

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate. IV¹⁾

O,O-Dimethylthiophosphate

Von GÜNTER HILGETAG und HERBERT TEICHMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Einige Salze der O,O-Dimethylthiophosphorsäure mit komplexen Onium-Kationen werden dargestellt. Ihre Bildungsweise und ihr Verhalten geben Aufschluß über den Mechanismus der Bildung von O,S-Dimethylthiophosphaten aus Trimethylthionophosphat. Die Bildungsweise und Struktur des Silber-O,O-dimethylthiophosphats werden diskutiert.

Die in unserer II. Mitteilung²⁾ beschriebenen Methylierungen mit Trimethylthiono- und -thiolphosphat führten in jedem Falle ausschließlich zu O,S-Dimethylthiophosphaten. Zur Prüfung des dort diskutierten Mechanismus für die Bildung der O,S-Dimethylthiophosphate aus dem Thionoester waren für uns die entsprechenden O,O-Dimethylthiophosphate von Interesse.

Im Gegensatz zu den bisher noch nicht beschriebenen³⁾ O,S-Dimethylthiophosphaten sind das Silber- und Natriumsalz der O,O-Dimethylthiophosphorsäure bereits seit PISTSCHIMUKA⁴⁾ bekannt, der sie aus Trimethylthionophosphat und Silbernitrat bzw. Natriummethylat erhielt. Inzwischen wurde von Foss⁵⁾ das Kaliumsalz aus Kaliumdimethylphosphit und von KABATSCHNIK⁶⁾ das Aniliniumsalz aus der freien Säure dargestellt.

Zu den gewünschten Salzen der O,O-Dimethylthiophosphorsäure mit komplexen Onium-Kationen versuchten wir durch Neutralisation der Säure mit den betreffenden Hydroxyden zu gelangen. Die O,O-Dimethylthiophosphorsäure erhielten wir aus dem Natriumsalz durch

¹⁾ III. Mitt.: G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 97 (1959).

²⁾ G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 90 (1959).

³⁾ Über eine vermeintliche Ausnahme vgl. ¹⁾.

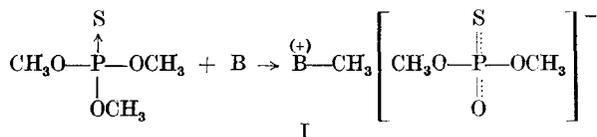
⁴⁾ P. PISTSCHIMUKA, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3854 (1908); P. PISTSCHIMUKA, J. prakt. Chem. [2] 84, 746 (1911); P. PISTSCHIMUKA, J. Russ. phys. chem. Ges. 44, 1460 (1912).

⁵⁾ O. FOSS, Acta chem. scand. 1, 8 (1947).

⁶⁾ M. I. KABATSCHNIK u. J. I. GOLUBEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 105, 1258 (1955).

Wofatierung als gelbliche, unangenehm riechende Verbindung, die in wasserfreiem Zustand offenbar leicht zersetzlich ist und daher ohne nähere Charakterisierung rasch weiter verarbeitet wurde⁷⁾. Die Neutralisation dieser Säure mit Trimethylsulfoniumhydroxyd ergab einen Sirup, der bei scharfem Trocknen langsam kristallisierte und sich als das gesuchte Trimethylsulfonium-O,O-dimethylthiophosphat erwies. Nach zweimaligem Umkristallisieren war allerdings nur noch etwa die Hälfte des theoretischen Thionogehaltes nachweisbar, und eine Probe, die 2 Tage unter Aceton gestanden hatte, enthielt überhaupt keinen Thionoschwefel mehr. Es gelang schließlich, durch vorsichtiges und rasches Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur ein Produkt mit einem Thionogehalt von 84% d. Th. zu fassen. In analoger Weise wurde das Trimethylphenylammonium-O,O-dimethylthiophosphat erhalten, das allerdings wegen seines extrem hygroskopischen Charakters nicht gereinigt und analytisch gesichert wurde.

Wir hatten bereits berichtet²⁾, daß sich Trimethylthiolphosphat schon bei Raumtemperatur und darunter mit Trimethylamin zum Tetramethylammonium-O,S-dimethylthiophosphat umsetzt. Es wurde nun gefunden, daß der Thionoester ebenfalls bereits in der Kälte mit Trimethylamin reagiert, wenn auch merklich langsamer als der Thioester, was das unterschiedliche Methylierungsvermögen der beiden isomeren Ester schon visuell recht deutlich macht. Beim Arbeiten in der Kälte erhält man aber aus dem Thionoester nicht wie in der Hitze²⁾ das Tetramethylammonium-O,S-dimethylthiophosphat, sondern das isomere O,O-Dimethylthiophosphat. Hier liegt also der Fall vor, daß die zu O,S-Dimethylthiophosphaten führende Reaktion von Trimethylthionophosphat mit einer tertiären Base auf der Stufe der primär entstehenden O,O-Dimethylthiophosphate abgefangen werden kann. Damit ist die bezüglich des Bildungsmechanismus von O,S-Dimethylthiophosphaten aus dem Trimethylthionophosphat von uns bisher nur angenommene Primärreaktion (I) bewiesen.



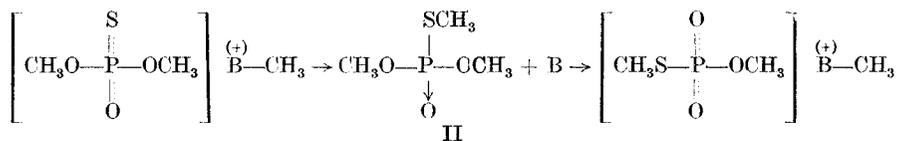
Versuche, auf ähnliche Weise das Trimethylsulfonium-O,O-dimethylthiophosphat abzufangen, waren, wie wir schon berichteten⁸⁾, erfolglos.

⁷⁾ Die unreine Verbindung war bereits von KABATSCHNIK⁶⁾ durch Anlagerung von Schwefel an dimethylphosphorige Säure erhalten worden.

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

Der Thionoester reagierte mit Dimethylsulfid bei Raumtemperatur so langsam, daß erst nach etwa 5 Monaten die ersten Kristalle auftraten; beim Aufarbeiten ließ sich nur das O,S-Dimethylthiophosphat fassen.

Die verschiedene leichte Zugänglichkeit des Tetramethylammonium- und Trimethylsulfoniumsalzes der O,O-Dimethylthiophosphorsäure gibt bereits einen Hinweis auf die Stabilität des O,O-Dimethylthiophosphat-Anions in Abhängigkeit vom Methylierungsvermögen des zugehörigen Onium-Kations. Beim Erwärmen der trockenen Salze wurde gefunden, daß das Trimethylsulfoniumsalz bei 80° nach 20 Minuten seinen Thionoschwefel verloren hat, während das Trimethylphenylammoniumsalz dazu 60 Minuten benötigt*). Beim Tetramethylammoniumsalz sind selbst nach 16 Stunden bei 100° noch erhebliche Mengen Thionoschwefel vorhanden, und das Natriumsalz schließlich zeigt erwartungsgemäß auch nach 24stündigem Erhitzen auf 100° keinerlei Veränderung. Diese Befunde entsprechen den Vorstellungen, die man sich über die Stärke der jeweiligen Kationen als Methylierungsmittel machen darf. Das aus dem Trimethylsulfoniumsalz nach vollständigem Thionoverlust anfallende Produkt bestand zur Hauptsache aus dem isomeren O,S-Dimethylthiophosphat; daneben waren geringe Mengen Dimethylsulfid sowie nicht kristallisierende Anteile entstanden. Damit dürften auch die weiteren Schritte des postulierten Bildungsmechanismus für die O,S-Dimethylthiophosphate als bewiesen anzusehen sein.

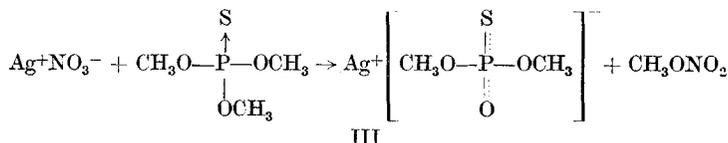


Auch die „anionische“ Entalkylierung des Trimethylthionophosphats, die im Falle des Natriumjodids zur Bildung des Natrium-O,S-dimethylthiophosphats führte¹⁾, sollte es bei Verwendung eines geeigneten Anions gestatten, die Stufe des O,O-Dimethylthiophosphats festzuhalten⁹⁾. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die von PISTSCMIMUKA⁴⁾ beschriebene

*) Anmerkung bei der Korrektur: Das S-Methyl-isothiuronium-O,O-dimethylthiophosphat, das wir inzwischen dargestellt haben, wird bei 80° in 13 Stunden quantitativ in das isomere Salz überführt. Über Einzelheiten berichten wir später.

9) Daß J. LÉCOQ und A. R. TODD (J. chem. Soc. [London] 1954, 1497) aus n-Propyldiphenylthionophosphat mit Lithiumchlorid ein O,O-Diphenylthiophosphat erhielten, erklärt sich einfach dadurch, daß eine mögliche Weiterreaktion nur bis zum S-n-Propyldiphenylthiophosphat verlaufen konnte, das seinerseits nicht mehr alkylierend wirken kann.

Umsetzung des Trimethylthionophosphats mit Silbernitrat, bei der Silber-O,O-dimethylthiophosphat und Methylnitrat gebildet werden.



PISTSCHIMUKA formulierte diese Reaktion über eine Zwischenstufe mit 5bindigem Phosphor und schrieb dem Silbersalz eine S—Ag-Bindung zu, weil er aus ihm mit Methyljodid den Thiolester erhielt. Diese Ansicht ist bisher unwidersprochen geblieben, während die Vorstellungen PISTSCHIMUKAS über eine analoge Struktur der Alkali-O,O-dialkylthiophosphate inzwischen ihre notwendige Korrektur erfahren haben. GORE¹⁰⁾ und später KABATSCHNIK¹¹⁾ fanden nämlich, daß die Alkalisalze der O,O-Dialkylthiophosphorsäuren in festem Zustand in ihren IR-Spektren keine P→O-Bande aufweisen, was der Fall sein müßte, wenn eine S-Metall-Bindung vorläge, wie sie PISTSCHIMUKA angenommen hatte. In Lösung dagegen, also in dissoziiertem Zustande, beobachtete GORE das Auftreten dieser Bande bei etwa 1290 cm⁻¹, woraus er ebenso wie KABATSCHNIK schloß, daß in den Alkalisalzen im festen Zustand das Metall an den Sauerstoff gebunden ist. Wir fanden nun, daß im IR-Spektrum des festen Silber-O,O-dimethylthiophosphats¹²⁾ die P→O-Frequenz bei 1290 cm⁻¹ ebenfalls fehlt, während im Gebiet um 750 cm⁻¹ Banden auftreten, die den wenig charakteristischen¹⁰⁾ P→S-Schwingungen zugeordnet werden könnten. Ohne auf eine nähere Ausdeutung im Sinne von GORE und KABATSCHNIK eingehen zu wollen¹³⁾, möchten wir aus den IR-Befunden lediglich die Aussage ableiten, daß nunmehr

¹⁰⁾ R. C. GORE, Discuss. Faraday Soc. 1950, 138.

¹¹⁾ M. I. KABATSCHNIK, T. A. MASTRUKOWA, N. P. RODIONOWA u. M. POPOW, J. allg. Chem. (russ.) 26, 120 (1956).

¹²⁾ Herrn Prof. Dr. K. JUNKMANN u. Herrn Dr. W. NEUDERT von der Schering AG., Berlin, sind wir für ihr freundliches Entgegenkommen bei der Aufnahme der IR-Spektren zu Dank verpflichtet.

¹³⁾ Herr Prof. Dr. A. SIMON, Dresden, hat uns dankenswerterweise auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, daß die im Spektrum des Silbersalzes auftretende Frequenz von 1190 cm⁻¹, die gewöhnlich der POCH₃-Gruppe zugeordnet wird¹⁴⁾¹⁵⁾, die verschobene P→O-Bande sein könnte. Sollte dies zutreffen, so wäre auch das Material von GORE entsprechend zu diskutieren; Frequenzen in diesem Gebiet sind vorhanden. An dem grundsätzlich gleichen Charakter der Spektren von Alkali- und Silbersalzen würde dies nichts ändern.

¹⁴⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum u. chem. Konstitution, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 240.

¹⁵⁾ D. E. C. CORBRIDGE, J. appl. Chem. 6, 456 (1956).

kein Anlaß mehr vorhanden ist, die Struktur des Silbersalzes als verschieden von der der Alkalisalze anzunehmen. Von letzteren aber haben MASTIN, NORMAN und WEILMUNSTER¹⁶⁾ und später auch TODD¹⁷⁾ und KABATSCHNIK¹⁸⁾ eindeutig bewiesen, daß es für ein O,O-Dialkylthiophosphat-Anion nur ein Resonanzhybrid geben kann, wie es ja auch allein vernünftig erscheint, und daß es müßig ist, die Frage nach dem Sitz der Ladung am Sauerstoff oder am Schwefel zu stellen.

Auf das Vorliegen des gleichen Bauprinzips in den Alkali- und Silbersalzen deutet übrigens schon der gleiche auffällige äußere Habitus hin; denn sowohl das Silber- als auch das Kalium- und das Natriumsalz kristallisieren in charakteristischen langen, seidigen, wattebuschartig verfilzten Nadeln.

Nachdem nun die auf der Annahme einer S—Ag-Bindung im Silbersalz fußende Formulierung PISTSCHIMUKAS nicht mehr als begründet angesehen werden kann, darf man wohl die Reaktion des Thionoesters mit Silbernitrat in der gleichen Weise wie die Reaktion mit Natriumjodid¹⁾ diskutieren, mit dem Unterschied, daß die Bildung des Silbersalzes auf der Stufe des O,O-Dimethylthiophosphat-Anions stehenbleibt, weil das entstehende Methylnitrat kein hinreichend starkes Methylierungsmittel ist. Wir haben uns davon überzeugt, daß Methylnitrat, wie ja auch zu erwarten ist, keine Reaktion mit dem Silber-O,O-dimethylthiophosphat gibt, während Methyljodid bekanntlich⁴⁾ das gleiche Silbersalz glatt und in guter Ausbeute in den Thiolester überführt.

Zusammenfassend können wir über die Methylierungsreaktionen des Trimethylthionophosphats die folgende allgemeine Aussage machen: Die Ablösung eines Methylrestes aus dem Thionoester mit einem nucleophilen Reagens führt zu O,S-Dimethylthiophosphaten, wenn dabei eine Verbindung gebildet wird, die sich selbst als Methylierungsmittel betätigen kann; ist letzteres nicht der Fall, werden O,O-Dimethylthiophosphate erhalten. Zur Realisierung dieser zweiten Möglichkeit sind uns bis jetzt 3 geeignete Wege bekannt: Die Reaktionen mit Trimethylamin in der Kälte, mit Silbernitrat und mit Natriummethylat, wobei einschränkend betont werden muß, daß die Einwirkung von Alkoholat-Anionen auf ein Thionophosphat nicht ausschließlich eine Entalkylierung, sondern offenbar auch eine Umesterung¹⁾ zur Folge hat.

¹⁶⁾ T. W. MASTIN, G. R. NORMAN u. E. A. WEILMUNSTER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1662 (1945).

¹⁷⁾ J. LECOQ u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1954**, 2381.

¹⁸⁾ M. I. KABATSCHNIK u. T. A. MASTRUKOWA, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1924 (1955).

Beschreibung der Versuche**Natrium-O,O-dimethylthiophosphat**

78 g Trimethylthionophosphat wurden mit einer methanolischen Lösung von Natriummethylat aus 11,5 g Natrium 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die beim Abdestillieren der Hauptmenge des Methanols eingetretene Abscheidung des Natriumsalzes wurde durch Ätherzugabe vervollständigt. Das Produkt wurde scharf abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphor(V)-oxyd getrocknet. Ausbeute 78 g (93% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Aceton-Methanol weiße, wattige, mäßig hygroskopische Nadeln, die bis 350° keinen Schmp. zeigten.



ber. Ges.-S	19,54	Thiono-S	19,54	P	18,86,
gef.	19,76		19,30		18,73.

Eine Probe des Natriumsalzes wurde in einer zugeschmolzenen Ampulle 24 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und anschließend auf den Gehalt an Thionoschwefel untersucht.

Ber. Ges.-S	19,54	Thiono-S	19,54,
gef.	19,90		20,38.

O,O-Dimethylthiophosphorsäure

17 g Natrium-O,O-dimethylthiophosphat wurden in 50 cm³ destilliertem Wasser gelöst und über eine Säule mit Wofatit KPS 200 geschickt. Nach Eluieren und Entfernen des Wassers im Vakuum bei 40° wurden 13 g einer gelblichen, leicht beweglichen, außerordentlich unangenehm riechenden Flüssigkeit erhalten. Die offenbar wenig beständige Säure wurde nicht näher charakterisiert, sondern sofort weiterverarbeitet.

Trimethylsulfonium-O,O-dimethylthiophosphat

Eine methanolische Lösung von 3,3 g O,O-Dimethylthiophosphorsäure wurde mit einer Lösung von Trimethylsulfoniumhydroxyd in Methanol-Wasser neutralisiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 35° hinterblieb ein Sirup, der nach kurzem Trocknen über Phosphor(V)-oxyd bei 65°/11 Torr kristallisierte. Umkristallisation aus Aceton, dem wenige Tropfen Isopropanol zugesetzt waren, ergab 1,35 g (26,7% d. Th.).



ber. C	27,51	H	6,93	Thiono-S	14,69,
gef.	27,69		6,78		7,09.

In einem neuen, gleichgroßen Ansatz wurde die Neutralisation unter Kühlung vorgenommen, um die Neutralisationswärme abzufangen. Die Trocknung der nach Entfernen des Lösungsmittels anfallenden Masse erfolgte bei Raumtemperatur/1 Torr über Phosphor(V)-oxyd. Im Verlaufe eines Tages trat Kristallisation ein. Rohausbeute 5 g (etwa 99% d. Th.). Das Rohprodukt wurde in der Kälte in Aceton gelöst und mit abs. Äther ausgefällt, wobei zunächst ein Öl ausfiel, das beim Anreiben bald kristallisierte. Ausbeute 4,8 g (86% d. Th.). Schmp. 40–52°. Weißes, kristallines, sehr hygroskopisches Pulver.

Ber. C	27,51	H	6,93	P	14,19	Ges.-S	29,38	Thiono-S	14,69,
gef.	26,69		6,36		13,98		28,50		12,35.

Auf eine weitere Reinigung wurde in Anbetracht der thermischen Labilität des Thionoschwefels verzichtet.

6 Proben von jeweils einigen 100 mg des Salzes wurden in kleine Ampullen eingeschmolzen und in einem Bad von 80° verschieden lange Zeiten erwärmt. Die kürzeste zum vollständigen Verschwinden des Thionoschwefels erforderliche Zeit betrug dabei 20 Minuten. Beim Öffnen der Ampullen war ein schwacher Dimethylsulfid-Geruch wahrnehmbar.

Die thionofreien Proben wurden vereinigt und mehrmals aus Aceton-Isopropanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit Trimethylsulfonium-O,S-dimethylthiophosphat 112–117°.

Trimethylphenylammonium-O,O-dimethylthiophosphat

3 g O,O-Dimethylthiophosphorsäure, gelöst in Methanol, wurden mit einer wäßrig-methanolischen Lösung von Trimethylphenylammoniumhydroxyd unter Kühlung neutralisiert. Bei vorsichtiger Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb eine zähflüssige Masse, die erst nach einigen Tagen über Phosphor(V)-oxyd bei Raumtemperatur/1 Torr kristallisierte. Beim Versuch, eine Probe der Substanz durch Umfällen aus Aceton mit Äther zu reinigen, wurde nur ein Öl zurückerhalten, das nicht wieder zur Kristallisation gebracht werden konnte. Wegen des extrem hygroskopischen Charakters der Verbindung wurden keine Analysen ausgeführt; Thionoschwefel und Trimethylphenylammonium-Ionen wurden in reichlichen Mengen nachgewiesen. Nach 60 Minuten Erhitzen des nicht völlig trockenen, in einer Ampulle eingeschmolzenen Salzes auf 80° war kein Thionoschwefel mehr nachweisbar; die gleiche Probe war nach 45 Minuten noch positiv ausgefallen.

Tetramethylammonium-O,O-dimethylthiophosphat

10 g Trimethylthionophosphat wurden mit einem Überschuß an gekühlter, ätherischer Trimethylamin-Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit trat eine Trübung auf, und schließlich setzte sich langsam ein weißer Niederschlag ab. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 65°/12 Torr getrocknet. Ausb. 6,5 g (47% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Aceton feine weiße, hygroskopische Nadeln, Schmp. 94–98°.



ber. C	33,48	H	8,42	N	6,51	Thiono-S	14,90	P	14,39,
gef.	33,56		8,16		6,15		15,47		14,16.

Die Substanz enthielt auch nach 15stündigem Erhitzen auf 100° noch große Mengen Thionoschwefel.

Silber-O,O-dimethylthiophosphat

In einem 300-cm³-ERLENMEYER-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 15,6 g Trimethylthionophosphat und 17 g Silbernitrat in Methanol unter Zusatz von wenig Wasser gelöst und unter Abdunkelung im Thermostaten auf 50° erwärmt. Nach 14 Stunden wurde der fast rein weiße Kristallbrei abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen, zur Reinigung in heißem Wasser gelöst und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Aus der erkalteten Lösung schieden sich 20 g (80,4% d. Th.) Silber-O,O-dimethylthiophosphat in Form weißer, watteartig verfilzter, dem Natriumsalz außerordentlich ähnlich sehender Nadeln aus. Schmp. nach Trocknen 144° (Zers.; Lit.¹⁹⁾: 144°).

Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser war eine (stets zu beobachtende) geringe Zersetzung unter Schwarzfärbung eingetreten. 1,4 g Silbersulfid wurden auf dem Filter gesammelt. Gelbes Silbermethylmercaptid wurde nicht beobachtet.

¹⁹⁾ W. G. EMMETT u. H. O. JONES, J. chem. Soc. (London) **99**, 713 (1911).

Versuchte Umsetzung des Silbersalzes mit Methylnitrat

11,3 g Silber-O,O-dimethylthiophosphat und 3,6 g Methylnitrat wurden in 150 cm³ Methanol unter Rückflußkühlung auf 60° erhitzt. Nach 18stündigem Erwärmen wurde das Silbersalz nahezu unverändert zurückerhalten, lediglich eine geringe Schwärzung war eingetreten. Silbermethylmercaptid wurde nicht beobachtet. Das Filtrat des Silbersalzes ging rückstandslos bei etwa 65° über.

IR-Spektroskopie des Silbersalzes

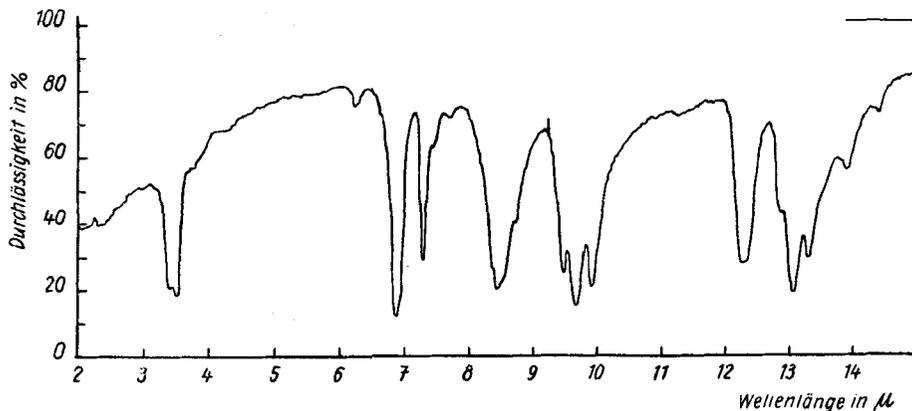


Abb. 1. IR-Spektrum des Silber-O,O-dimethylthiophosphats in Nujol

Das IR-Spektrum des Silber-O,O-dimethylthiophosphats wurde mit einem PERKIN-ELMER-Doppelstrahlgerät, Modell 21, aufgenommen. Es wurde in Kaliumbromid sowie in Nujol gemessen. Von den beobachteten Intensitäten entspricht die Frequenz von 1190 cm⁻¹ der der POCH₃-Gruppen¹⁴⁾¹⁵⁾; die Bande bei 770 cm⁻¹ gehört möglicherweise der schwer nachweisbaren P→S-Bindung. Eine der P→O-Bindung zugehörige Frequenz im Gebiet von 1250–1300 cm⁻¹ ist nicht nachweisbar.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1958.