

Über den Mechanismus der Isomerisierung von Thionophosphaten

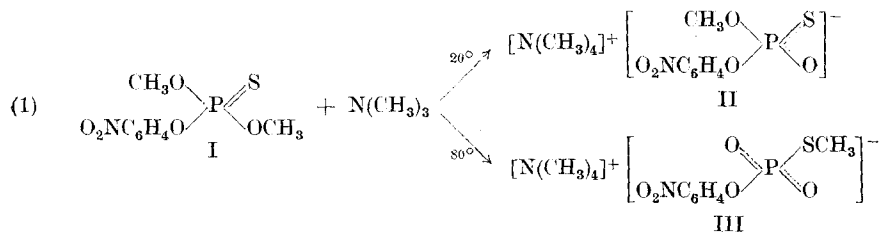
GÜNTER HILGETAG und GERHARD LEHMANN

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

Inhaltsübersicht

Es werden Kettenreaktionen zwischen tertiären Thiono- bzw. Thiolphosphaten einerseits und entsprechenden Thionophosphat-Anionen andererseits besprochen, die eine Beschleunigung des Thionoschwefel-Umsatzes bei der thermischen Isomerisierung der Thionoverbindungen bewirken.

Dimethyl-(4-nitrophenyl)-thionophosphat („Methyl-E 605“) (I) wird durch Trimethylamin bereits bei Raumtemperatur leicht alkylierend gespalten und in das Tetramethylammoniumsalz der *O*-Methyl-*O*-(4-nitrophenyl)-thiophosphorsäure (II) überführt; arbeitet man jedoch bei höherer Temperatur (z. B. 10 Stdn./80°), so entsteht das isomere Tetramethylammonium-*S*-methyl-*O*-(4-nitrophenyl)-thiophosphat (III). Analog konstituierte Ester, z. B. Dimethyl-phenyl-thionophosphat, verhalten sich ganz entsprechend²⁾.



Die Bildung von Salzen mit Thiolstruktur im Anion (z. B. III) ist insofern bemerkenswert, als sowohl die eingesetzten Ester als auch die als Primärprodukte anzunehmenden Oniumsalze mit Thionostruktur (z. B.

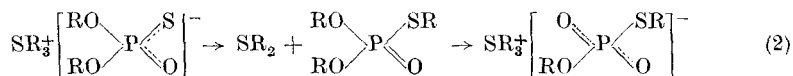
¹⁾ IX. Mitt.: G. HILGETAG, G. LEHMANN u. W. FELDHEIM, J. prakt. Chem. [4] **12**, 1 (1960).

²⁾ G. HILGETAG, G. LEHMANN, A. MARTINI, G. SCHRAMM u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 207 (1959).

II) unter den angewendeten Reaktionsbedingungen für sich allein weitgehend bzw. völlig stabil sind und noch keine Isomerisierung erfahren.

So wird beispielsweise reines Methyl-E 605 bei 10stündigem Erhitzen auf 80° nur zu weniger als 5% isomerisiert, und das Tetramethylammonium-0-methyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat (II) kann ohne merkliche Isomerisierung sogar 20 Stunden in Benzol oder 11 Stunden mit Alkohol zum Rückfluß erhitzt werden²⁾.

Die Isomerisierungsreaktion kann daher nicht mehr in gleicher Weise verstanden werden, wie bei der analogen Umsetzung von Thionophosphorsäureestern mit Dimethylsulfid. Für letztere Reaktion hatten wir zeigen können²⁾³⁾, daß die primär entstehenden Trimethylsulfoniumsalze 0,0-disubstituierter Thiophosphorsäuren thermisch instabil sind, weil das Trimethylsulfonium-Kation leicht das eigene Anion zum Thiolester alkyliert, der dann durch das dabei freigesetzte Dimethylsulfid zum isomeren Salz alkylierend gespalten wird (Gl. 2):



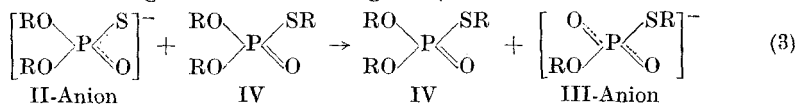
Einen Einblick in den Mechanismus der Bildung der isomeren Tetramethylammoniumsalze erhielten wir durch die Beobachtung, daß nur völlig reines II die oben erwähnte thermische Stabilität zeigt, während weniger reine Präparate, insbesondere Rohprodukte, noch relativ leicht thermisch isomerisiert werden können.

Schließlich fanden wir, daß für die beschleunigte Isomerisierung von rohem II anhaftende Esterspuren verantwortlich sind und daß auch reines II leicht thermisch isomerisiert werden kann, wenn man geringe Mengen Methyl-E 605 (I) oder 0,S-Dimethyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat („Iso-Methyl-E 605“) (IV) zusetzt.

So wird beispielsweise reines II, das beim trockenen Erhitzen auf 120° nach 6 Stdn. noch keinerlei Veränderung zeigt, bei Gegenwart katalytischer Mengen I oder IV schon in der halben Zeit vollständig isomerisiert.

Die katalytische Wirkung des Thiolesters (IV) kann folgendermaßen erklärt werden:

Das Anion des Salzes II wird durch den Thiolester methyliert. Der Thiolester geht dabei in das Anion des isomeren Salzes III über und aus dem Anion des eingesetzten Salzes II entsteht ein neues Molekül Thiolester, das sofort in gleicher Weise reagiert (Gl. 3):



³⁾ G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 104 (1959).

Die hier geschilderten Kettenreaktionen dürften nicht nur bei der Isomerisierung von Dialkyl-aryl-thionophosphaten und Alkyl-aryl-thionophosphat-Anionen von Bedeutung sein. HILGETAG und Mitarbeiter⁵⁾ haben schon früher beobachtet, daß beispielsweise auch die thermische Isomerisierung von Methyl-diphenyl-thionophosphat zum S-Methyl-Isomeren, die bei 175° etwa 18 Stdn. erfordert, bei Gegenwart von nur 0,02 Mol Natrium-0,0-diphenyl-thiophosphat schon in 5 Minuten beendet ist. In diesem Falle kann aber nur die Ionenkettenreaktion (Gl. 4) wirksam sein. Eine Reaktionskette analog Gl. 3 kann zwischen Diaryl-thionophosphat-Anionen und Methyl-diaryl-thiophosphaten nicht auftreten, weil in diesem Falle die Thiolester keine alkylierend wirkende Gruppe im Molekül mehr tragen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsweise

Die Salze wurden in einem durch ein Calciumchloridrohr vor Luftfeuchtigkeit geschützten 50-ml-Kolben im Paraffinbad auf die vorgesehene Temperatur erhitzt. In den angegebenen Zeitabständen wurden Proben zur Thionoschwefelanalyse entnommen.

Bei den Ansätzen mit Katalysatorzusatz wurde zur gleichmäßigen Verteilung des Katalysators das feinstgepulverte Salz im Reaktionskolben mit der Lösung des Katalysators in etwa 10–15 ml Benzol gut verrührt und dann das Benzol bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Während der Reaktion wurde der Kolbeninhalt gelegentlich mit einem Glasstab zerdrückt und umgerührt.

1. Thermische Behandlung von Tetramethylammonium-0-methyl-0-phenylthiophosphat

a) Reines Salz

3 g des Salzes wurden 7 Stunden auf $100 \pm 1^\circ$ erhitzt.

Ausgangsmaterial: Schmp. 125°; Thiono-S gef. 11,23% (ber. 11,56%).

Reaktionsprodukt: Nach 3 Stunden: Schmp. 124–125°; Thiono-S gef.: 11,63%;
nach 7 Stunden: Schmp. 124–125°; Thiono-S gef.: 11,46%.

b) Mit Zusatz von Dimethylphenylthionophosphat

Eine wie oben angegeben dargestellte Mischung von 3 g Tetramethylammoniumsalz und 30 mg Dimethylphenylthionophosphat wurde auf $100 \pm 1^\circ$ erhitzt. Der Thionoschwefelverlust nahm folgenden Verlauf:

Reaktionszeit:	0	20	40	60	90	120	180	Min.
Thiono-S gef.:	11,83	8,47	7,67	5,68	2,75	0,94	0%	

Das Reaktionsprodukt erwies sich nach der Umkristallisation aus Aceton nach Schmp. (127°) und Misch-Schmp. (127–128°) identisch mit Tetramethylammonium-S-methyl-0-phenylthiophosphat.

⁵⁾ G. HILGETAG u. G. SCHRAMM, Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der DDR. Sonderheft 1959 („Katalyse“), S. 205.

c) Mit Zusatz von 0,S-Dimethyl-0-phenyl-thiophosphat

Ein Gemisch aus 3 g Salz und 40 mg Ester wurde auf $100 \pm 1^\circ$ erhitzt. Folgende Thionoschwefelabnahme wurde beobachtet:

Reaktionszeit:	0	20	40	60	80	120	150	180 Min.
Thiono-S gef.:	11,99	9,40	4,80	3,56	1,49	0,58	0,32	0 %.

Das Reaktionsprodukt wurde einmal aus Aceton umkristallisiert und erwies sich durch Schmp. (127°) und Mischprobe ($127-128^\circ$) identisch mit Tetramethylammonium-S-methyl-0-phenylthiophosphat.

2. Thermische Behandlung von Tetramethylammonium-0-methyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat

a) Reines Salz

Das reine Salz (II) konnte ohne erkennbare Veränderung 7 Stunden auf $120 \pm 1^\circ$ erhitzt werden. Das Reaktionsprodukt schmolz unverändert bei $170-171^\circ$; die Analyse ergab 9,81% Thiono-S (Ausgangsmaterial: 9,74%, ber. 9,95%).

b) Mit Zusatz von Dimethyl-(4-nitrophenyl)-thionophosphat

3 g Tetramethylammonium-0-methyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat und 35 mg Dimethyl-(4-nitrophenyl)-thionophosphat wurden wie angegeben vermischt und auf $120 \pm 1^\circ$ erhitzt. Der Thionoschwefelgehalt betrug nach

	0	15	30	60	120	240 Min.
	9,93	8,10	5,95	4,98	2,51	0%.

c) Mit Zusatz von 0,S-Dimethyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat

3 g Tetramethylammoniumsalz (II) und 35 mg 0,S-Dimethyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat wurden bei $120 \pm 1^\circ$ thermisch behandelt. Die Thionoschwefelanalyse ergab nach

	0	30	60	120	180 Min.
	9,91	4,82	2,78	0,23	0% Thiono-S.

Das Reaktionsprodukt schmolz unscharf zwischen 200 und 208° . Durch zweimalige Umkristallisation aus Aceton-Isopropanol (9:1) erhielt man reines Tetramethylammonium-S-methyl-0-(4-nitrophenyl)-thiophosphat vom Schmp. $209-210^\circ$.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1960.