

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate. IX¹⁾

Über das thermische Verhalten von Thiophosphorsäure-0-methylester-dichlorid und -0,0-dimethylester-monochlorid

VON GÜNTER HILGETAG, GERHARD LEHMANN UND WALTER FELDHEIM

Mit 2 Abbildungen

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Beim Erhitzen von Thiophosphorsäure-0-methylesterdichlorid erhält man in guten Ausbeuten das S-Methylesterdichlorid; die entsprechende Isomerisierung des 0,0-Dimethylester-monochlorids ist von einer unter Methylchloridabspaltung verlaufenden Kondensationsreaktion begleitet.

Thiophosphorsäure-0-methylester-dichlorid (I) ist thermisch wenig stabil und erleidet beim Erhitzen einen Thionoschwefelverlust. Bei einer Reaktionstemperatur von 100° sind nach 2 Stdn. rund 15 %, nach insgesamt 5 Stdn. fast 90% des Thionoschwefels umgesetzt; die letzten Anteile nehmen nur sehr langsam ab (Abb. 1). Bei der destillativen Aufarbeitung von Ansätzen, die 5 Stdn. auf 100° erhitzt waren, isolierten wir mit 75–80% Ausbeute das isomere S-Methylesterdichlorid (II). Im gleichen Bereich lagen die Ausbeuten nach 2,5stündigem Erhitzen auf 110° oder 6stündigem Erhitzen auf 96°.

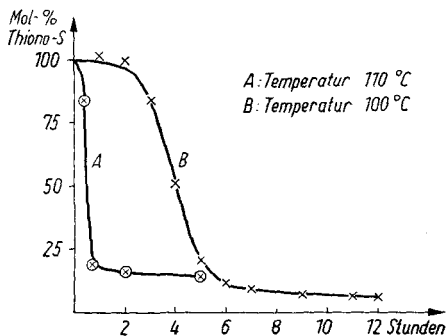
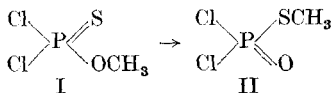


Abb. 1. Abnahme des Thionoschwefels beim Erhitzen von Thiophosphorsäure-0-methylester-dichlorid

Die chemischen Vorgänge bei einer thermischen Behandlung von I sind zunächst im wesentlichen auf eine einfache Isomerisierung beschränkt:



¹⁾ VIII. Mitt.: G. HILGETAG u. G. LEHMANN, J. prakt. Chem. [4] 9, 3 (1959).

Neben- oder Folgereaktionen treten in nennenswertem Maße erst bei längeren Erhitzungszeiten oder höheren Temperaturen auf.

Hierbei handelt es sich um Kondensationsreaktionen, bei denen Methylchlorid abgespalten wird. So isolierten wir aus Ansätzen, die bis zum vollständigen Verlust des Thionoschwefels erhitzt waren (30 Stunden; 100°), nur noch 67% Thiolesterdichlorid (II). 30% des eingesetzten Phosphors verblieben in Form nicht näher untersuchter kondensierter Phosphate im Destillationsrückstand; die abgespaltene Methylchloridmenge betrug 26%.

Bei höheren Temperaturen (135–160°) erfolgt die Methylchloridabspaltung zuweilen schlagartig und unter lebhaftem Aufschäumen. Das glasige Reaktionsprodukt enthält dann praktisch kein Thiolesterdichlorid (II) mehr und besteht fast ausschließlich aus Kondensationsprodukten.

Unter den eingangs erwähnten Bedingungen (5tündiges Erhitzen auf 100°) sind diese Sekundärreaktionen jedoch von untergeordneter Bedeutung, und die thermische Isomerisierung des 0-Methylesterdichlorides ist die präparativ einfachste Methode zur Darstellung des S-Methylesterdichlorids. Durch Weiterveresterung mit Alkoholen oder Phenolen erhält man daraus leicht tertiäre Thiophosphate mit einer SCH_3 -Gruppe wie im Versuchsteil am Beispiel des 0,0-S-Trimethylthiophosphats und des S-Methyl-0,0-di-(4-nitrophenyl)-thiophosphats gezeigt ist. Letzteren Ester erhielten wir in nahezu quantitativer Ausbeute auch durch thermische Isomerisierung des 0-Methyl-0,0-di-(4-nitrophenyl)-esters.

Anders als das Monoesterdichlorid (I) verhält sich das Thiophosphorsäure-0,0-dimethylester-monochlorid (III) beim Erhitzen. Die Abnahme des Thionoschwefels erfolgt hier in nahezu linearer Abhängigkeit von der Zeit, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geringer als beim

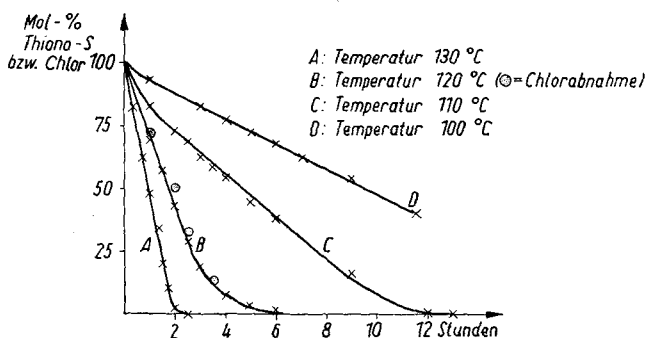


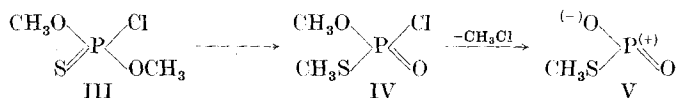
Abb. 2. Abnahme des Thionoschwefels beim Erhitzen von Thiophosphorsäure-0,0-dimethylester-monochlorid

Monoesterdichlorid (Abb. 2). Überraschend ist zunächst aber, daß das Reaktionsprodukt gleichzeitig mit der Abnahme des Thionoschwefels auch seinen Chlorgehalt verliert. In dem Maße, wie der Thionoschwefel-

gehalt sinkt, wird Methylchlorid abgespalten. Ansätze, die bis zum vollständigen Verlust des Thionoschwefels auf 100 oder 120° erhitzt worden waren, enthielten praktisch keine destillierbaren Produkte mehr und bestanden aus einem ätherunlöslichen zähen Harz der angenäherten Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{O}_2\text{PS}$. Nach den Untersuchungen von CRAMER²⁾ über die Konstitution sogenannter Metaphosphorsäureester liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei ebenfalls um ein Trimetaphosphat handelt.

Nach den geschilderten Befunden entspricht das thermische Verhalten des Thionophosphorsäure-methylesterdichlorids und des -dimethylestermonochlorids unserer schon früher vertretenen Auffassung, daß nur solche Thionophosphate sich in befriedigender Weise in ihre Thiolisomeren umlagern lassen, bei denen nach der als innere Alkylierung aufzufassenden Isomerisierung weitere Alkylierungsreaktionen nicht mehr oder nur wesentlich schwieriger ablaufen können. So konnten alle bisher untersuchten Methylaryl-thionophosphate relativ glatt zu den S-Methylisomeren umgelagert werden, während die bisher von uns untersuchten Dimethylaryl-thionophosphate komplexe Reaktionsgemische lieferten, weil die in den sicher primär entstehenden 0,S-Dimethyl-Isomeren noch vorhandene OCH_3 -Gruppe weiter alkylierend wirken kann³⁾.

Auch für den Fall des 0,0-Dimethylester-monochlorids (III) wird man zunächst eine Isomerisierung annehmen können (III \rightarrow IV).



Das gebildete Thiolesterchlorid (IV), das in Analogie zu anderen thiono-thiol-isomeren Thiophosphaten⁴⁾⁵⁾ ein noch stärkeres Alkylierungsmittel darstellen müßte als die Thionoverbindung (III) und für das – wahrscheinlich infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit – noch keine befriedigende Darstellungsweise bekannt ist, bewirkt unter den Entstehungsbedingungen sofort weitere Alkylierungsreaktionen. Während wir aber bei den 0,S-Dimethyl-0-aryl-thiophosphaten eine Alkylierung des Thiolschwefels oder des Phosphorylsauerstoffs als Sekundärreaktion diskutieren, wird im Falle des 0,S-Dimethylthiophosphorsäurechlorids (IV) fast ausschließlich ein Chlorid-Anion alkyliert. Hierbei entsteht neben Methylchlorid ein Metaphosphatbaustein (V), der sofort polymerisiert.

²⁾ F. CRAMER u. H. HETTLER, Chem. Ber. **91**, 1181 (1958).

³⁾ G. HILGETAG, G. SCHRAMM u. H. TEICHMANN, Angew. Chem. **69**, 205 (1957).

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

⁵⁾ G. HILGETAG, Angew. Chem. **71**, 137 (1959).

CLARK und TODD⁶⁾ diskutieren für die Kondensation des Dibenzylchlorphosphats eine ähnliche „anionische Entalkylierung“.

Eine Bildung von Dimethylsulfid, die bei einer Methylierung des Thioischwefels zu erwarten wäre, haben wir — mehr als spurenweise — nicht beobachtet.

Beschreibung der Versuche

1. Thermische Umlagerungen

Bei der Durchführung der kinetischen Untersuchungen bedienten wir uns der früher beschriebenen Apparatur⁴⁾. Die Substanz wurde erst in den Reaktionskolben eingebracht, wenn das Heizbad die vorgesehene Temperatur erreicht hatte. Die angegebenen Reaktionszeiten rechnen von diesem Zeitpunkt ab. In gewissen Zeitabständen wurden zur Bestimmung des Thionoschwefel- und Chlorgehaltes Proben entnommen. Die analytischen Ergebnisse sind in Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Im Falle der Umlagerung des Methylesterdichlorids (I) verlief die Reaktion in der Phase der schnellen Thionoschwefelabnahme deutlich exotherm, so daß die Reaktionstemperatur um 1 bis 3° über der angegebenen Badtemperatur lag.

a) Darstellung von Thiophosphorsäure-S-methylester-dichlorid

33 g (0,2 Mol) Thiophosphorsäure-0-methylesterdichlorid wurden 5 Stunden auf 100° (Badtemperatur) erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt im Wasserstrahlvakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf erhielt man bei 74,5 bis 75,5°/10 Torr das Thiolesterdichlorid (II) als Hauptprodukt; n_D^{20} 1,5294. Ausbeute: 26,1 g (79% d. Th.).

$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{OPS}$ (165,0) ber.: C 7,28; H 1,83; Cl 42,98; S 19,43; Thiono-S 0;
gef.: C 7,21; H 2,19; Cl 43,03; S 19,76; 0.

Als Destillationsrückstand verblieben 4,9 g (15% d. Th.) eines zähen, schwach gelben Harzes.

b) Thermische Behandlung von Thiophosphorsäure-0,0-dimethylestermonochlorid

32,1 g (0,2 Mol) Thiophosphorsäure-0,0-dimethylesterchlorid⁷⁾ wurden in der genannten Apparatur auf $130 \pm 1^\circ$ erhitzt. Die anfangs nur mäßige Gasentwicklung wurde nach etwa 55 Minuten sehr lebhaft, erreichte nach 115 Minuten ein Maximum und hörte dann sehr schnell ganz auf. Das Reaktionsprodukt wurde dabei zunehmend zäher. Nach 2½ Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Aus dem resultierenden, widerlich riechenden, klaren Harz konnten durch Destillation im Wasserstrahlvakuum (Heizbadtemperatur 130°) außer etwas Methylchlorid keine flüchtigen Anteile abdestilliert werden. Das Produkt war unlöslich in Äther und hydrolysierte mit Wasser.

$\text{CH}_3\text{O}_2\text{PS}$ (110,1) ber.: C 9,21; H 2,73; Cl 0; S 29,0; Thiono-S 0;
gef.: C 9,47; H 3,17; Cl 0,3; S 29,1; 0.

Das abgespaltene Gas (etwa 9,5 g) hatte sich in der Kühlfalle kondensiert und wurde durch Schmelzpunkt (– 88 bis – 90°) und Siedepunkt (– 22 bis – 24°) als Methylchlorid

⁶⁾ V. M. CLARK u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) 1950, 2023.

⁷⁾ Dargestellt durch Chlorieren von 0,0-Dimethyl-dithiophosphorsäure.

identifiziert. Schwerer flüchtige Anteile (z. B. Dimethylsulfid) waren nur spurenweise darin enthalten.

2. 0,0,S-Trimethylthiophosphat

16 g (0,1 Mol) Thiophosphorsäure-S-methylesterdichlorid wurden in 50 ml Methanol gelöst und auf 0° gekühlt. Unter Einhaltung dieser Temperatur tropfte man dazu unter Rühren eine Lösung von 4,6 g Natrium in 120 ml Methanol. Nach 2stündigem Rühren, währenddessen man die Temperatur auf 20° ansteigen ließ, wurde das abgeschiedene Kochsalz durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und die gesamte Lösung mehrfach ausgeäthert. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel destillierte der Ester bei 98–101°/11 Torr; n_D^{20} 1,4654 (Lit. ⁸⁾): Kp. 95–100°/11 Torr, n_D^{20} 1,4651).

Ausbeute: 10,9 g (70% d. Th.).

3. S-Methyl-0,0-di-(4-nitrophenyl)-thiophosphat

32,2 g (0,2 Mol) trockenes Natriumnitrophenolat wurden in 100 ml Aceton verrührt und tropfenweise mit 16,5 g (0,1 Mol) Thiophosphorsäure-S-methylesterdichlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei auf 50°. Bei dieser Temperatur wurde weiter gerührt, bis die rote Farbe des Phenolats verschwunden war. Dann wurde das Kochsalz abgesaugt und das Aceton im Vakuum entfernt. Der Rückstand kristallisierte aus Methanol. Schmp. 108–109°, Ausbeute: 27 g (73% d. Th.).

$C_{13}H_{11}N_2O_7PS$ (370,3) ber.: NO₂ 24,9; P 8,36; S 8,66; Thiono-S 0;
gef.: NO₂ 25,1; P 8,10; S 8,67; 0.

Den gleichen Ester erhielten wir auch durch 2stündiges Erhitzen von 5 g 0-Methyl-0,0-di-(4-nitrophenyl)-thiophosphat (Schmp. 97°) auf 150° und Umkristallisation des Umlagerungsproduktes aus Methanol.

Ausbeute: 4,6 g (92% d. Th.).

⁸⁾ G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4], 8, 121 (1959).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1960.