

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate. III¹⁾

Zur Kenntnis des Natrium-O,S-dimethylthiophosphats

VON GÜNTER HILGETAG UND HERBERT TEICHMANN

Inhaltsübersicht

Eine früher angegebene Methode²⁾ zur Darstellung von Natrium-O,S-dimethylthiophosphat führt nicht zu einem einheitlichen Produkt. Die reine Verbindung erhält man in hoher Ausbeute aus Trimethylthiono- oder -thiolphosphat und Natriumjodid. Die O,S-Dimethylthiophosphorsäure wird beschrieben.

Aus der Reihe der in unserer letzten Mitteilung¹⁾ beschriebenen O,S-Dimethylthiophosphate war u. W. bisher lediglich ein Vertreter in der Literatur²⁾ erwähnt worden. EMMETT und JONES geben an, bei der Einwirkung einer methanolischen Lösung von Natriummethylat auf Trimethylthiolphosphat das Natrium-O,S-dimethylthiophosphat erhalten zu haben. Diese Autoren schließen auf die Natur ihres Reaktionsproduktes lediglich aus seinem dem Thiolester analogen Verhalten gegenüber Silbernitrat und führen keine Analysendaten an.

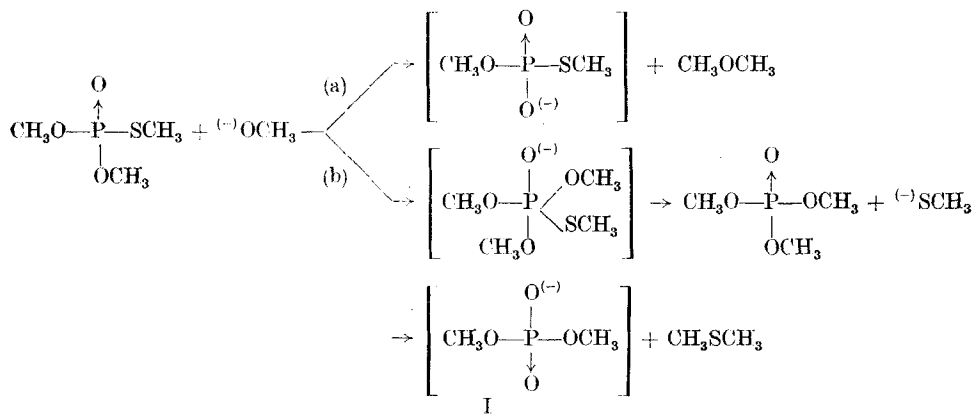
Wir haben gefunden, daß unter den von EMMETT und JONES angegebenen Bedingungen ein erheblicher Teil des Schwefels verlorengeht und stets nur ein Gemisch aus Natrium-O,S-dimethylthiophosphat und Natrium-dimethylphosphat erhalten wird. Die Ausbeute an ersterem läßt sich zwar durch vorsichtiges Arbeiten unter guter Kühlung steigern, jedoch gelingt es nicht, die Bildung des schwefelfreien Natrium-dimethylphosphats völlig zu unterdrücken. Auch die Neutralisation der unten beschriebenen O,S-Dimethylthiophosphorsäure mit Natriummethylat führte zu einem Produkt, dessen Schwefelgehalt zu niedrig lag.

Die Bildung des schwefelfreien Salzes läßt erkennen, daß die Reaktion des Thiolesters mit Methylat zum Unterschied von den in der vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebenen Methylierungsreaktionen nicht nur zu einer Spaltung der O-Alkyl-Bindung, sondern darüber hinaus auch zu einer Lösung der P-S-Bindung im Ester führt. Im Falle des Alkoholat-Anions fungiert also als Zentrum des nucleophilen Angriffes nicht

¹⁾ II. Mitt.: G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 90 (1959).

²⁾ W. G. EMMETT u. H. O. JONES, J. chem. Soc. (London) **99**, 713 (1911).

ausschließlich — wie bei den Reaktionen mit tertiären Aminen oder Thioäthern — ein Kohlenstoffatom der Methoxygruppen (I, a), sondern auch das zentrale Phosphoratom des Esters. Dabei wäre dann gemäß (I, b) eine Zwischenstufe mit 5bindigem Phosphor anzunehmen, die sich unter Eliminierung des Mercaptid-Anions stabilisiert, das nun in Konkurrenz mit dem Methylat-Anion entalkylierend auf das gebildete Trimethylphosphat wirkt und so die beobachtete Bildung des Natriumdimethylphosphats verständlich macht.



Im gleichen Sinne haben auch BACON und LE SUER³⁾ ihre Befunde, daß aus O,O,S-Trialkyldithiophosphaten mit Alkoholaten O,O-Dialkylmonothiophosphate entstehen — was auch schon von PISTSCHIMUKA⁴⁾ angedeutet worden war —, diskutiert.

Diese Reaktionsweise gegenüber Alkoholat-Anionen, daß also einer Alkylierung eine Acylspaltung des Esters vorgeschaltet ist, zeigen nicht nur Thiolphosphate, sondern auch Thionophosphate und ebenso die schwefelfreien Phosphate. So konnte z. B. PISTSCHIMUKA⁴⁾ berichten, daß aus Triäthylthionophosphat und Natriumbutylat das Natriumäthylbutylthionophosphat entsteht. Und Beispiele für ein gleiches Verhalten der schwefelfreien Phosphate sind der Befund von MOREL und FRIEDEL⁵⁾, wonach sich Triphenylphosphat mit 3 Molen Natriumäthylat unter einer zunächst anzunehmenden „Umesterung“ zu Natrium-diäthylphosphat und Phenetol umsetzen läßt, und die Beobachtung von RUEGGEBERG und CHERNACK⁶⁾, daß das Butylat-Anion durch Triäthylphosphat nicht nur zum Butyl-äthyläther alkyliert wird, sondern daß dabei auch eine „Umesterung“ stattfindet und der dann zu erwartende Diäthyläther ebenfalls auftritt.

Zu reinem Natrium-O,S-dimethylthiophosphat gelangten wir⁷⁾ auf einem Wege, der wiederum die methylierenden Eigenschaften der beiden

³⁾ W. E. BACON u. W. M. LE SUER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 670 (1954).

⁴⁾ P. PISTSCHIMUKA, J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 (1911).

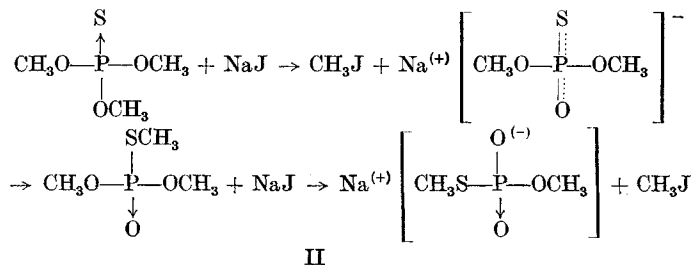
⁵⁾ A. MOREL u. M. FRIEDEL, Compt. rend. **128**, 507 (1899).

⁶⁾ W. H. C. RUEGGEBERG u. J. CHERNACK, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1802 (1948).

⁷⁾ Diplomarbeit H. TEICHMANN, Berlin 1957.

isomeren Trimethylthiophosphate eindrucksvoll demonstriert. Erwärmt man nämlich eine acetonische Natriumjodid-Lösung mit der äquimolaren Menge Trimethylthiono- oder thiolphosphat für einige Stunden auf 40–45°, so scheidet sich dabei ein Kristallisat ab, aus dem nach Entfernung des nicht umgesetzten Natriumjodids durch kurze Extraktion mit Aceton analysenreines Natrium-O,S-dimethylthiophosphat in über 80proz. Ausbeute erhalten wird.

Diese Reaktion darf man als völlig analog den in unserer vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebenen Methylierungen von Aminen oder Sulfiden betrachten. Das Jodid-Anion ist hier das nucleophile Reagens, welches das Methyl-Kation ablöst. Da das entstehende Methyljodid selbst ein starkes Alkylierungsmittel ist, wird das aus dem Thionoester primär gebildete O,O-Dimethylthiophosphat-Anion wieder zunächst zum Thiolerester methyliert, der dann mit Natriumjodid das Natriumsalz der O,S-Dimethylthiophosphorsäure ergibt (II).



Diese Reaktion ist auch zur Darstellung von Methyljodid geeignet, das dabei in 70–80proz. Ausbeute erhalten wird. Mit welcher Leichtigkeit die Methylierung des Jodid-Anions vonstatten geht, zeigt ein Reagenzglasversuch, bei dem bereits nach $\frac{1}{2}$ minütigem Erwärmen einer Natriumjodid-Lösung in Aceton mit etwas Thiolerster auf 40° beim Abkühlen und Anreiben erhebliche Mengen Natrium-O,S-dimethylthiophosphat ausfallen.

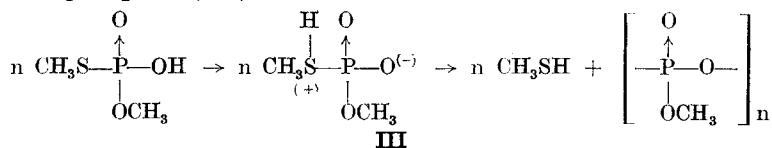
Da die Alkylierung von Alkalisalzen der O,O-Dialkylthiophosphorsäuren mit Alkylhalogeniden eine allgemeine Methode zur Darstellung von Trialkylthiolphosphaten ist⁸⁾, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei deren Anwendung der Möglichkeit einer Entalkylierung des entstehenden Thiolersters durch das Halogenid-Anion durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen begegnet werden muß.

Bei Phosphorsäureestern sind Alkylierungen von Halogen-Anionen verschiedentlich dazu benutzt worden, einen Alkylrest selektiv abzulösen. So wurden von TODD und

⁸⁾ G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1952, S. 76.

Mitarbeitern⁹⁾ Lithiumchlorid sowie Hydrochloride verschiedener organischer Basen für die Monodebenzylierung von Benzylphosphaten und -diphosphaten verwendet. ZERVAS und DILARIS¹⁰⁾ benutzten als erste Natriumjodid, um Trialkylphosphate und Tetraalkyldiphosphate zu monoentalkylieren und zeigten, daß auch andere Alkali- und Erdalkalijodide für diesen Zweck geeignet sind. Inzwischen liegt auch eine Publikation von TODD¹¹⁾ über die Anwendung von Natrium- und Calciumjodid zur Entalkylierung von Phosphorsäureestern vor. Analoge Reaktionen an Thiophosphaten sind bisher offenbar erst einmal beschrieben worden. LECOQ und TODD¹²⁾ erhielten bei 3stündigem Erhitzen mit einer Lösung von Lithiumchlorid in Glykolmonoäthyläther auf 100° aus n-Propyldiphenylthionophosphat 27% Lithium-diphenylthionophosphat und aus Diäthyl-S-phenylthiophosphat 75% Lithium-äthyl-S-phenylthiophosphat; S-Äthyl-diphenylthiophosphat gab verständlicherweise keine Reaktion.

Die oben erwähnte O,S-Dimethylthiophosphorsäure versuchten wir zunächst vergeblich aus einem ihrer Salze durch die übliche Behandlung mit Mineralsäuren und Ausäthern zu gewinnen. Zum Erfolg führte schließlich die Wofatierung der wäßrigen Lösungen ihrer Salze, die nach vorsichtiger Entfernung des Wassers im Vakuum die O,S-Dimethylthiophosphorsäure als viskose, ätherunlösliche, hygroskopische Flüssigkeit lieferte. Beim Versuch, die freie Säure im Vakuum zu destillieren, trat Zersetzung ein, vermutlich unter Bildung von Methylmercaptan und Metaphosphat (III).



Die Methylierung der Säure mit Diazomethan ergab in 70proz. Ausbeute Trimethylthiolphosphat. Mit Trimethylsulfonium- bzw. Trimethylphenylammoniumhydroxyd wurde die Säure in das Trimethylsulfonium- bzw. Trimethylphenylammoniumsalz übergeführt, die sich als identisch mit den aus Trimethylthiono- oder -thiolphosphat und Dimethylsulfid¹³⁾ bzw. Dimethylanilin¹⁾ dargestellten Salzen erwiesen.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Trimethylthiolphosphat mit Natriummethylat

20 g Thioester wurden mit einer Methylat-Lösung aus 3 g Natrium in überschüssigem Methanol 2 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen

⁹⁾ V. M. CLARK u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1950**, 2023, 2030. N. ANAND, V. M. CLARK, R. H. HALL u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1952**, 3665.

¹⁰⁾ L. ZERVAS u. I. DILARIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5354 (1955). L. ZERVAS u. I. DILARIS, Chem. Ber. **89**, 925 (1956).

¹¹⁾ R. J. W. CREMLYN, G. W. KENNER, J. MATHER u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1958**, 528.

¹²⁾ J. LECOQ u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1954**, 2381.

¹³⁾ G. HILGETAG, G. SCHRAMM u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 73 (1959).

wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Aceton-Methanol umkristallisiert. Ausb. 20 g. Die Substanz schmolz teilweise bei 142–143°. Für $C_2H_6O_3SPNa$ (164,1) ber. S 19,54%, gef. S 3,38%.

Ein zweiter gleichgroßer, nicht aufgeheizter Ansatz zeigte, daß die Reaktion zwischen Thiolester und Methylat von einer erheblichen Wärmetönung begleitet ist. Das Schwefeldefizit bei diesem Reaktionsprodukt war etwas geringer: ber. S 19,54%, gef. S 6,92%.

In einem dritten Ansatz gleicher Größe wurde die stärker verdünnte Methylat-Lösung zu einer eisgekühlten ätherischen Lösung des Thiolesters langsam zugetropft. Ber. S 19,54, gef. S 13,54%.

Umsetzung von O,S-Dimethylthiophosphorsäure mit Natriummethylat

2 g O,S-Dimethylthiophosphorsäure, gelöst in Dioxan, wurden mit einer methanolischen Natriummethylat-Lösung neutralisiert. Das mit reichlich Äther ausgefällte Salz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 2 g. Ber. S 19,54%, gef. S 18,39%.

Natrium-O,S-dimethylthiophosphat

a) Aus Trimethylthionophosphat und Natriumjodid

20,5 g Thionoester und 20 g Natriumjodid wurden in 100 cm³ Aceton 5 Stunden im Wasserbad auf 45° erwärmt. Das abgeschiedene Kristallgut wurde abgesaugt und im Soxhlet durch halbstündiges Extrahieren mit Aceton halogenfrei erhalten. Weitere Reinigungsoperationen waren nicht erforderlich. Ausb. 18 g (83,5% d. Th.). Das weiße, nur sehr wenig hygroskopische Salz enthielt keinen Thionoschwefel und zeigte bis 350° keinen Schmelzpunkt.



| | | | | | | | |
|--------|-------|---|------|---|-------|---|--------|
| ber. C | 14,64 | H | 3,69 | S | 19,54 | P | 18,86, |
| gef. | 14,70 | | 3,41 | | 19,64 | | 18,80. |

b) Aus Trimethylthiolphosphat und Natriumjodid

11 g Thiolester, 10,5 g Natriumjodid und 50 cm³ Aceton wurden 2½ Stunden im Wasserbad auf 42° erwärmt. Die erhaltenen 11 g Rohprodukt ergaben nach der Extraktion mit Aceton 9,5 g (82% d. Th.) halogenfreie Verbindung.

O,S-Dimethylthiophosphorsäure

25 g S-Methylisothiuronium-O,S-dimethylthiophosphat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und über eine Säule mit frisch regeneriertem Wofatit KPS 200 geschickt. Um das Volumen des Eluates nicht zu groß zu bemessen, wurde der Durchlauf erst vom Auftreten stark saurer Reaktion an aufgefangen und die Säule nicht völlig neutral gewaschen. Aus den so erhaltenen 230 cm³ wäßriger Lösung wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 40° entfernt. Es hinterblieb ein nahezu farbloser, schwach gelblicher, ziemlich viskoser Rückstand, der bei 25°/15 Torr über Phosphor(V)-oxyd getrocknet wurde. Ausb. 14 g (91,5% d. Th.). $n_D^{19,9}$ 1,4873. Die hygroskopische, unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit ist unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkoholen, Aceton, Dioxan. Titration mit $n/50$ NaOH gegen Bromphenolblau ergab einen Alkaliverbrauch entsprechend 0,98 Äquivalenten Wasserstoff-Ionen pro Mol Einwaage.

Beim Versuch der Destillation an der Wasserstrahlpumpe trat bei 140° Badtemperatur unter heftigem Aufschäumen und Verbreitung eines Mercaptan-Geruches spontane Zersetzung zu einer glasig erstarrenden Masse ein, nachdem bereits bei niedrigeren Temperaturen gelegentlich geringe Gasentwicklung beobachtet worden war; ein Destillat ging nicht über. Eine mit flüssiger Luft gekühlte nachgeschaltete Kühlfalle enthielt eine feste weiße Substanz von dem gleichen unangenehmen Geruch, die sich bei Raumtemperatur rasch verflüchtigte, ohne vorher zu schmelzen.

Ammonium-O,S-dimethylthiophosphat

In eine über Natriumsulfat getrocknete Lösung von 1,8 g O,S-Dimethylthiophosphorsäure in Dioxan wurde unter Kühlung ein Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Nach wenigen Sekunden begann sich unter starker Wärmeentwicklung ein weißes Salz abzuscheiden, und einige Minuten später war ein steifer Kristallbrei entstanden. Er wurde mit abs. Äther aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Äther gewaschen. Ausb. 2 g (99% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Aceton, dem einige Tropfen Methanol zugesetzt waren, Schmp. 165–167°. Hygroskopische weiße Kristalle, sehr leicht löslich in niederen Alkoholen, nicht oder nur schwer löslich in Dioxan, Aceton Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff.



| | | | | | |
|------|---------|--------|--------|---------|----------|
| ber. | C 15,09 | H 6,33 | N 8,80 | S 20,16 | P 19,46, |
| gef. | 15,22 | 6,57 | 8,77 | 20,02 | 19,30. |

Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat

Eine wäßrig-methanolische Lösung von 8,4 g Trimethylsulfoniumjodid wurde mit überschüssigem Silberoxyd so lange geschüttelt, bis in der Lösung kein Jodid mehr nachweisbar war. Es wurde von Silberoxyd und -jodid abfiltriert, und von der so erhaltenen Lösung von Trimethylsulfoniumhydroxyd wurde $\frac{1}{3}$ abgenommen und mit einer Lösung von O,S-Dimethylthiophosphorsäure in Dioxan neutralisiert. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum hinterblieb eine hochviskose Masse, die beim Trocknen über Phosphor(V)-oxyd bei 65°/11 Torr allmählich kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Aceton 1,9 g. Schmp. und Misch-Schmp.^{1a)} 113–116°.

Trimethylphenylammonium-O,S-dimethylthiophosphat

Analog dem Trimethylsulfoniumhydroxyd wurde aus Trimethylphenylammoniumjodid eine wäßrig-methanolische Lösung von Trimethylphenylammoniumhydroxyd bereitet und mit einer Lösung von O,S-Dimethylthiophosphorsäure in Dioxan neutralisiert. Entfernen der Lösungsmittel und scharfes Trocknen im Vakuum über Phosphor(V)-oxyd ergab ein kristallines Produkt, das aus Aceton-Isopropanol umkristallisiert wurde. Schmp. und Misch-Schmp.¹⁾ 121–124°.

Methylierung von O,S-Dimethylthiophosphorsäure mit Diazomethan

Eine Lösung von 8,5 g der Säure in Dioxan wurde unter Kühlung portionsweise mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt, bis die Gelbfärbung bestehen blieb. Aus der schwach getrübbten Lösung wurden nach Filtrieren die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand ging bei 96–99°/11 Torr über. Ausb. 6,5 g (70% d. Th.).

Darstellung von Methyljodid

In einer Destillationsapparatur mit Widmer-Kolonnen wurden 15 g Natriumjodid und 15,6 g Trimethylthionophosphat in 70 cm³ Aceton 7 Stunden auf 60° erwärmt. Das abdestillierende Methyljodid wurde in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und von übergegangenem Aceton durch zweimaliges Auswaschen mit Eiswasser befreit. Nach Trocknen über Natriumsulfat Sdp.₇₆₀ 42–43°. Ausb. 10,2 g (71% d. Th.).

Aus dem zurückbleibenden Kolbeninhalt wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand im Soxhlet mit Aceton extrahiert, bis kein Jodid mehr nachweisbar war. Ausb. an Natrium-O,S-dimethylthiophosphat nach Trocknen 14,8 g (90% d. Th.).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1958.