

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate. V<sup>1)</sup>

## Notiz über eine einfache Synthese des Trimethylthiolphosphats

VON GÜNTER HILGETAG UND HERBERT TEICHMANN

### Inhaltsübersicht

Methylierung einer aus  $\text{PSCl}_3$  und methanolischer Kalilauge erhaltenen Lösung von Kalium-O,O-dimethylthiophosphat mit Dimethylsulfat gibt Trimethylthiolphosphat.

Trimethylthiolphosphat wurde erstmals von PISTSCHIMUKA<sup>2)</sup> aus Silber-O,O-dimethylthiophosphat und Methyljodid dargestellt. SCHRADER<sup>3)</sup> zeigte, daß auch Alkalisalze von O,O-Dialkylthiophosphorsäuren mit Alkylhalogeniden ausschließlich Thioester bilden. Wir haben gefunden, daß sich die Alkalisalze der O,O-Dimethylthiophosphorsäure mit Dimethylsulfat in methanolischer Lösung glatt und in guter Ausbeute zum Trimethylthiolphosphat methylieren lassen. Die Alkali-O,O-dimethylthiophosphate, die durch Umsetzung des Trimethylthionophosphats mit Natriummethylat<sup>2)</sup> oder – wie wir fanden – auch mit methanolischer Kalilauge zugänglich sind, brauchen dabei nicht erst isoliert zu werden.

Trimethylthionophosphat stellt man gewöhnlich aus Phosphorthiochlorid mit 3 Molen Methylat dar. Arbeitet man dagegen mit 4 Molen Methylat oder der entsprechenden Menge methanolischer Kalilauge, so erhält man unmittelbar eine Lösung des O,O-Dimethylthiophosphats, die sich nach Absaugen vom Alkalichlorid direkt mit Dimethylsulfat zum Trimethylthiolphosphat methylieren läßt. Dies scheint uns der einfachste und rationellste Weg zum Trimethylthiolphosphat zu sein.

### Beschreibung der Versuche

#### Trimethylthiolphosphat

a) Eine Lösung von 37 g Natrium-O,O-dimethylthiophosphat in 100 cm<sup>3</sup> Methanol wurde unter Rühren tropfenweise mit 28,5 g Dimethylsulfat versetzt und anschließend

<sup>1)</sup> IV. Mitt.: G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. (4) 8, 104 (1959).

<sup>2)</sup> P. PISTSCHIMUKA, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3854 (1908).

<sup>3)</sup> G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, II. Aufl. 1952, S. 76.

2 Stunden unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisierte ein Teil des Natriummethylsulfates aus, der Rest wurde durch Ätherzugabe abgeschieden. Das Filtrat ging nach Entfernung der Lösungsmittel bei 95–100°/11 Torr über und wurde anschließend über eine WIDMER-Kolonnen fraktioniert. Sdp<sub>0,16</sub> 42° [Lit.<sup>4</sup>]; Sdp<sub>20</sub> 107°. Ausb. 30 g (85% d. Th.).

$n_D^{20}$  1,4651 [Lit.<sup>5</sup>];  $n_D^{10}$  1,46864].

$d_4^{23}$  1,2434 [Lit.<sup>5</sup>];  $d^{10}$  1,2565].

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>SP (156,1) ber. S 20,54 P 19,84,  
gef. 20,26 19,67.

b) 156 g Trimethylthionophosphat wurden mit einer Lösung von 23 g Natrium in überschüssigem Methanol 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Abkühlen mit 126 g Dimethylsulfat versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter a). Ausb. 119,4 g (76,6% d. Th.).

c) 78 g Trimethylthionophosphat wurden mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in Methanol unter Rühren 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde mit 63 g Dimethylsulfat versetzt und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Ausb. 53 g (68% d. Th.).

d) Eine methanolische Lösung von 250 g Kaliumhydroxyd wurde unter kräftigem Rühren und guter Eis-Kochsalz-Kühlung tropfenweise mit 169 g Phosphorthiochlorid versetzt und dann 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte und vom abgeschiedenen Kochsalz befreite Lösung wurde mit 126 g Dimethylsulfat wie beschrieben behandelt. Ausb. 99 g (63,5% d. Th.).

<sup>4</sup>) P. PISTSCHIMUKA, J. prakt. Chem. (2) **84**, 746 (1911).

<sup>5</sup>) W. G. EMMETT u. H. O. JONES, J. chem. Soc. (London) **99**, 713 (1911).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1958.