenden Ionen im Sinne der Formulierung VIII stabilisieren.



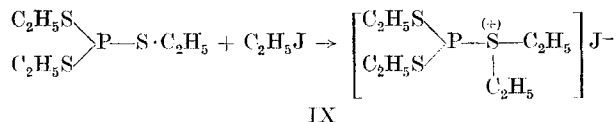
Die Dimethylsulfid-Bildung wird also als eine durch ein elektro-philis Agens ausgelöste Acylspaltung des Thiolphosphates diskutiert, wobei gleichzeitig die experimentell festgestellten, leicht hydrolysierbaren kondensierten Phosphate entstehen. Da die Konstitution der anfallenden Kondensationsprodukte noch nicht aufgeklärt werden konnte, muß man vorläufig der Bildung von Poly- und Metaphosphaten die gleiche Chance einräumen. Die Bildung eines Phosphor-thetins sollte allerdings deshalb bevorzugt sein, weil nach Ablösung eines Methyl-Kations der Schwefel in dem entstehenden Krypto-Anion des Thiol-

phosphates stärker nucleophil als im neutralen tertiären Ester anzunehmen ist, so daß das Anion leichter methyliert und hierin auch die P-S-Bindung leichter gespalten werden müßte.

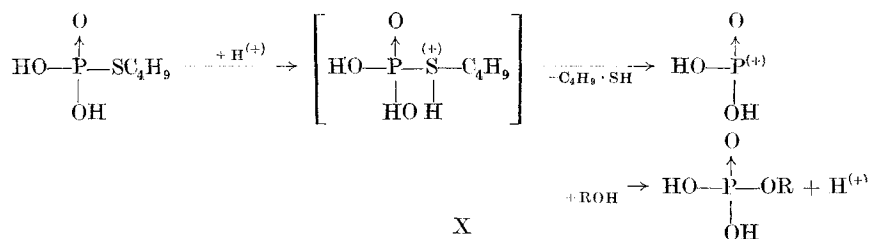
Für die hier bezüglich der Folgereaktionen des Trimethylthiolphosphates angenommene Acylspaltung dieses Esters gibt es in der Literatur der letzten Jahre 2 Analogiebeispiele. Von DIWINSKIJ, KABATSCHNIK und SIDORENKO¹⁸⁾ wurde die Umsetzung von verschiedenen Trialkyl-trithiolphosphiten und von Trialkyl-trithiolphosphaten mit Alkyl- und Acylhalogeniden beschrieben, wobei neben Thioäthern bzw. Thiolecarbon säureestern Halogenthiolephosphite bzw. -thiolephosphate, also Esterhalogenide, erhalten wurden.

Die Verfasser nehmen dabei die intermediäre Bildung von Phosphito- bzw. Phosphato-sulfoniumhalogeniden an, die durch ihren Zerfall in z. B. einen Thioäther und ein Phosphoryl-Kation die schließliche Bildung der Esterhalogenide verständlich machen sollen.

In dem speziellen Fall des Triäthyl-trithiolphosphits konnten sie bei der Umsetzung mit Äthyljodid eine kristallisierte Zwischenverbindung isolieren, der sie die Struktur eines Phosphitosulfoniumjodides zuschreiben (IX).



Ein ebenso interessanter Analogiefall ist kürzlich von WIELAND und LAMBERT¹⁹⁾ für das Bariumsalz der S-n-Butylthiolphosphorsäure mitgeteilt worden. Sie konnten damit in sauren Lösungen Phosphorylierungen von einfachen Alkoholen und auch von alkoholischen Hydroxygruppen in Zuckern durchführen und es wahrscheinlich machen, daß sich im Zuge der Protonenkatalyse zunächst ein instabiler Sulfoniumkomplex bildet, bei dessen Zerfall ein Phosphoryl-Kation entsteht, das schließlich auf den Alkohol unter Wiederabspaltung des Protons phosphorylierend wirkt (X).

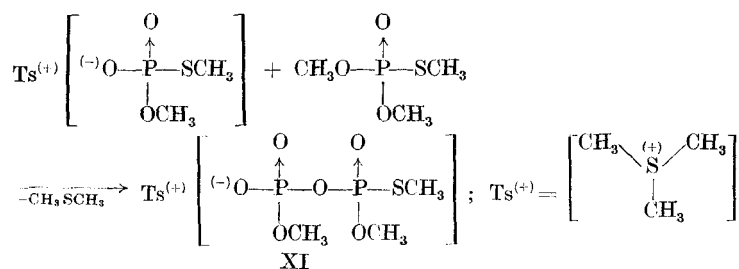


Diese Überlegung, daß der Schwefel im Thiolphosphat-Anion leichter methylierbar als im neutralen Ester anzunehmen ist, hat nun noch für die sich aufschaukelnden Schlußreaktionen, die bei einer thermischen Beanspruchung des Trimethylthionophosphats dann relativ schnell ablaufen, eine besondere Bedeutung. Das durch die acylierende

¹⁸⁾ A. F. DIWINSKIJ, M. J. KABATSCHNIK u. W. W. SIDORENKO, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **60**, 999 (1948).

¹⁹⁾ TH. WIELAND u. R. LAMBERT, Chem. Ber. **89**, 2476 (1956).

Thiolester-Spaltung freigewordene Dimethylsulfid wird ja unter den gewählten Bedingungen nicht aus dem Reaktionsmilieu entlassen, sondern durch die im System vorhandenen Methyl-Donatoren sofort zu Trimethylsulfoniumsalzen umgesetzt. Und dafür kommt neben den oben erörterten kondensierten Phosphaten vor allem das Trimethylthiolphosphat in Frage, so daß das Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat sich bildet. Sein Anion wird nun im Sinne der obigen Überlegung relativ leicht mit einem geeigneten Methylierungsmittel wie z. B. wieder mit Trimethylthiolphosphat gemäß XI reagieren. Und diese schneller verlaufende Bildungsweise des Dimethylsulfids wird sich schließlich dem primären Kondensationsprinzip des Thiolesters (III bzw. IV) überlagern und ihm den Rang ablaufen.



Dadurch wird verständlich, daß bei einer thermischen Behandlung des Trimethylthionophosphates der zunächst gebildete Thiolester am Schluß so rasch verschwindet, daß er praktisch am Ende des Thionoschwefel-Umsatzes nicht mehr nachzuweisen ist. Das wird auch durch den Befund belegt, daß das Trimethylthiolphosphat in Gegenwart kleiner Mengen Dimethylsulfid — also unter Bedingungen, die eine schnellere Bildung von O,S-Dimethylthiophosphat-Anionen ermöglichen — bei 130° bereits nach 80 Minuten in das oben charakterisierte Endprodukt mit 65% Trimethylsulfonium-Schwefel übergeht, während der reine Thiolester dafür etwas mehr als 4 Stunden benötigt. Wurde schließlich dem Thiolester von vornherein sein Trimethylsulfoniumsalz zugesetzt, so trat beim Erhitzen auf 130° sofort eine deutliche Wärmetönung auf, und es fiel nach kurzer Zeit ein Reaktionsprodukt an, das erwartungsgemäß in wäßriger Lösung stark sauer reagierte.

3.3 Die Beschleunigung des Thionoschwefel-Umsatzes

In die Folgereaktionen des Trimethylthiolphosphates wird nun schließlich auch das Thionophosphat in dem Sinne mit einbezogen, daß es zu einer Beschleunigung des Thionoschwefel-Umsatzes in der Schlußphase der thermischen Beanspruchung kommt. Diese Tatsache findet

ihre einfachste und wahrscheinlichste Erklärung in der Annahme, daß durch das intermediär auftretende Dimethylsulfid die Ablösung des Methyl-Kations aus dem Thionophosphat außerordentlich erleichtert wird, so daß es zu einer Beschleunigung des die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Schrittes der reinen Isomerisierung kommt. Das läßt sich auch experimentell sehr leicht dadurch prüfen, daß man dem Thionophosphat von vornherein eine kleine Menge Dimethylsulfid oder Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat zusetzt. Dann benötigt man bei 130° C statt 28–29 Stunden nur etwa 6–9 Stunden, bis aller Thionoschwefel verschwunden ist. Für die Beschleunigung des Thionoschwefel-Umsatzes ist also eine „Dimethylsulfid-Katalyse“ anzunehmen. Die notwendigen Mengen Dimethylsulfid, die sich im Zuge der Folgereaktionen des Thiolphosphates in zunehmendem Maße bilden und die bevorzugt von den kondensierten Phosphaten und ebenso vom Thiolphosphat zu Trimethylsulfoniumsalzen umgesetzt werden, stehen dadurch zur Verfügung, daß bei der Reaktionstemperatur von 130° die Sulfoniumsalze schon wieder teilweise rückläufig in Dimethylsulfid und Ester zerfallen.

Beschreibung der Versuche

Thermische Behandlung von Trimethylthionophosphat

1. Versuche am reinen Ester

a) Ausführung. 50 g Trimethylthionophosphat wurden in einem mit Entnahmepipette und Kontrollthermometer versehenen zweifach tubulierten Kolben im gut turbinerten Paraffinbad mittels eines Gasstatex auf einer Temperatur von 130° gehalten. Der Kolben war über einen kurzen Rückflußkühler mit einer Kühlfalle verbunden. In mit fortschreitender Reaktion kürzer werdenden Zeitabständen wurden Proben entnommen, in denen der Thionoschwefel und die nach Hydrolyse sowie nach Wofatierung auftretenden Aciditäten bestimmt wurden.

b) Verlauf der Reaktion. Während der ersten 26 Stunden war äußerlich keine Veränderung des Kolbeninhalts wahrnehmbar. Dann setzte, zunächst ganz allmählich, ein Anstieg der Innentemperatur ein, die etwa $1/2$ Stunde vor dem vollständigem Thionoverlust die Badtemperatur erreichte und dann beschleunigt weiterstieg. Gleichzeitig trat langsam eine Trübung und Viskositätserhöhung des Reaktionsproduktes ein, und an dem aufgesetzten Kühler liefen von Zeit zu Zeit einzelne Tropfen eines Kondensates zurück. Schließlich begannen aus dem Sirup vereinzelte Gasblasen aufzusteigen, und wenige Minuten später wurde ein Teil des Kolbeninhalts aus der auseinandergedrückten Apparatur herausgeschleudert. Während der letzten beiden Minuten stieg dabei die Temperatur schnell um 15–20° auf über 150° an. In der Kühlfalle waren dann Mengen bis zu 5 g Dimethylsulfid zu finden. Kurz vor dem Durchgehen der Reaktion ließen sich noch geringe Mengen Thionoschwefel nachweisen, in dem Zersetzungsprodukt jedoch nicht mehr.

Wurde die Badtemperatur zu dem Zeitpunkt, an dem die beschleunigte Temperatursteigerung eintrat, auf 115° herabgesetzt, so ließ sich die exotherme Reaktion unter

Kontrolle halten. Zwar lag auch dann die Innentemperatur stets einige Grade über der Badtemperatur, aber die Konsistenzänderung erfolgte ohne merkliche Dimethylsulfid-Entwicklung, und die heftige Zersetzung blieb aus. Bis zum vollständigen Thionoverlust waren bei dieser Temperatur noch etwa 3–4 Stunden nötig.

e) Hydrolyse und Titration. Die Hydrolyse wurde entweder in reinem Wasser oder in Acton-Wasser 9:1 durchgeführt. Im ersteren Falle wurden Proben von etwa 200 mg mit 10 cm³ destillierten Wasser 10 Minuten in der Kälte geschüttelt und dann nach Verdünnen mit n/50 NaOH gegen Bromphenolblau titriert. Bei Verwendung des Aceton-Wasser-Gemisches wurde eine gleich große Einwaage 100 Minuten in 50 cm³ dieses Lösungsmittels bei Raumtemperatur hydrolysiert und in gleicher Weise titriert.

d) Bestimmung des Trimethylsulfonium-Gehaltes. Etwa 200 mg Einwaage wurden mit ausgekochtem destillierten Wasser auf 200 cm³ aufgefüllt und unter häufigem Schütteln 3 Stunden hydrolysiert. Dann wurden 2 Proben zu je 50 cm³ abpipettiert und zu gleicher Zeit, die eine direkt, die andere nach Durchlaufen einer Säule mit Wofatit KPS 200, mit n/50 NaOH gegen Bromphenolblau titriert. Der Mehrverbrauch der wofatierten Probe an Alkali entspricht dem Gehalt an Trimethylsulfonium-Ionen.

e) Nachweis des intermediär auftretenden Thiolesters. Proben von einigen dg wurden zur Abtrennung der ätherunlöslichen Sulfoniumsalze mit absolutem Äther ausgeschüttelt. Der ätherlösliche Anteil wurde nach Befreiung vom Lösungsmittel an der Ölpumpe rasch in eine gekühlte Vorlage destilliert, wobei praktisch kein Rückstand hinterblieb. Das Destillat ergab bei der Fraktionierung über eine Widmer-Kolonnen 2 gut trennbare Fraktionen vom Sdp._{0,1} 26° bzw. 40–45°, welche laut Ausweis der Thiono- und Gesamtschwefel-Bestimmungen die beiden isomeren Trimethylthiophosphate mit einer Verunreinigung durch das jeweils andere Isomere von weniger als 1% darstellten.

Aus einem Produkt mit einem Thionogehalt von 57% des Ausgangswertes wurden so etwa 35% Thiolester, aus einem anderen mit nur noch 10% Thionoschwefel 40% Thiolester isoliert.

f) Das Endprodukt, das bei Vermeidung der stürmischen Zersetzung als thionofreie, zäh-sirupöse, hygroskopische Masse anfiel, enthielt keine ätherlöslichen Anteile mehr. Die gefundenen Schwefelwerte lagen bei 20,0 bis 20,6% (ber. für Ausgangsmaterial: 20,54%), die Trimethylsulfonium-Werte streuten zwischen 61,5 und 65,2% des Gesamtschwefels. Die Zersetzungsprodukte der verunglückten Ansätze enthielten ebenfalls erhebliche Mengen Trimethylsulfonium-Ionen.

2. In Gegenwart von Dimethylsulfid

In der unter 1a) beschriebenen Apparatur wurde der Thionoester mit Dimethylsulfid in wechselnden Mengenverhältnissen auf 130° erhitzt. Nach wenigen Stunden setzte eine stürmische Reaktion ein, wobei der Kolbeninhalt unter Aufschäumen und Temperaturanstieg auf über 160° zu einer zähen, übelriechenden Masse erstarrte. Das Produkt war frei von Thionoschwefel und enthielt große Mengen Trimethylsulfonium-Ionen. Die Zersetzungsreaktion verlief im Vergleich zu der entsprechenden beim Arbeiten ohne Dimethylsulfid erheblich gemäßigter, da das ständig zwischen Kolben und Kühler zirkulierende Dimethylsulfid Wärme abführte; letzterer Tatsache mußte auch zur Aufrechterhaltung einer Reaktionstemperatur von 130° durch Anwendung einer um 15–20° höheren Badtemperatur Rechnung getragen werden.

Beispiel: 30 g Thionoester, 2 g Dimethylsulfid; Zersetzung nach 5 Stunden 50 Minuten.

Durch Herabsetzen der Badtemperatur auf 115° vor dem mutmaßlichen Eintritt der Zersetzung konnte diese auch hier umgangen und nach weiterem etwa 4stündigen Erhitzen ein thionfreier Sirup erhalten werden.

Analytische Bestimmungen wie bei den unter 1. beschriebenen Versuchen wurden nicht vorgenommen, da die bei der Arbeitstemperatur von 130° bzw. 115° im Reaktionsgemisch tatsächlich vorhandenen Mengen freies oder gebundenes Dimethylsulfid nicht bekannt waren.

3. In Gegenwart von Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat

30 g Thionester wurden mit 0,8 g Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat auf 130° erhitzt. Nach 9 Stunden 25 Minuten trat unter Temperaturanstieg und Aufschäumen Zersetzung zu einem thionfreien Produkt ein.

Thermische Behandlung von Trimethylthiolphosphat

1. Versuche am reinen Ester

30 g Thiolester wurden auf 130° erhitzt. Nach 4 Stunden 10 Minuten trat Zersetzung ein unter den gleichen Begleiterscheinungen, wie sie für die Schlußreaktion des Thionesters beschrieben wurden.

Ein anderer, gleich großer Ansatz wurde nach 4stündiger Behandlung bei 130° auf eine Temperatur von 115° gebracht. 6stündiges Erwärmen bei dieser Temperatur führte zu einer zäh-viskosen, trüben Masse, aus der einzelne Gasblasen aufzusteigen begannen. An diesem Punkte wurde abgebrochen und der Gehalt an Trimethylsulfonium-Ionen bestimmt. Ergebnis 66,9% pro Mol Ausgangsmaterial.

2. In Gegenwart von Dimethylsulfid

Ein Ansatz von 30 g Thiolester und 1,3 g Dimethylsulfid zeigte nach 80 Minuten Erhitzen auf 130° die beschriebene Zersetzung.

3. Im Gemisch mit Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat

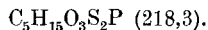
3,75 g Thiolester und 2,35 g Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat wurden in ein Bad von 130° eingebracht. Die Temperatur im Kolben stieg sofort auf 135° an und ging dann langsam zurück, hielt sich aber noch einige Minuten auf 133 bis 132° . Dann erfolgte gleichzeitig mit zurücktropfendem Dimethylsulfid Temperaturrückgang. Laufend entnommene Proben zeigten in wäßriger Lösung mit fortschreitender Reaktion zunehmende Acidität bis zu stark saurer Reaktion.

Trimethylsulfonium-O, S-dimethylthiophosphat

1. Aus Trimethylthionophosphat in der Hitze

Im Einschlußrohr wurden 41 g Trimethylthionophosphat und 20 g Dimethylsulfid 12 Stunden auf 90° erhitzt. Bereits nach etwa 2 Stunden trat eine Trübung in der vorher klaren Flüssigkeit auf, und wenig später begannen sich Öltröpfchen abzusetzen. Bei langsamem Abkühlen durchsetzte sich der gesamte Inhalt des Rohres mit feinen, schillernden Kristallblättchen. Der Kristallbrei wurde mit trockenem Aceton in eine verschließbare Jenaer G 2-Glasfritte übergespült, abgesaugt und mit trockenem Aceton und dann mit absolutem Äther gewaschen. Diese Operationen mußten sehr schnell und unter weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden, da das Salz sehr rasch an der Luft zerfließt. Das scharf getrocknete Produkt begann bei 110° langsam zu sintern und schmolz dann bei 113 bis 116° . Ausbeute 10 g (17,8% d. Th.). Nach zwei-

maligem Umkristallisieren aus Aceton weiÙe, an der Luft äußerst zerfließliche Blättchen vom Schmp. 116–117,5°. Extrem löslich in Wasser und niederen Alkoholen, mäßig löslich in heißem Aceton, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Dikaliumtetraiodomercurat fällt aus wäßriger Lösung gelbes Bis-(trimethylsulfonium)-tetraiodomercurat, Schmp. nach Umkristallisieren aus Aceton 172–173°.



Ber. C 27,51 H 6,93 S 29,38 P 14,19,

gef. 26,90 7,12 30,23 14,70.

2. Aus Trimethylthionophosphat in der Kälte

35,5 g Thionoester und 15,6 g Dimethylsulfid wurden im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach etwa 5 Monaten traten die ersten Kristalle auf. Nach insgesamt 9 Monaten wurde das Rohr geöffnet. Ausb. 8 g (14,1% d. Th.). Das Produkt enthielt keinen Thionoschwefel und war identisch mit dem nach 1. erhaltenen. Schmp. und Misch-Schmp. 114–116°. Aus der Mutterlauge wurden 23,2 g Thionoester (65,5%) und 2,5 g Thiolester (7%) ausdestilliert.

3. Aus Trimethylthiolphosphat

15,5 g Thiolester und 16,5 g Dimethylsulfid wurden im Einschlußrohr 12 Stunden auf 90° erwärmt. Aufarbeitung wie unter 1. Ausb. 4,5 g (20,6% d. Th.) Schmp. 115–116°.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1958.