

THERMOLYSE VON O,O-DIALKYL-S-ARYL- THIOPHOSPHORSÄUREESTERN

K. PILGRAM und F. KORTE

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven-Siegburg

(Received 20 February 1965)

Zusammenfassung—O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureester sind thermisch instabil und zersetzen sich bei Temperaturen um 150° mit messbarer Geschwindigkeit unter Bildung von Alkyl-aryl-sulfiden und polymeren Alkyl-meta-oder-polyphosphaten. Reaktivitätsunterschiede in einer Serie von 33 Thiophosphorsäureestern werden mit Hilfe sterischer und elektromerer Effekte gedeutet. Der Zerfallsmechanismus wird diskutiert, der Einfluss von Thioäther und Thiophenol auf die Thermolysegeschwindigkeit wird untersucht.

Abstract—O,O-Dialkyl-S-aryl-phosphorothioates are thermally unstable and decompose readily at a temperature of about 150° with formation of alkyl aryl sulfides and polymeric alkyl meta- or -polyphosphates. Differences in reactivity within a series of 33 phosphorothioates are rationalized on the basis of steric and electromeric effects. The mechanism of the thermal degradation is discussed, the influence of thioether and thiophenol on the thermolysis rate is investigated.

DEN Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildeten Beobachtungen, wonach beim Erhitzen von O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureestern Alkyl-aryl-sulfide als Spaltprodukte auftraten¹ (Gl. (1)). In der Folgezeit wurde versucht, einen besseren



Einblick in den Mechanismus der Zerfallsreaktion zu bekommen. Die Thermolyse einiger O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureester in Gegenwart eines Alkyl-aryl-sulfids liess sich dabei zwanglos als Alkylierung des Arylthioschwefels von Alkyl-S-aryl-thiophosphatanionen durch intermediär auftretende Sulfoniumverbindungen interpretieren² (Gl. (2)). Inwieweit neben Temperatureinflüssen auch sterische Faktoren und Substituenteneffekte für den Thiophosphatzerfall geschwindigkeitsbestimmend sind, ist Gegenstand dieser Untersuchung.

In Tab. 1 sind 33 O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureester aufgeführt, aus denen unter isothermen Bedingungen in guten bis quantitativen Ausbeuten Alkyl-aryl-thioäther erhalten wurden.³ Die ermittelten Reaktionszeiten⁴ stellen als integrale Grössen des Gesamtreaktionsverlaufs Masszahlen für die Reaktivität dar.

Sieht man vorerst von strukturellen Einzelheiten ab, so lassen sich aus Tab. 1 über die Thermolyse von O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureestern folgende generelle Aussagen machen:

1. In allen untersuchten Fällen sind Methylester thermisch bedeutend instabiler als die analogen Äthylester. Mit anderen Worten, Methylgruppen werden wesentlich leichter auf den Schwefel der Arylthiogruppen übertragen als Äthylgruppen.

¹ K. Pilgram und D. D. Phillips, *J. Org. Chem.* i. Vorber.

² K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 21, 203 (1965).

³ 2,4-Dinitrophenylester stellen Ausnahmen dar, über das abnormale Verhalten dieser Ester wird an anderer Stelle berichtet.

⁴ Einzelheiten hierüber im Experimentellen Teil.

TABELLE I. REAKTIONSZEITEN VON O,O-DIALKYL-S-ARYLTHIOPHOSPHORSÄUREESTERN, σ -WERTE, pK_a -WERTE VON PHENOLEN UND THIOPHENOLEN

Lfde. No.	Ar = Subst. Phenyl-	O ↑ ArSP(OR) ₂ R	Reaktionszeit (t, Min. =5) bei			pK_a	
			150°	170°	$\sigma + \sigma^{*5}$	ArSH gef. (ber.) ⁶	ArOH gef. (ber.) ⁷
I	4-Cl, 2-NO ₂	CH ₃ ⁸	—	—	+1.45	—	6.36 ⁹ (6.66)
II a	2-NO ₂	CH ₃	100	23 ¹⁰	-1.22	—	7.23 ¹¹
II b		C ₂ H ₅	460	85			
III	2-CH ₃ , 6-NO ₂	CH ₃	177.5 ¹⁰	40	+1.05	—	(7.56)
IV a	4-NO ₂	CH ₃	167.5 ¹⁰	40	-1.04	5.11 ¹²	7.14 ¹¹
IV b		C ₂ H ₅	1020	280			
V	2-OCH ₃ , 4-NO ₂	CH ₃	175	40	+0.65	—	(7.12)
VI a	3-NO ₂	CH ₃	190	55	+0.71	5.90 ¹²	8.35 ¹¹
		C ₂ H ₅	1540	430			
VII	2-OCH ₃ , 5-NO ₂	CH ₃	120 ¹⁰	70	+0.32	—	(8.33)
VIII	2-CH ₃ , 3-NO ₂	CH ₃	445	85	+0.54	(6.40)	(8.68)
IX	2-CH ₃ , 5-NO ₂	CH ₃	415	160	+0.54	(6.40)	(8.68)
X	2,4,5-Cl ₃	CH ₃	1380	13 ¹⁰	+0.80	(5.49)	(6.98)
XI a	2-CF ₃	CH ₃	160	—	—	—	—
XI b		C ₂ H ₅	370	—	—	—	—
XII	3,5-(CF ₃) ₂	CH ₃	160	+0.83	—	—	—
XIII	4-Cl, 3-CF ₃	CH ₃	130	+0.64	—	—	—
XIV	4-Cl	CH ₃	105	+0.23	7.06 ¹³	9.38 ¹¹	
XV	3-Cl	CH ₃	135 ¹⁰	+0.37	6.85 ¹³	9.02 ¹¹	
XVI	2-Cl	CH ₃	140 ¹⁰	+0.20	7.14 ¹⁴	8.48 ¹¹	
XVII	2,4-Cl ₂	CH ₃	137 ¹⁰	+0.43	(6.42)	7.85 ¹¹ (7.91)	
XVIII	2,5-Cl ₂	CH ₃	145 ¹⁰	+0.57	(6.21)	(7.55)	
XIX	2,6-Cl ₂	CH ₃	520	+0.40	(6.50)	(7.01)	
XX	3,4-Cl ₂	CH ₃	100	+0.60	(6.13)	(8.45)	
XXI	2-Cl, 6-CH ₃	CH ₃	325	+0.03	(7.64)	(8.81)	
XXIII	2,6-(CH ₃) ₂	CH ₃	610	-0.34	(8.78)	10.60 ¹⁵ (10.61)	
XXIII	2,4-Br ₂	CH ₃	115 ¹⁰	+0.44	(6.30)	(7.81)	
XXIV	2,5-Br ₂	CH ₃	137 ¹⁰	+0.60	(6.20)	(7.58)	
XXV a	4-CH ₃	CH ₃	123 ¹⁰	-0.17	8.07 ¹³	10.19 ¹⁶	
		C ₂ H ₅	1090				
XXVI a	—	CH ₃	128 ¹⁰	0.00 ¹⁷	7.78 ¹³	9.95 ¹¹	
XXVI b		C ₂ H ₅	2295				
XXVII	4-F	CH ₃	145	+0.06	—	9.81 ¹¹	

⁸ R. W. Taft in *Steric Effects in Organic Chemistry* (herausgegeben von E. S. Newman) S. 618 und 571. J. Wiley, New York (1956).

⁹ Analog zu 7.

⁷ Berechnet aus pK_a -Inkrementen nach H. C. Brown, D. H. Daniel und O. Häfner in *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (herausgegeben von E. A. Baude und F. C. Nachod) S. 592. Academic Press, New York (1955).

⁸ Explodierte beim Einführen der Probe ins thermostatisierte Ölbad.

⁹ M. Rapoport, C. K. Hancock und E. A. Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3489 (1961).

¹⁰ ± 2 Minuten.

¹¹ C. M. Judson und M. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3110 (1949).

¹² F. G. Bordwell und H. M. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 6019 (1953).

¹³ G. Schwarzenbach und E. Rudin, *Helv. Chim. Acta* **22**, 360 (1939).

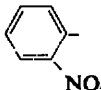
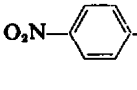
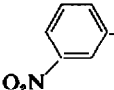
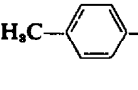

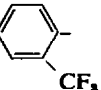
¹⁴ G. Schwarzenbach und H. Egli, *Helv. Chim. Acta* **17**, 1183 (1934).

¹⁵ G. W. Wheland, R. M. Brownell und E. C. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2492 (1948).

¹⁶ G. R. Sprengling und C. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5709 (1953).

¹⁷ Definitionsgemäss.

TABELLE 2. REAKTIONSZEITEN (MIN) VON O,O-DIMETHYL- UND O,O-DIÄTHYL-S-ARYL-THIOPHOSPHORSÄUREESTERN GEMÄSS GL. (1)

Temp °C	Ar R						
150	CH ₃	100	167.5	190	—	—	—
	C ₂ H ₅	460	1029	1540	—	—	—
170	CH ₃	23	40	55	123	128	160
	C ₂ H ₅	85	280	430	1090	2295	360

Unter der Voraussetzung, dass im Verlauf der Thermolyse Thiophenolationen intermediär auftreten, sollte zwischen den σ -Werten und den Reaktionszeiten eine einfache Beziehung bestehen. Da der pK_a -Wert einer Säure ein direktes Mass für die Stabilität des dazugehörigen Anions darstellt, sollte es eine ebenso einfache Abhängigkeit zwischen den Reaktionszeiten und den pK_a -Werten der den Thiophosphaten zugrunde liegenden Thiophenole geben.¹⁹ D. h., Thiophosphate, bei welchen die ihnen zugrunde liegenden Thiophenolatanionen (ArS^-) sich von relativ starken Säuren ($ArSH$) ableiten, sollten thermisch instabiler sein als diejenigen Thiophosphate, welchen relativ schwach saure Thiophenole zugrunde liegen.

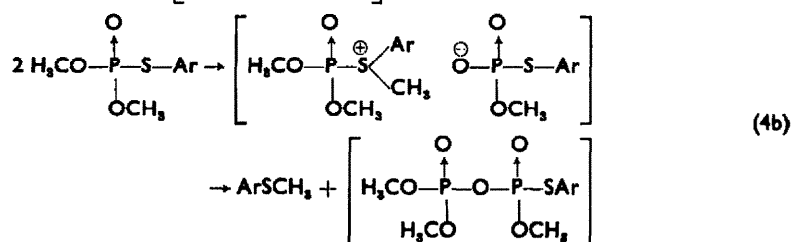
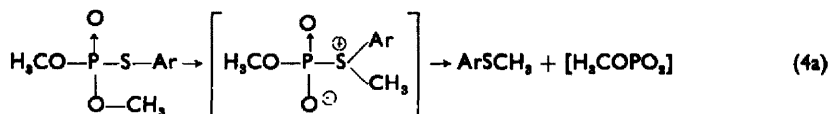
In der Reihe der O,O-Dimethyl-S-nitroarylthiophosphate (Tab. 3) findet man die obigen Annahmen weitgehend bestätigt. Ein Vergleich der bei 170° gemessenen Reaktionszeiten zeigt, dass in allen untersuchten Fällen die *o*-Nitroarylester thermisch am schnellsten zerlegt werden, gefolgt von den *p*-Nitroarylestern und den thermisch noch stabileren *m*-Nitroarylestern.

In derselben Reihenfolge nehmen ganz allgemein die σ -Werte ab, die pK_a -Werte der entsprechenden Phenole und Thiophenole—soweit bekannt—nehmen zu. Die Reaktivität des 2-Nitro-4-chlorphenylesters (I) erwies sich dabei als so gross, dass explosionsartiger Zerfall beobachtet wurde.⁸ Erst bei Verwendung von Lösungsmitteln verlief die Thermolyse von I schonend und in gewohnter Weise.² Geringfügige Abweichungen innerhalb der *p*- und *m*-Nitroarylserien sind aufgrund der vorgenommenen Vereinfachungen (Additivität von σ - und σ^* -Werten, sowie von pK_a -Inkrementen) zu erwarten.

Der 3-Nitro-6-methoxyphenylester (VII) fällt allerdings beträchtlich aus der Reihe. VII ist wesentlich reaktiver ($t_{170^\circ} = 70$ Min., $\sigma + \sigma^* = +0.32$) als man aufgrund des niedrigen σ -Wertes erwarten sollte. Und die für die Nitroarylester bei 150° gemessenen Reaktionszeiten streuen so sehr, dass die für 170° gefundenen Gesetzmässigkeiten hier keine volle Gültigkeit mehr besitzen. In mehreren Fällen kommt es zu einer regelrechten Umkehrung der Thermostabilitäten einzelner Thiophosphate. Beispielsweise ist VII bei 150° wesentlich instabiler als VIa, während es bei 170° gerade umgekehrt ist. Dieser Befund lässt sich deuten, wenn man voraussetzt, dass die Heterolyse der

¹⁹ Nur von wenigen Thiophenolen sind die pK_a -Werte bekannt. Da die Voraussetzungen zur Anionstabilisierung bei Phenolen ähnlich sind wie bei Thiophenolen, haben wir die pK_a -Werte analoger Phenole zu Vergleichszwecken mit herangezogen.

P—S-Bindung nach Gl. (3) beim Übergang zu vergleichsweise niedrigen Temperaturen (150° in dieser Serie) nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Thiophosphatzerfall ist, sondern dass hier die Nucleophilität des Schwefels der Arylthiogruppe—im Thiophosphat oder in dessen Anion—massgeblich die Thermolysegeschwindigkeit mitbestimmt. Ob für diese alkylierende Esterspaltung als Primärschritt ein intramolekularer (Gl. (4a)) oder ein intermolekularer (Gl. (4b)) Verlauf angenommen werden muss, können wir zur Zeit nicht entscheiden.



Hilgetag und Mitarb.²⁰ halten eine intramolekulare Formulierung entspr. Gl. (4a) für wahrscheinlich und interpretieren die Folgereaktionen, welche Trimethylthiolphosphat bei der thermischen Behandlung von Trimethylthionophosphat eingeht, in der Weise, dass nach Ablösung eines Methylkations der Schwefel in dem entstehenden Kryptoanion des Thiophosphats stärker nucleophil als im neutralen tertiären Ester anzunehmen ist, so dass das Anion leichter methyliert und hierin auch die P—S-Bindung leichter gespalten werden müsste. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird eine schneller verlaufende Bildung von Thioäther gemäss Gl. (2) einem Primärschritt wie in Gl. (4a) oder (4b) den Rang ablaufen.

Auf das obige Beispiel übertragen bedeutet das folgendes: In VIa wird die Nucleophilität des Schwefels durch den Elektronensog der NO₂-Gruppe herabgesetzt. Bei der Einführung einer CH₃O-Gruppe (+M-Substituent) in den aromatischen Ring wird das von der NO₂-Gruppe verursachte Elektronendefizit jetzt von der CH₃O-Gruppe kompensiert, und nicht mehr durch Elektronenentzug vom Schwefel. Deshalb wird der Schwefel in VII nucleophiler sein als der in VIa, was gut mit der experimentell bei 150° gefundenen grösseren Reaktivität von VII, verglichen mit der von VIa, übereinstimmt. Da in VII die CH₃O-Gruppe überdies mit der NO₂-Gruppe in *p*-Stellung durch eine Kette konjugierter Doppelbindungen verbunden ist, wird eine besonders beträchtliche gegenseitige Verstärkung der mesomeren Effekte stattfinden:

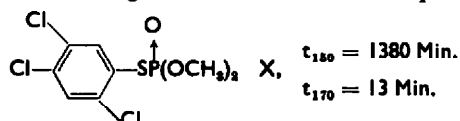


²⁰ G. Hilgetag, G. Schramm und H. Teichmann, *J. Prakt. Chem.* [4] 8, 73 (1959).

Der im Prinzip gleichgerichtete Effekt einer CH_3 -Gruppe (wie in IX) ist jedoch schwächer als der einer CH_3O -Gruppe (wie in VII) und vermag den Elektronensog der NO_2 -Gruppe nicht voll zu kompensieren. Dadurch kommt es zu einer Abnahme der Nukleophilität des Schwefels, was eine Erhöhung der Thermostabilität von IX gegenüber VII zur Folge hat.

Inwieweit der Einfluss von +M- oder -M-Substituenten durch sterische Behinderung des mesomeren Effektes eine Veränderung erfahren kann, wird aus dem folgenden Beispiel ersichtlich: IX ist bei 150° reaktiver als VIII. Wir führen das darauf zurück, dass die NO_2 -Gruppe in IX ungehindert mit der CH_3 -Gruppe in Konjugation steht, während sie in VIII von der CH_3 -Gruppe sterisch weitgehend daran gehindert wird, die zur Resonanz notwendige koplanare Anordnung mit dem aromatischen Ring einzunehmen.

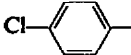


Der Temperatureinfluss auf den Thiophosphatzerfall zeigt sich bei keinem der untersuchten Ester so offenkundig, wie beim 2,4,5-Trichlorphenylester (X).



Während X bei 150° über einen langen Zeitraum hinweg stabil ist, ist der Zerfall bei der um nur 20° höheren Temperatur schon nach sehr kurzer Zeit (13 Min.) vollständig. In Übereinstimmung mit den oben entwickelten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus deuten wir den Zerfall von X bei 150° als eine durch ein Methylkation ausgelöste, relativ langsam verlaufende Spaltung des Thiophosphats (Gl. (4a,b)). Der schnelle Reaktionsverlauf bei 170° wird dagegen vorwiegend als Übertragung eines Methylkations auf ein intermediär gebildetes Thiophenolat anion gedeutet (Gl. (3)), welches seine Entstehung der heterolytischen Spaltung der P—S-Bindung durch zugeführte Wärmeenergie verdankt.

Erwartungsgemäss nimmt die Thermostabilität beim Übergang zu den Mono- und Dichlorphenylestern wieder zu. Von den drei Monochlorphenylestern (Tab. 4) ist die *p*-Verbindung (XIV) am reaktivsten, gefolgt von der *m*-Chlorphenylverbindung (XV) und dem noch reaktionsträgeren *o*-Chlorphenylester (XVI). In derselben Reihenfolge, d.h. mit abnehmendem Abstand des Chlorsubstituenten vom Schwefel, nimmt dessen Nukleophilität erwartungsgemäss ab, so dass der Angriff eines Methylkations auf das Reaktionszentrum erschwert ist. Darüber hinaus wird der Chlorsubstituent

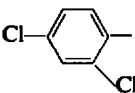
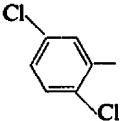
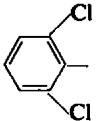
TABELLE 4. THERMOLYSE VON O,O-DIMETHYL-S-CHLORPHENYL-THIOPHOSPHORSÄUREESTERN

Ar			
Lfde. No.	XIV	XV	XVI
t_{170° (Min. ± 5)	105	135	140
σ bzw. σ^*	+0.23	+0.37	+0.20
ArSH	7.06	6.85	7.14
pKa			
ArOH	9.38	9.02	8.48

in XVI einen CH_3^\ominus -Angriff auf den Schwefel auch sterisch behindern, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung des Thiophosphats erfolgt. Wenn dem Angriff eines Methylkations eine Heterolyse der P—S-Bindung gemäss Gl. (3) vorausginge, dann sollte man erwarten, dass XV, dem das Anion der stärkeren Säure zugrunde liegt, der reaktivere Ester sei. Das ist aber nicht der Fall. Deshalb müssen wir annehmen, dass in dieser Reihe die Thermolysegeschwindigkeit vorwiegend durch die Nucleophilität des Schwefels im Thiophosphat oder dessen Anion bestimmt wird.

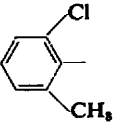
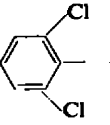
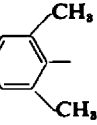
Dieselbe Abstufung in der Reaktivität findet man bei den Dichlorphenylestern (Tab. 5), die sich von den Monochlorphenylestern (Tab. 4) nur dadurch unterscheiden, dass jeweils in die *o*-Stellung zum Schwefel ein weiteres Chloratom in den aromatischen Ring eingeführt worden ist. Die gegenüber den Monochlorphenylestern grössere Thermostabilität der drei Dichlorphenylester wird darauf zurückgeführt, dass in allen drei Verbindungen die gleiche sterische Beeinflussung durch einen zusätzlichen *o*-Chlorsubstituenten wirksam wird, der Angriff eines Methylkations auf den Schwefel somit aus sterischen Gründen weiter erschwert ist.

TABELLE 5. THERMOLYSE VON O,O-DIMETHYL-S-DICHLORPHENYL-THIOPHOSPHORSÄUREESTERN

Ar			
Lfd. No.	XVII	XVIII	XIX
t_{170° (Min. ± 5)	137	145	520

Der in Punkt (3) eingangs der Diskussion erwähnte Substituenteneinfluss, wonach Substituenten am aromatischen Ring in den *o*-Stellungen zur Merkaptogruppe die Thermostabilität des entsprechenden Thiophosphorsäureesters erhöhen, ist beim 2,6-Dimethylphenylester (XXII in Tab. 6) noch stärker ausgeprägt als in XIX. Eine Erklärung für die relativ geringe Thermostabilität von XXI haben wir zur Zeit nicht.

TABELLE 6. THERMOLYSE VON O,O-DIMETHYL-S-(2,6-DISUBSTITUIERTEN-PHENYL)-THIOPHOSPHORSÄUREESTERN

Ar			
Lfd. No.	XXI	XIX	XXII
t_{170° (Min. ± 5)	325	520	610

Der 3,4-Dichlorphenylester (XX, $t_{170^\circ} = 100$ Min.) ist am reaktivsten von allen untersuchten Dichlorphenylestern, denn hier entfällt die Abschirmung des Schwefelatoms durch einen *o*-Substituenten.

Dibromphenylester (XXIII, XXIV in Tab. 7) sind thermisch instabiler als die entsprechenden Dichloranalogen (XVII, XVIII). Die Gegenüberstellung von XXIII und XXIV mit XVII und XVIII zeigt, dass auch in dieser Reihe dieselbe Abstufung bezüglich der Reaktivität besteht, denn XXIII (ein *p*-Bromphenylester) ist thermisch instabiler als XXIV (ein *m*-Bromphenylester).

TABELLE 7. THERMOLYSE VON O,O-DIMETHYL-S-DIHALOGENPHENYLTHIOPHOSPHORSÄUREESTERN

Ar				
Lfd. No.	XXIII	XXIV	XVII	XVIII
t_{170° (Min. ± 2)	115	137	137	145

Eine Deutung der Reaktivitätsunterschiede bei den drei letzten noch zu besprechenden Thiophosphaten (Tab. 8) wird wesentlich erleichtert durch die Tatsache, dass das Reaktionszentrum sterisch nicht mehr durch *o*-Substitution behindert wird und

TABELLE 8. THERMOLYSE VON O,O-DIMETHYL-S-ARYLTHIOPHOSPHORSÄUREESTERN

Ar			
Lfd. No.	XXVa	XXVIa	XXVII
t_{170° (Min. ± 5)	123	128	148
σ	-0.17	0.00	+0.06
pK_a			
ArSH	8.07	7.78	
ArOH	10.19	9.95	9.81

dass auch keine gegenseitige Verstärkung oder Schwächung von Substituenteneinflüssen durch Mehrfachsubstitution am aromatischen Ring stattfindet. Die pK_a -Werte fallen hier in der Reihe $CH_3 > H > F$, die Reaktionszeiten bei der Thermolyse zeigen aber eine umgekehrte Reihenfolge. Dieser Befund steht in Einklang mit der in Gl. (4a,b) diskutierten Spaltung der P—S-Bindung. Danach ist XXVa thermisch instabiler als XXVIa, weil die *p*- CH_3 -Gruppe als Elektronen abgebender Substituent in der Lage ist, die Nukleophilität des Schwefels in XXVa zu erhöhen. Umgekehrt ist XXVII thermisch stabiler als XXVIa, weil der Elektronensog des Fluoratoms die Nukleophilität des Schwefels in XXVII geringfügig herabsetzt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen interessierte uns der zeitliche Ablauf bei der Thermolyse eines Thiophosphorsäureesters, da die Reaktionszeiten als integrale

Größen des gesamten Reaktionsverlaufs darüber definitionsgemäss nichts aussagen.

Die Abbildung 1 veranschaulicht für den O,O-Dimethyl-S-phenylthiophosphorsäureester (XXVIa) die bei 170° erfolgende zeitliche Abnahme des Esters und die zunehmende Bildung von Thioäther. Während der ersten 35 Min. erfolgt die Abnahme des Esters sehr langsam. Nachdem während dieser Zeit etwa 10% zersetzt worden sind, wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigt, so dass nach weiteren 30 Min. etwa 90% des Esters thermolytisch zerfallen sind. Der langsam verlaufende Start der Reaktion wird am besten durch Gl. (4a) bzw. (4b) wiedergegeben, während der weitere Reaktionsverlauf eindeutig auf einen katalytischen Effekt des gebildeten Methyl-phenyl-thioäthers gemäss Gl. (2) hinweist. In Übereinstimmung hiermit nimmt das Thiophosphat im Verlauf der ersten 35 Min. in demselben Mass ab wie der Thioäther zunimmt, während danach die Thioätherbildung zeitlich hinter der Thiophosphatzersetzung zurückbleibt. Nach insgesamt 65 Min. erfolgt die weitere Abnahme wiederum so langsam, dass für die Thermolyse der restlichen 10% etwa 50 Min. benötigt werden. Möglicherweise entstehen während der Induktionsperiode gemäss Gl. (4b) neben Diphosphat noch höher kondensierte Thiophosphate, deren Thermolyse langsamer erfolgt.

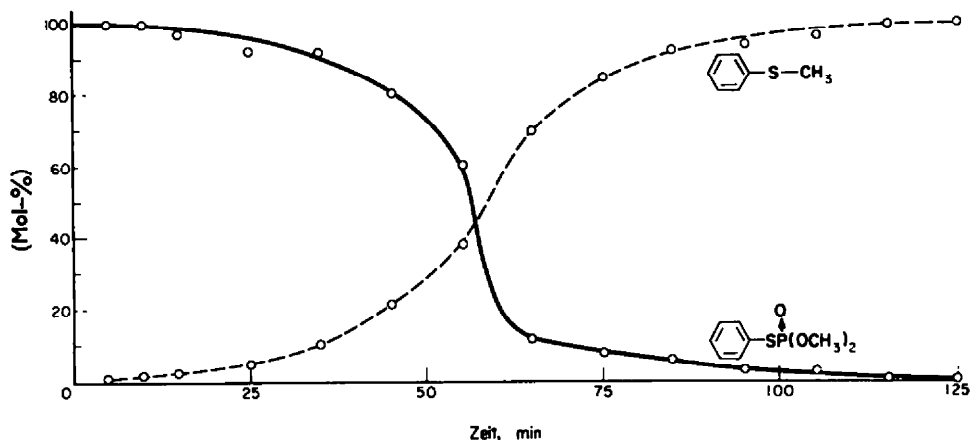


ABB. 1 Thermolyse von O,O-Dimethyl-S-phenylthiophosphorsäureester (XXVIa) bei 170 ± 0.5°

Wird dem Thiophosphat von vornherein Thioäther zugesetzt (Abb. 2), dann erfolgt die Thiophosphatabnahme von Anfang an nahezu linear, bis nach 50 Min. (bei 165°) die Anfangskonzentration bis auf 10% gesunken ist. Für die Thermolyse der verbleibenden 10% werden dagegen nochmals etwa 100 Min. benötigt. Auch hinkt die Thioätherbildung zeitlich wieder etwas hinter dem Thiophosphatzerfall her.

Einen anders gearteten Einfluss als ein Thioäther übt Thiophenol auf den Thiophosphatzerfall aus (Abb. 3).

Man erkennt, dass Thiophenol den Thiophosphatzerfall stark beschleunigt, wobei es allerdings teilweise aufgebraucht wird. Über die Reaktionen, welche Thiophenol hierbei mit dem Thiophosphat eingeht und die sich daraus ergebenden allgemeinen Gesichtspunkte werden wir an anderer Stelle berichten.

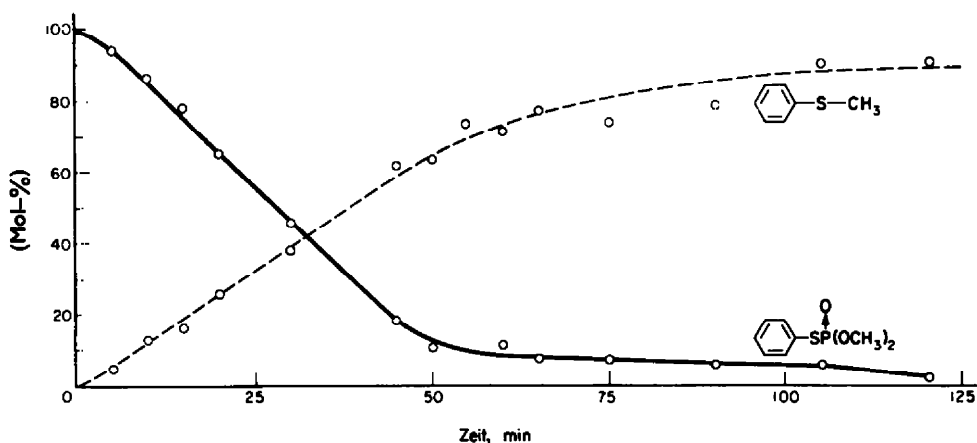


Abb. 2 Thermolyse von O,O-Dimethyl-S-phenylthiophosphorsäureester (XXVIa) in Gegenwart von Methylphenylsulfid (Molares Verhältnis 1:1) bei $165 \pm 0.5^\circ$

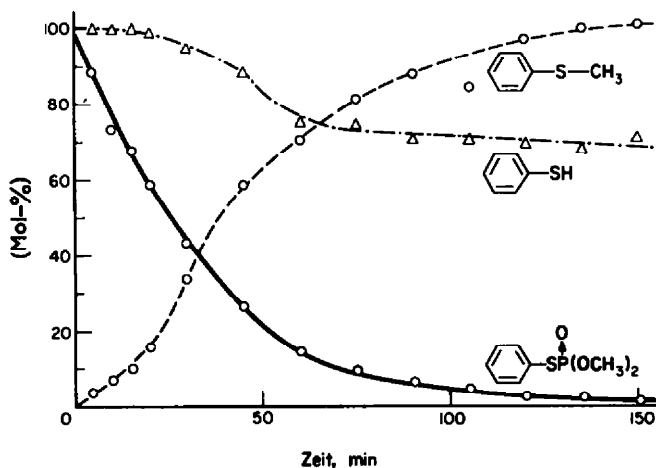


Abb. 3 Thermolyse von O,O-Dimethyl-S-phenylthiophosphorsäureester (XXVIa) in Gegenwart von Thiophenol (Molares Verhältnis 1:1) bei $165 \pm 0.5^\circ$

EXPERIMENTELLER TEIL

(Zusammen mit Herrn F. Görden)

Alle Siedepunkte und Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Ausgangsmaterialien. O,O-Dialkyl-S-arylthiophosphate wurden grösstenteils auf dem skizzierten Wege dargestellt:



Arylthiocyanate. Die Arylthiocyanate wurden nach der Methode von Gattermann-Hausknecht²¹ durch Diazotieren der käuflichen Aniline und anschliessende Umsetzung der Diazoniumsalzlösungen mit KSCN/CuSCN bei -5 bis 0° hergestellt und durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Viele der dargestellten Arylthiocyanate sind kürzlich beschrieben worden.^{1,22} In der Literatur bislang nicht beschriebene Rhodanide sind in Tabelle 9 aufgeführt.

²¹ L. Gattermann und W. Hausknecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, 738 (1890).

²² K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 20, 177 (1964).

TABELLE 9. ARYLTHIOCYANATE, ArSCN

Ar = Subst. 'Phenyl	Ausb. (%)	Schmp. (°C) oder Sdp. (°C/mm Hg)	Summen- formel	(Mol. -Gew.)	Analyse (%)					
					Br od. Cl	gefunden			berechnet	
					Br od. Cl	N	S	Br od. Cl	N	S
2,4,5-Cl ₃	42.3	65-68	C ₇ H ₃ Cl ₃ NS	(238.5)	45.2	—	13.4	44.7	—	13.4
2,6-Cl ₂	37.0	61-62	C ₇ H ₃ Cl ₂ NS	(204.1)	—	6.0	15.7	—	6.9	15.7
2-Cl, 6-CH ₃	34.7	29-30	C ₈ H ₄ ClNS	(183.7)	19.3	7.8	—	19.3	7.6	—
2,6-(CH ₃) ₂	7.9	56	C ₈ H ₉ NS	(163.2)	—	8.3	19.1	—	8.6	19.6
2,4-Br ₂	82.0	104	C ₇ H ₃ Br ₂ NS	(293.0)	54.1	—	10.9	54.7	—	10.9
2,5-Br ₂	32.5	98-99	C ₇ H ₃ Br ₂ NS	(293.0)	54.3	—	10.9	54.7	—	10.9
4-F	26.6	50 (0.01)	C ₇ H ₄ FNS	(153.2)	—	8.8	—	—	9.1	—
		$n_D^{25} = 1.5314$								

Aryldisulfide. Phenyl-, *p*-Tolyl- und *p*-Chlorphenyldisulfid sind käuflich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. *o*-Nitrophenyl-,²³ *p*-Nitrophenyl-²⁴ und 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid²⁵ wurden durch Umsetzung von Natriumdisulfid mit dem entsprechenden Chlornitrobenzol in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Die übrigen Disulfide wurden durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des entsprechenden Arylthiocyanats in 60-80% Ausbeute erhalten.²⁶ Die physikalischen und analytischen Daten der auf diesem Wege dargestellten Disulfide stimmten grösstenteils mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. In der Literatur nicht beschriebene Aryldisulfide enthält Tabelle 10.

TABELLE 10. ARYLDISULFIDE, ArSSAr

Ar = Subst. Phenyl	Schmp. (°C)	Summenformel	(Mol. -Gew.)	Analyse (%)			
				gefunden		berechnet	
				Cl	S	Cl	S
2-OCH ₃ , 4-NO ₂	188.5	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₆ S ₂	(368.4)	—	17.2	—	17.4
2-CF ₃	60-61	C ₁₄ H ₈ F ₆ S ₂	(354.3)	—	17.8	—	18.1
3,5-(CF ₃) ₂ ³⁰	74-75	C ₁₆ H ₆ F ₁₂ S ₂	(490.2)	—	11.6	—	13.0
4-Cl, 3-CF ₃	48-49	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ F ₆ S ₂	(423.2)	16.2	15.9	16.8	15.2
2,6-Cl ₂	196	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ S ₂	(356.1)	40.1	18.6	39.9	18.0
3,4-Cl ₂	89-90	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ S ₂	(356.1)	39.5	—	39.9	—
2-Cl, 6-CH ₃	85-86	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ S ₂	(315.2)	22.4	21.0	22.5	20.3

Arylsulfenylchloride. In die eisgekühlten Lösungen oder Suspensionen der entsprechenden Aryldisulfide in Metylenchlorid oder Chloroform wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Anschliessend wurde überschüssiges Chlor i. Vak. entfernt. Die erhaltenen Sulfenylchloridlösungen wurden direkt weiter umgesetzt.

O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureester. Die eisgekühlten Arylsulfenylchloridlösungen wurden mit Trialkylphosphiten umgesetzt²⁷ und die gebildeten Thiophosphorsäureester durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation aus Alkohol gereinigt (Tab. 11). In einigen Fällen (XIa, XIb, XV, XXVII) wurden die entsprechenden Arylthiocyanate direkt mit Trialkylphosphiten zu O,O-Dialkyl-S-arylthiophosphaten umgesetzt.^{28,29} Die Ausbeuten variieren je nach Darstellungsmethode und Reinigungsoperation zwischen 40 und 95%.

²³ R. Möhlau, H. Beyschlag und H. Köhres, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 131 (1912).

²⁴ T. Zincke und S. Lenhardt, *Liebigs Ann.* **400**, 2 (1913).

²⁵ J. J. Blanksma, *Rec. Trav. Chim.* **20**, 399 (1901).

²⁶ K. Brand und H. W. Leyerzapf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 288 (1937).

²⁷ D. C. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 181 (1955). Literaturzusammenstellung siehe unter (2).

²⁸ J. Michalski und J. Wiczorkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III* 4279 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 4266 (1957).

²⁹ W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **26**, 1460 (1961).

³⁰ Enthält ca. 15% des analogen Sulfids.

TABELLE 11. O,O-DIALKYL-S-ARYLTHIOPHOSPHORSÄUREESTERN, ArSP(O)(OR)₂

Lfd. No.	Ar -- Subst. Phenyl	R	Schmp. (°C) oder Sdp. (°C/mm Hg)	Refr. Ind. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse (%)						berechnet			
						gefunden			berechnet			C	H	N	P
I	4-Cl, 2-NO ₂	CH ₃		1.5384 (20)	C ₉ H ₇ ClNO ₂ PS (297.7) ²¹	31.8	3.1	3.8	12.4	9.1	32.3	3.1	4.7	10.4	10.7
Ila	2-NO ₂	CH ₃	44-45		C ₉ H ₁₀ NO ₂ PS (263.2) ^{21,22}	36.9	4.3	5.3	11.7	12.4	36.5	3.8	5.3	11.8	12.2
Ilb	2-NO ₂	C ₂ H ₅		1.5395 (20)	C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ PS (291.3) ^{21,22}	41.0	5.3	4.9	10.8	11.0	41.2	4.8	4.8	10.6	11.0
III	2-CH ₃ , 6-NO ₂	CH ₃	54-55		C ₉ H ₁₂ NO ₂ PS (277.2) ^{21,22}	39.1	4.6	4.9	11.1	11.8	39.0	4.3	5.1	11.2	11.6
IVa	4-NO ₂	CH ₃	55-56		C ₉ H ₁₀ NO ₂ PS (263.2) ^{21,22}	37.3	4.4	5.6	11.8	12.3	36.5	3.8	5.3	11.8	12.2
IVb	4-NO ₂	C ₂ H ₅	38-39		C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ PS (291.3) ²¹⁻²³	41.5	5.1	4.7	10.6	11.2	41.2	4.8	4.8	10.6	11.0
V	2-OCH ₃ , 4-NO ₂	CH ₃	82		C ₉ H ₁₂ NO ₂ PS (293.2)	36.9	4.3	4.8	10.2	11.5	36.9	4.1	4.8	10.6	10.9
VIa	3-NO ₂	CH ₃	57		C ₉ G ₁₀ NO ₂ PS (263.2)	37.3	4.6	6.4	11.8	12.1	36.5	3.8	5.3	11.8	12.2
VIIb	3-NO ₂	C ₂ H ₅	32-33		C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ PS (291.3)	42.3	4.9	5.7	11.5	11.2	41.2	4.8	4.8	10.6	11.0
VII	2-OCH ₃ , 5-NO ₂	CH ₃	92		C ₉ H ₁₂ NO ₂ PS (293.2) ²²	37.1	4.2	4.8	10.6	11.5	36.9	4.1	4.8	10.6	10.9
VIII	2-CH ₃ , 3-NO ₂	CH ₃	59-60		C ₉ H ₁₂ NO ₂ PS (277.2) ²²	39.2	4.2	4.9	11.3	11.4	39.0	4.3	5.1	11.2	11.6
IX	2-CH ₃ , 5-NO ₂	CH ₃	69		C ₉ H ₁₂ NO ₂ PS (277.2)	38.6	4.0	5.2	10.0	11.7	39.0	4.3	5.1	11.2	11.6
X	2,4,5-Cl ₃	CH ₃	76-78		C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₂ PS (321.6)	30.0	2.5	33.6	9.1	10.0	29.0	2.5	33.2	9.6	10.0
XIa	2-CF ₃	CH ₃	31.5		C ₉ H ₁₀ F ₃ O ₂ PS (286.2) ¹	37.6	3.8	—	10.7	11.3	37.8	3.5	—	10.8	11.2
			112-113 (0.03)												
XIb	2-CF ₃	C ₂ H ₅	116 (0.01)	1.4789 (25)	C ₁₁ H ₁₄ F ₃ O ₂ PS (314.2)	—	—	—	10.8	—	—	—	—	9.9	—
XII	3,5-(CF ₃) ₂	CH ₃	24	1.5389 (25)	C ₁₀ H ₈ F ₆ O ₂ PS (350.2)	—	—	—	9.3	8.9	—	—	—	8.8	9.0
XIII	4-Cl, 3-CF ₃	CH ₃	103 (0.015)	1.5044 (25)	C ₉ H ₇ ClF ₃ O ₂ PS (320.7)	—	—	10.7	9.7	10.1	—	—	11.1	9.7	10.0
XIV	4-Cl	CH ₃	124 (0.005)	1.5550 (20)	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ PS (252.7) ²⁴	38.0	4.3	14.3	12.3	12.9	38.0	4.0	14.1	12.3	12.7
XV	3-Cl	CH ₃	118 (0.018)	1.5503 (20)	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ PS (252.7)	37.6	4.4	13.3	12.6	12.6	38.0	4.0	14.1	12.3	12.7
XVI	2-Cl	CH ₃	120-122 (0.005)	1.5573 (20)	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ PS (252.7) ²⁴	38.0	4.2	13.8	13.1	12.8	38.0	4.0	14.1	12.3	12.7
XVIII	2,4-Cl ₂	CH ₃	49-50		C ₉ H ₇ Cl ₂ O ₂ PS (287.1)	33.1	3.2	24.7	11.6	11.2	33.5	3.1	24.7	10.8	11.2
			134 (0.01)												
XVIII	2,5-Cl ₂	CH ₃	67-68		C ₉ H ₇ Cl ₂ O ₂ PS (287.1)	33.5	3.6	25.3	11.3	11.3	33.5	3.1	24.7	10.8	11.2
XIX	2,6-Cl ₂	CH ₃	66-67		C ₉ H ₇ Cl ₂ O ₂ PS (287.1)	33.4	3.4	25.6	10.9	11.4	33.5	3.1	24.7	10.8	11.2
XX	3,4-Cl ₂	CH ₃	11-12	1.5663 (20)	C ₉ H ₇ Cl ₂ O ₂ PS (287.1)	33.5	3.8	24.6	11.6	11.2	33.5	3.1	24.7	10.8	11.2
			130-132 (0.005)												
XXI	2-Cl, 6-CH ₃	CH ₃	126 (0.02)	1.5582 (20)	C ₉ H ₁₂ ClO ₂ PS (266.6)	40.6	4.9	12.7	12.0	11.8	40.5	4.5	13.3	11.6	12.0
XXII	2,6-(CH ₃) ₂	CH ₃	36		C ₁₀ H ₁₅ O ₂ PS (246.3)	49.9	6.6	—	13.0	13.1	48.8	6.1	—	12.6	13.0
XXIII	2,4-Br ₂	CH ₃	61-62		C ₉ H ₇ Br ₂ O ₂ PS (376.0)	25.8	3.0	42.7	8.5	8.7	25.5	2.4	42.5	8.2	8.5
XXIV	2,5-Br ₂	CH ₃	83-84		C ₉ H ₇ Br ₂ O ₂ PS (376.0)	25.5	2.8	42.6	7.8	8.6	25.5	2.4	42.5	8.2	8.5
XXVa	4-CH ₃	CH ₃	115-116 (0.01)	1.5429 (20)	C ₉ H ₁₀ O ₂ PS (232.2)	44.7	5.2	—	12.5	12.0	46.6	5.6	—	13.4	13.8
XXVb	4-CH ₃	C ₂ H ₅	125 (0.01)	1.5382 (20)	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ PS (260.3)	—	—	—	11.0	12.0	—	—	—	11.9	12.3
XXVIa	—	CH ₃	118-119 (0.04)	1.5443 (20)	C ₉ H ₁₁ O ₂ PS (218.2)	44.2	5.5	—	14.5	14.6	44.1	5.1	—	14.2	14.7
XXVIb	—	C ₂ H ₅	119 (0.005)	1.5342 (20)	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ PS (246.3)	45.6	5.7	—	12.8	12.4	48.8	6.1	—	12.6	13.0
XXVII	4-F	CH ₃	124-125 (0.8)	1.5335 (25)	C ₉ H ₁₀ FO ₂ PS (236.2)	—	—	—	13.1	13.7	—	—	—	13.1	13.6

²¹ W. Lorenz, D.B. Pat. 817,753 (1951), *Chem. Abstr.* 47, 3879 (1953).²² G. Schrader und W. Lorenz, D.B. Pat. 817,057 (1951), *Chem. Abstr.* 48, 6643 (1954).²³ E. E. Gilbert und J. McGough, U.S. Pat. 2,690,450 (1954), *Chem. Abstr.* 49, 11682 (1955).²⁴ G. H. Birum, U.S. Pat. 2,861,876 (1958), *Chem. Abstr.* 53, 8527 (1959).

Thermolyse von O,O-Dialkyl-S-aryltiophosphaten

Die thermische Zersetzung der Thiophosphate wurde in einem thermostatisierten Ölbad (10 l) bei 150 bzw. $170 \pm 0.5^\circ$ vorgenommen. Proben von 1.5 g wurden unter Stickstoff in 10 ml-Rundkolben, welche mit aufgesetzten Steigrohren versehen waren, eingewogen und in das erhitzte Ölbad eingetaucht. In gewissen Zeitintervallen (alle 15 Min., in mehreren Fällen alle 5 Min.) wurden mittels eines Glasstabes Proben entnommen und dünnstschichtchromatographisch (Kieselgel G nach Stahl-Natriumfluoreszein/Essigsäureäthylester) untersucht. Die Zeiten, nach welchen auf den Dünnstschichtplatten kein Thiophosphat mehr nachweisbar war, wurden gemessen (Reaktionszeiten, Tab. 1). Thiophosphate und Thioäther, sofern sie eine Nitrogruppe enthalten, sind als gelbe Flecken auf den Dünnstschichtplatten zu erkennen, alle übrigen Thiophosphate und Thioäther sind im UV-Licht leicht zu erkennen, oder können durch Bedampfen mit Brom leicht sichtbar gemacht werden. Nach beendeter Thermolyse wurden die Thioäther entweder durch Extraktion der Reaktionsmasse mit Äther isoliert, oder das Reaktionsgemisch wurde in Eisessig-Essigsäureanhydrid gelöst und bei ca. 80° mit 33-proz. H_2O_2 oxydiert. Nach dem Verdünnen mit Eiswasser schieden sich die entsprechenden Sulfone kristallin aus und wurden aus Alkohol umkristallisiert. Analytische und physikalische Daten der nach dieser Methode dargestellten Thioäther und Sulfone stimmten mit Literaturangaben überein. In der Literatur nicht beschriebene Thioäther und Sulfone enthalten die Tabellen 12 und 13.

TABELLE 12. ARYL-METHYL-SULFIDE, $Ar-S-CH_3$

Ar = Subst. Phenyl	Schmp. ($^\circ C$) oder Sdp. ($^\circ C/mm$ Hg)	Summenformel	(Mol. -Gew.)	Analyse (%)			
				gefunden		berechnet	
				Cl	S	Cl	S
2-OCH ₃ , 4-NO ₂	94–96	C ₉ H ₉ NO ₃ S	(199.2)	—	16.1	—	16.1
2,4,5-Cl ₃	60	C ₇ H ₃ Cl ₃ S	(227.5)	47.4	13.8	46.8	14.0
2,6-Cl ₂	18.5–19	C ₇ H ₆ Cl ₂ S	(193.1)	37.6	16.2	36.8	16.6
	75 (0.06)						
2,6-(CH ₃) ₂	58 (0.1)	C ₉ H ₁₂ S	(152.2)	—	21.2	—	21.0
	$n_D^{20} = 1.5595$						

TABELLE 13. ARYL-METHYL-SULFONE, $Ar-SO_2-CH_3$

Ar = Subst. Phenyl	Schmp. ($^\circ C$)	Summenformel	(Mol. -Gew.)	Analyse (%)			
				gefunden		berechnet	
				Br od. Cl	S	Br od. Cl	S
2,4,5-Cl ₃	132	C ₇ H ₃ Cl ₃ O ₂ S	(259.5)	41.4	11.5	41.1	12.3
3,5-(CF ₃) ₂	156	C ₉ H ₄ F ₆ O ₂ S	(292.2)	—	10.7	—	10.9
4-Cl, 3-CF ₃	103	C ₉ H ₄ ClF ₃ O ₂ S	(258.6)	13.5	12.1	13.7	12.4
2,6-Cl ₂	63–64	C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₂ S	(225.1)	—	14.2	—	14.2
2-Cl, 6-CH ₃	72	C ₈ H ₆ ClO ₂ S	(204.7)	18.4	15.5	17.4	15.6
2,4-Br ₂	124	C ₇ H ₄ Br ₂ O ₂ S	(314.0)	51.1	10.6	51.0	10.2
2,5-Br ₂	92	C ₇ H ₄ Br ₂ O ₂ S	(314.0)	—	10.8	—	10.2

Thermolyse von O,O-Dimethyl-S-phenylthiophosphat (XXVIa)

(a) *Ohne Zusatz.* Je 0.3 ml Thiophosphat wurden in 25 Ampullen (11 × 35 mm) unter Stickstoff eingefüllt, zugeschmolzen und in das thermostatisierte Ölbad (10 l) eingebracht, wobei sie mittels eines Drahtnetzes unter der Oberfläche gehalten wurden. In bestimmten Zeitintervallen wurde eine Ampulle herausgenommen, abgekühlt und der Inhalt mit 1 ml. Aceton verdünnt. Die Analyse von 10 μ l einer solchen Lösung erfolgte gaschromatographisch (F und M, Scientific Corporation, Modell 720, linear programmiert, versehen mit Integrator, zwei 2-ft Kolonnen mit 10% Silicone Rubber auf Chromosorb P (60–80 mesh) als stationärer Phase und He als Trägergas). Für kurze Reaktionszeiten (300, 600, 900 sec.) wurden die Ampullen einzeln in das thermostatisierte Ölbad

eingbracht um einen möglichen Temperaturabfall gering zu halten. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefasst.

(b) *In Gegenwart von Methyl-phenylsulfid.* In gleicher Weise, wie unter (a) beschrieben, wurden 25 Ampullen mit jeweils 0,3 ml einer äquimolaren Mischung, bestehend aus Thiophosphat (XXVIa) und Methyl-phenyl-sulfid gefüllt, thermolysiert und analysiert. Die Ergebnisse gibt Abb. 2 wieder.

(c) *In Gegenwart von Thiophenol.* Die Thermolyse einer äquimolaren Mischung von Thiophosphat (XXVIa) und Thiophenol erfolgte wie unter (a) und (b) beschrieben. Der Reaktionsablauf ist in Abb. 3 graphisch dargestellt.