

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 24 · SEITE 1077–1110

21. DEZEMBER 1967

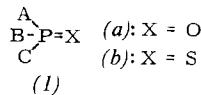
Nucleophile Reaktivität der Thiophosphoryl-Gruppe

von H. TEICHMANN UND G. HILGETAG^[*]

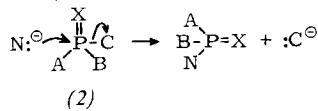
Die unterschiedliche nucleophile Reaktivität der $\text{P}=\text{S}$ - und $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe lässt sich befriedigend nach Pearsons Säure-Base-Konzeption^[21] verstehen. Als typische „weiche Base“ reagiert der Thiophosphoryl-Schwefel bevorzugt mit B-Metallen, Halogenen und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff; gegenüber „harten Säuren“ wie Protonen, Carbonyl-Kohlenstoff und tetraedrischem Phosphor zeigt er sich dagegen weitgehend indifferent. Da eine nucleophile Betätigung des Thiophosphoryl-Schwefels die Ladungsdichte am Phosphoratom verringert, wird dieses – oder bei O-Alkylestern das α -Kohlenstoffatom – einem nucleophilen Angriff leichter zugänglich. Schwefelaustausch, Entalkylierung, Isomerisierung, Pischimuka- und Michalski-Reaktion sind Resultate dieses Reaktionsprinzips.

I. Einleitung

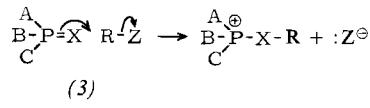
Neutrale Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen (1) können sowohl nucleophil als auch elektrophil reagieren. Sieht man von der Reaktionsfähigkeit



der jeweiligen Substituenten A, B, C ab (z. B. nucleophil: PO-aktivierte Olefinierung^[1]; elektrophil: Entalkylierung^[2]), so lässt sich generell ein elektrophiles Zentrum am Phosphor-Atom (2) und ein nucleophiles am Sauerstoff- bzw. Schwefel-Atom unterscheiden (3).



z.B. A, B = Alkyl, Alkoxy; C = Cl; X = O, S; N = OH



z.B. A, B, C = Alkyl; X = S; RZ = CH₃J

[*] Dr. H. Teichmann, Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für Organische Chemie der
Deutschen Akademie der Wissenschaften

DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel u. V. G. Toscano, Chem. Ber. 95, 581 (1962).

[2] G. Hilgetag u. H. Teichmann, Angew. Chem. 77, 1001 (1965);
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 914 (1965).

Besondere Beachtung hat bisher das elektrophile Zentrum am Phosphor gefunden, da es Angriffspunkt so wichtiger Reaktionen wie Hydrolyse^[3] und Phosphorylierung^[4] ist. Die vorliegende Übersicht beschränkt sich auf Reaktionen, in denen der Thiophosphoryl-Schwefel als Nucleophil fungiert. In ihnen offenbaren sich die wesentlichsten Unterschiede im Verhalten von Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen.

Unterschiede zwischen (1a) und (1b) findet man

1. in der verschiedenen Elektronegativität von Sauerstoff (3,5) und Schwefel (2,5);
2. in der um ca. 40–60 kcal/mol gegenüber der P=O-Bindung (125–155 kcal/mol) geringeren Dissoziationsenergie der P=S-Bindung (ca. 90 kcal/mol)^[5];
3. im verglichen mit der P=O-Bindung geringeren π -Bindungsanteil der P=S-Bindung. Dies folgt aus den Valenzkraftkonstanten^[6], den unterschiedlichen Kürzungen der Bindungslängen^[7], der Differenz zwischen den Dissoziationsenergien der PX-Einfach- und Doppelbindungen^[8], der Elektronegativitäts-Differenz zwischen P und X^[9] sowie aus den ³¹P-NMR-Signalen, die für (1b) stets bei niedrigerem Feld liegen als für (1a)^[10, 11].

[3] J. R. Cox u. O. B. Ramsay, Chem. Reviews 64, 317 (1964).

[4] D. M. Brown, Advances org. Chem. 3, 75 (1963); V. M. Clark, D. W. Hutchinson, A. J. Kirby u. S. G. Warren, Angew. Chem. 76, 704 (1964).

[5] S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Moie u. J. C. McCoubrey, Quart. Rev. 17, 204 (1963).

[6] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275, 210 (1954).

[7] J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 78, 5709 (1956).

[8] L. C. Chernick, J. B. Pedley u. H. A. Skinner, J. chem. Soc. (London) 1957, 1851.

[9] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957); 78, 565 (1966).

Die P=O-Bindung ist als semipolare Bindung aufzufassen, der sich durch Rückgabe von p-Elektronen des Sauerstoff-Atoms in unbesetzte d-Orbitale des Phosphor-Atoms eine $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung überlagert; da die Überlappung der p- und d-Orbitale ihr Maximum nahe dem Sauerstoff-Atom hat, ist die $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung der P=O-Gruppe viel stärker polar als die in der Kohlenstoff-Chemie üblichen $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen^[12]. Die $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkung und damit der P=O-Bindungsgrad nimmt mit steigender Elektronegativität der Substituenten A, B, C zu; sehr deutlich drückt sich dies in der Lage der PO-Frequenz aus, die linear von der Elektronegativitäts-Summe der Substituenten A, B und C abhängt^[13, 14]. Berechnungen des P=O-Bindungsgrades liefern je nach Methode unterschiedliche Werte, die aber den gleichen Gang zeigen.

Tabelle 1. Bindungsgrad N der P=O-Bindung; (A) aus den Kraftkonstanten [6], (B) nach einem MO-Ansatz [15] berechnet. Σx = Summe der Elektronegativitäten der Substituenten.

	F ₃ PO	Cl ₃ PO	Br ₃ PO	(CH ₃) ₃ PO
Σx	12	9	8,4	6,0
N (A)	2,34	2,09	2,02	1,7
N (B)	2,98	2,19	1,96	1,0

Für die P=S-Bindung sind grundsätzlich ähnliche Verhältnisse mit geringerem π -Bindungsanteil anzunehmen. Eine Abhängigkeit von der Elektronegativität ist hier ebenfalls vorhanden^[14, 16, 17], sie kommt wegen der mechanischen Kopplung zwischen P=S- und P(A,B,C)-Valenzschwingungen^[14, 17, 18] allerdings in der P=S-Frequenz nicht so deutlich zum Ausdruck. Die Analogie von P=O- und P=S-Bindung offenbart sich auch in den gleichgerichteten Frequenz-Verschiebungen bei der Komplex-Bildung mit Akzeptor-Molekülen (vgl. Abschnitt II).

Unterschiede zwischen (1a) und (1b) findet man ferner 4. in der Verfügbarkeit leerer 3d-Orbitale des Thiophosphoryl-Schwefels, die in einzelnen Fällen (vgl. Abschnitt II) die größere Stabilität von Thiophosphoryl-Komplexen erklären kann^[19, 20].

Das experimentelle Material über die nucleophile Reaktivität des Phosphoryl-Sauerstoffs und Thiophosphoryl-Schwefels lässt sich weitgehend nach der Konzeption *Pearsons*^[21] verstehen, wonach Sauerstoff als „harte Base“ bevorzugt mit „harten Säuren“ (Protonen, A-Metalle, Carbonyl-Kohlenstoff, Phosphoryl-Phosphor), Schwefel als „weiche Base“ dagegen vorwiegend mit „weichen Säuren“ (B-Metalle, tetraedri-

[10] J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery u. R. C. Jones, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956).

[11] E. Fluck: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, S. 258 ff.

[12] C. L. Chernick u. H. A. Skinner, J. chem. Soc. (London) 1956, 1401; D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332.

[13] J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 76, 5185 (1954).

[14] Chen Wen-Ju, Acta chim. sinica 31, 29 (1965); Chem. Abstr. 63, 4128 (1965).

[15] E. L. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 85, 161 (1963).

[16] H. Siebert: Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966, S. 137.

[17] A. Müller, H.-G. Horn u. O. Glemser, Z. Naturforsch. 20b, 1150 (1965).

[18] F. N. Hooge u. P. J. Christen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 911 (1958).

[19] W. Tefeller u. R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 5, 2151 (1966).

[20] W. van der Veer u. F. Jellinek, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 842 (1966).

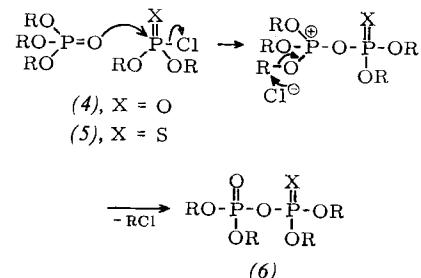
[21] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

scher Kohlenstoff, Halogene) reagiert. Hierfür einige Beispiele:

1. Phosphinoxide bilden mit anorganischen und organischen Säuren stabile Salze^[22] und können acidimetrisch titriert werden^[23]. Von Phosphinsulfiden ist bisher offenbar nur ein Hydrobromid (als Öl) beschrieben worden^[24]; Versuche zur Racemat-Spaltung durch Salzbildung mit optisch aktiven Säuren verliefen nur bei asymmetrischen Phosphinoxiden^[25], nicht aber bei Phosphinsulfiden^[26] erfolgreich. Analog ist die bei Phosphoryl-Verbindungen stark ausgeprägte Tendenz zur Wasserstoffbrücken-Bildung bei Thiophosphoryl-Verbindungen ungleich schwächer^[27]; die dadurch bedingte geringere Wasserlöslichkeit und größere Hydrolysebeständigkeit war ein maßgeblicher Faktor für die Entwicklung der Thiophosphat-Insektizide^[28].

2. Phosphoryl-Verbindungen eignen sich hervorragend zur Extraktion zahlreicher Metallsalze aus wässriger Lösung^[29], die entsprechenden Thiophosphoryl-Verbindungen haben wesentlich schlechtere Extraktions-eigenschaften^[30]. Lediglich Ionen der kleinen Gruppe der B-Metalle (Elemente vorwiegend der 1. 2. und 8. Nebengruppe, die reich an d-Elektronen sind und leicht polarisierbare Kationen bilden^[31]) werden durch Thiophosphoryl-Verbindungen auffallend gut extrahiert^[32].

3. Trialkylphosphate reagieren mit Diesterchloriden der Phosphor- (4) und Thiophosphorsäure (5) zu Pyrophosphaten bzw. Pyrothiophosphaten (6); Tri-



[22] R. H. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. (London) 89, 262 (1906).

[23] D. C. Wimer, Analytic. Chem. 30, 2060 (1958).

[24] R. A. Zingaro u. R. E. McGlothlin, J. org. Chemistry 26, 5205 (1961).

[25] J. Meisenheimer u. L. Lichtenstadt, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 356 (1911); J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt u. W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926).

[26] W. C. Davies u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1944, 276.

[27] Th. Gramstad u. W. J. Fuglevik, Acta chem. scand. 16, 2368 (1962).

[28] G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1952, S. 42.

[29] R. M. Diamond u. D. G. Tuck, Progr. Inorg. Chem. 2, 109 (1960); Y. Marcus, Chem. Reviews 63, 147 (1963).

[30] W. W. Wendlandt u. J. M. Bryant, Science (Washington) 123, 1121 (1956).

[31] St. Ahrland, J. Chatt u. N. R. Davies, Quart. Rev. 12, 265 (1958); St. Ahrland, Chem. Engng. News 43, Nr. 22, S. 93 (1965).

[32] T. H. Handley, Talanta (London) 12, 893 (1965); D. E. Elliott u. Ch. V. Banks, Anal. Chim. Acta (Amsterdam) 33, 237 (1965).

alkylthionophosphate geben die gleiche Reaktion nur in dem Maße, wie sie in Thiol-Verbindungen übergehen^[33]. Der Phosphoryl-Sauerstoff ist also imstande, nucleophil am Chloro(thio)phosphat anzugreifen^[34] was der Thiophosphoryl-Schwefel nicht vermag.

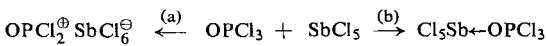
4. Während Phosphinsulfide bereits durch Alkylhalogenide zu Alkylthiophosphoniumsalzen alkyliert werden^[35], gelingt die analoge Reaktion bei Phosphinoxiden erst mit stärkeren Alkylierungsmitteln^[36]. Die O → S-Transalkylierung ist ein Charakteristikum zahlreicher Thionophosphor- und -phosphonsäureester (vgl. Abschnitt V 2b).

5. Die „weichen Säuren“ JCl , JBr , J_2 ^[21] bilden mit Thiophosphoryl-Verbindungen stabilere Addukte als mit Phosphoryl-Verbindungen^[27, 37]. Selbst die weniger „weichen“ und stärker oxidierend wirkenden Halogene Br_2 und Cl_2 geben mit Thiophosphoryl-Verbindungen charakteristische Reaktionen (vgl. Abschnitt III).

Aus diesen Beispielen ergibt sich bereits eine Unterteilung der zu besprechenden Elektrophile in Metallsalze, Halogenierungsmittel, Carbonyl- und Phosphoryl-Verbindungen sowie Alkylierungsmittel.

II. Reaktionen mit Metallsalzen^[*]

Die zahlreichen kristallinen Additionsverbindungen von Phosphinoxiden, Phosphin-, Phosphon- und Phosphorsäure-Derivaten mit Metallsalzen kommen ebenso wie die bei Extraktionsprozessen mit Phosphoryl-Verbindungen in Lösung vorliegenden Solvate durch eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Phosphoryl-Sauerstoff und Metall zustande. Selbst in Systemen wie $\text{OPCl}_3/\text{SbCl}_5$, in denen man zunächst Chloridionen-Übergänge gemäß (a) („solvent system concept“) für wahrscheinlicher hielt als eine Adduktbildung am Sauerstoff (Koordinationsmodell gemäß (b)), hat sich (b) als bedeutsamer erwiesen^[38–41].



[33] C. Stölzer u. A. Simon, Naturwissenschaften 46, 377 (1959); Chem. Ber. 96, 881, 896 (1963).

[34] G. M. Kosolapoff, Science [New York] 108, 485 (1948); M. Baudler u. W. Giese, Z. anorg. allg. Chem. 290, 258 (1957).

[35] A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1508 (1907).

[36] A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll, Angew. Chem. 77, 737 (1965).

[37] R. A. Zingaro, R. E. McGlothlin u. E. A. Meyers, J. physic. Chem. 66, 2579 (1962).

[*] Hierunter sollen auch die kovalenten Halogenide verstanden werden.

[38] V. Gutmann, J. physic. Chem. 63, 378 (1959); Österr. Chemiker-Ztg. 62, 326 (1961).

[39] Vgl. die Diskussion bei R. S. Drago u. K. F. Purcell, Progr. inorg. Chem. 6, 271 (1964).

[40] M. Baaz u. V. Gutmann, Mh. Chem. 90, 426 (1959); V. Gutmann u. M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. 298, 121 (1959).

[41] J. Lindqvist: Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.

Zum Nachweis der P=O-Metall-Koordination eignen sich neben der Röntgenstrukturanalyse^[41] vor allem IR-Messungen. Die Bildung einer koordinativen Bindung vom Sauerstoff zum Metall schwächt die Rückdrift von Elektronen des Sauerstoffs zum Phosphor und damit den P=O-Bindungsgrad, was sich in einer starken bathochromen Verschiebung der P=O-Frequenz bemerkbar macht^[42, 43]. Falls die dadurch gleichfalls bedingte Verringerung der Elektronendichte am Phosphor nicht von anderen Substituenten ausgeglichen werden kann, hat dies weiterhin eine Verschiebung der ^{31}P -Resonanzlinie nach niedrigerem Feld zur Folge^[44, 45].

Von Thiophosphoryl-Verbindungen waren bis vor kurzem nur wenige Metallsalz-Addukte bekannt. Kürzlich wurden jedoch von mehreren Arbeitskreisen neue Verbindungen beschrieben, die die bisherige Meinung, der Donator-Charakter des Thiophosphoryl-Schwefels sei völlig unbedeutend, revisionsbedürftig erscheinen lassen. Allerdings sind die Addukte der Phosphoryl-Verbindungen im allgemeinen merklich stabiler als die der Thiophosphoryl-Verbindungen mit Ausnahme nur einiger Addukte von Thionophosphaten^[46, 47] und Phosphinsulfiden^[20] vor allem mit Ag- und Hg(II)-Salzen. Die Ansicht Ahrlands^[48], daß die koordinative Bindung zwischen einer „weichen Base“ und einem typischen B-Metall durch Rückbindung von d-Elektronen des Metalls zum Liganden verstärkt werden kann, bietet hierfür eine plausible Erklärung.

Neuerdings wurde auch gezeigt, daß die P=S-Frequenz durch die Bildung einer Metall-Schwefel-Koordination ebenfalls merklich bathochrom verschoben wird^[20, 49–51].

1. Thiophosphorylhalogenide

Während z. B. sehr viele Phosphoroxidchlorid-Addukte bekannt sind^[41], hat man von Thiophosphorylhalogeniden bisher offenbar^[53–55] nur die Verbindungen $\text{SPCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ^[52], $\text{SPBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ ^[52a], $\text{SPCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ ^[52–54]

[42] J. C. Sheldon u. S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. 80, 4775 (1958).

[43] F. A. Cotton, R. D. Barnes u. E. Bannister, J. chem. Soc. (London) 1960, 2199.

[44] J. L. Burdett u. L. L. Burger, Canad. J. Chem. 44, 111 (1966).

[45] M. Becke-Goehring u. A. Slawisch, Z. anorg. allg. Chem. 346, 295 (1966).

[46] G. Hilgetag, K.-H. Schwarz, H. Teichmann u. G. Lehmann, Chem. Ber. 93, 2687 (1960).

[47] G. Hilgetag, H. Teichmann u. M. Krüger, Chem. Ber. 98, 864 (1965).

[48] St. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davies u. A. A. Williams, J. chem. Soc. (London) 1958, 276.

[49] J. Philip u. C. Curran, 147. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, Abstracts S. 28L.

[50] H. Teichmann, Angew. Chem. 77, 809 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 785 (1965).

[51] D. W. Meek u. P. Nicpon, J. Amer. chem. Soc. 87, 4951 (1965).

[52] R. Ch. Paul, K. Ch. Malhotra u. G. Singh, J. Indian chem. Soc. 37, 105 (1960).

[52a] W. van der Veer, Dissertation, Universität Groningen 1965.

[53] R. Gut u. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 42, 2156 (1959).

[54] F. Jelinek u. W. van der Veer, 7. Internat. Conf. on Coordination Chemistry 1962, Abstracts S. 230.

[55] E. W. Wartenberg u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 329, 269 (1964); H. S. Booth u. J. H. Walkup, J. Amer. chem. Soc. 65, 2334 (1943); L. A. Niselson, Z. neorg. Chim. 5, 1634 (1960).

und $\text{SPBr}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ ^[54] erhalten. $\text{SPBr}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur, $\text{SPCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ beim Erhitzen^[54]. Die geringe Stabilität sowie kalorimetrische Messungen^[56] weisen auf einen entschieden geringeren Donatorcharakter für den Schwefel in den Thiophosphorylhalogeniden als für den Sauerstoff im OPCl_3 .

Nach ^{31}P -NMR- sowie Leitfähigkeits-Messungen scheint $\text{SPCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ in Lösung als Chloro-Komplex $\text{SPCl}_2^+ \text{AlCl}_4^-$ vorzuliegen^[57]. Bei vergleichbaren OPCl_3 -Addukten, die in Lösung analog dissoziieren^[40], haben Röntgenstrukturuntersuchungen für den kristallinen Zustand jedoch unzweideutig eine P=O-Metall-Koordination nachgewiesen^[41]; entsprechende Untersuchungen an Thiophosphoryl-Verbindungen stehen noch aus.

2. Thiophosphorylamide

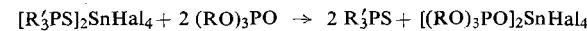
Vom Tripiperidid und Tripyrrolidid der Thiophosphorsäure wurden Addukte mit PdCl_2 , CdBr_2 und CdJ_2 ^[49], vom Triis-methylamid, Tris-cyclohexylamid, Trimorpholid und Tripiperidid Addukte mit SnCl_4 und SnBr_4 erhalten^[58].

Eine Metall-Stickstoff-Koordination kann in diesen Verbindungen auf Grund der IR-Spektren ausgeschlossen werden (die CdHal_2 -Addukte zeigen bathochrome P=S-Frequenzverschiebungen von 20–40 cm^{-1} ^[49]; die P=S-Frequenz des Tris-cyclohexylamids von 652 cm^{-1} liegt im SnCl_4 -Addukt bei 610, im SnBr_4 -Addukt bei 607 cm^{-1} ^[58]).

3. Phosphinsulfide und Diphosphhindsulfide

Eine Verbindung des Triäthylphosphinsulfids mit PtCl_2 wurde bereits 1857 erwähnt^[59]. Die in Tabelle 2 aufgeführten Phosphinsulfid-Addukte sind jedoch bis auf zwei Ausnahmen^[60, 61] erst in den letzten drei Jahren erhalten worden. Weitere Darstellungsversuche blieben erfolglos^[20, 49, 61, 62].

Die Frequenzverschiebungen liegen etwa in der gleichen Größenordnung wie bei Phosphinoxid-Addukten, was die Annahme analoger Bindungsverhältnisse rechtfertigt. Die Größe von $\Delta\nu_{\text{P=S}}$ gestattet allerdings keinen Schluß auf die Komplexstabilität. So können die Addukte der Trialkylphosphinsulfide teilweise unzersetzt sublimiert werden^[50], während die des Triphenylphosphinsulfids beim Erwärmen meist zerfallen^[20]. Die SnHal_4 -Verbindungen der Trialkylphosphinsulfide reagieren mit Trialkylphosphaten oder -thiolphosphaten unter vollständigem Ligandenaustausch:



[56] M. Zackrisson, Acta chem. scand. 15, 1785 (1961).

[57] L. Maier, Z. anorg. allg. Chem. 345, 29 (1966).

[58] H. Teichmann, unveröffentlicht.

[59] A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1 (1857).

[60] L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 77, 518 (1947).

[61] E. Bannister u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1960, 1959.

[62] K. Issleib u. H. Reinhold, Z. anorg. allg. Chem. 314, 113 (1962); B. W. Fitzsimmons, P. Gans, B. C. Smith u. M. A. Wasef, Chem. and Ind. 1965, 1698.

Tabelle 2. Additionsverbindungen tertiärer Phosphinsulfide. $\Delta\nu_{\text{P=S}}$ = Differenz zwischen der P=S-Frequenz im freien Phosphinsulfid und im Addukt.

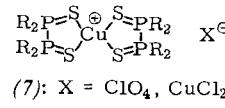
Verbindung	Fp (°C)	$\Delta\nu_{\text{P=S}}$ (cm^{-1})	Lit.
$2(\text{CH}_3)_3\text{PS} \cdot \text{SnCl}_4$	196–199	–36	[50]
$2(\text{CH}_3)_3\text{PS} \cdot \text{SnBr}_4$	182–184	–37	[50]
$2(\text{CH}_3)_3\text{PS} \cdot \text{ZnJ}_2$	–	–30	[51]
$2(\text{CH}_3)_3\text{PS} \cdot \text{CdJ}_2$	–	–27	[51]
$2(\text{CH}_3)_3\text{PS} \cdot \text{HgCl}_2$	–	–37	[51]
$4(\text{CH}_3)_3\text{PS} \cdot \text{CuClO}_4$	–	–	[63]
$2\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS} \cdot 3\text{HgBr}_2$	93	–	[64]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot 2\text{HgCl}_2$	–	–	[60]
$2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{SnCl}_4$	194–196	–8	[50]
$2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{SnBr}_4$	182–184	–13, –32	[50]
$2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{PS} \cdot \text{SnCl}_4$	166–166,5	–25, –38	[50]
$2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{PS} \cdot \text{SnBr}_4$	176–177	–30, –43	[50]
$2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS} \cdot \text{SnCl}_4$	93–95	–	[50]
$2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS} \cdot \text{SnBr}_4$	101–102	–48, –55	[50]
$2(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PS} \cdot \text{SnCl}_4$	174–177	–44	[50]
$2(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PS} \cdot \text{SnBr}_4$	155–157	–40	[50]
$2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{PdCl}_2$	236	–	[61]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{AuCl}_3$	~140	–	[65]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{AuCl}$	>130	–	[65]
$4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	206–210	–52	[66]
$2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{HgBr}_2$	–	–77 [*]	[49]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{HgCl}_2$	225–226	–43	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{AlBr}_3$	93–95	–56	[20]
$2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{SnCl}_4$	163–166	–55	[20]
$2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{TiCl}_4$	88–90	–102	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot 2\text{TiCl}_4$	85–88	–57	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{TiBr}_4$	240–250	–102	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{SbCl}_5$	72–73	–96	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{NbCl}_5$	128–130	–62	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{TaCl}_4$	202–205	–62	[20]
$2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{AgNO}_3$	160	–32	[67]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{AgNO}_3$	82–83	–51	[67]

[*] Dieser Wert ist wahrscheinlich zu hoch, da $\nu_{\text{P=S}}$ im $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$ unrichtig angegeben wurde.

Durch Trialkylthionophosphate oder Diäthyläther dagegen werden sie nicht zerlegt, im Gegensatz zu dem sehr unbeständigen SnCl_4 -Addukt des Triphenylphosphinsulfids. Die relative Donatorstärke gegenüber Zinn(rv)-halogeniden nimmt also in der Reihe $(\text{RO})_3\text{PO} > (\text{RO})_2(\text{RS})\text{PO} > \text{R}_3\text{PS} > (\text{RO})_3\text{PS}, \text{R}_2\text{O} > \text{Ar}_3\text{PS}$ ab^[68].

Phosphinsulfide reduzieren Cu(II) zu Cu(I)^[63] und teilweise Fe(III) zu Fe(II)^[20]; $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ disproportioniert bei der Umsetzung mit Triphenylphosphinsulfid^[66]. Die dabei entstehenden Ionen sind stets „weichere“ Säuren als die Ausgangsprodukte und somit besser zur Komplexbildung mit dem Phosphinsulfid geeignet.

Von Diphosphhindsulfiden sind folgende Verbindungen dargestellt worden: $2\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2 \cdot \text{CuClO}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$); $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2 \cdot \text{CuCl}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$)^[51]; $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2 \cdot \text{SnHal}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$,



[63] P. E. Nicpon u. D. W. Meek, 151. Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, Abstracts H-63.

[64] L. Maier: Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 2, Interscience Publ., New York-London-Sydney 1965, S. 116.

[65] J. M. Keen, J. chem. Soc. (London) 1965, 5751.

[66] R. A. Potts u. A. L. Allred, Inorg. Chem. 5, 1066 (1966).

[67] H. Teichmann, I. Schwandt u. G. Hilgetag, unveröffentlicht.

[68] H. Teichmann, Vortrag auf der 3. Allunionskonferenz über Chemie und Anwendung phosphororganischer Verbindungen, Moskau, 27. Okt. 1965.

$n\text{-C}_4\text{H}_9$; Hal = Cl, Br)^[50,58]. Die Cu(I)-Addukte entstehen aus Diphosphindisulfid und Cu(II)-Salz in Äthanol. Aus Leitfähigkeitsmessungen wurde auf eine Chelat-Struktur (7) geschlossen^[51]. Die teilweise extrem schwerlöslichen SnHal_4 -Verbindungen scheinen anders gebaut zu sein.

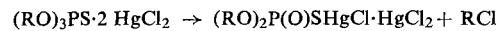
4. Thiophosphate, -phosphonate und -phosphinate

Gegenüber diesen Verbindungsklassen tritt das unterschiedliche Verhalten „harter“ und „weicher“ Säuren besonders deutlich zutage. Während die Metall-Schwefelkoordination in den Reaktionsprodukten mit weichen Säuren erhalten bleibt, streben die A-Metalle danach, die Metall-Schwefel-Bindungen zu lösen.

a) Reaktionen mit „weichen“ Säuren

Feste Addukte von Thionophosphorsäure-triestern wurden mit HgCl_2 ^[47, 69–71], AuCl_3 , PtCl_4 ^[69], AgNO_3 ^[46, 69], AgNO_2 und AgBF_4 ^[46] erhalten. Bei Dithiophosphaten hatte bereits Carius die Bildung kristalliner Verbindungen mit Ag- und Hg-Salzen beobachtet^[72]. Auch Thionophosphon- und -phosphinsäureester geben kristalline AgNO_3 -Addukte^[73]. Von Phosphorsäureestern sind analoge Verbindungen nicht bekannt; z. B. reagiert Triphenylphosphat im Gegensatz zum Triphenylthionophosphat nicht mit AgNO_3 ^[46].

Die durch die Bildung der Schwefel-Metall-Koordination verursachte Positivierung des Phosphoratoms macht entweder dieses selbst oder – bei Alkylestern – das α -Kohlenstoff-Atom eines Esterrestes einem nucleophilen Angriff leichter zugänglich. Daher sind die Additionsverbindungen der Trialkylthionophosphate mit B-Metallsalzen meist nicht sehr beständig. So spalten die HgCl_2 -Addukte (8) teils bereits bei der Darstellung, spätestens aber beim Erhitzen, Alkylchlorid ab^[69, 74]:



(8)

(9)

Eine Reihe definierter Entalkylierungsprodukte (9) wurde beschrieben^[69]. Dialkylthiophosphorsäurechloride und -fluoride reagieren mit Quecksilber(II)-chlorid oder -acetat in gleicher Weise^[75]. In Dialkylacylthionophosphaten (10) wird der Acylrest besonders leicht abgelöst, so daß man diese Verbindungen

[69] P. Pitschimuka, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3854 (1908); J. prakt. Chem. [2] 84, 746 (1911); J. russ. physik.-chem. Ges. 44, 1406 (1912), speziell S. 1448f.

[70] W. G. Emmett u. H. O. Jones, J. chem. Soc. (London) 99, 713 (1911).

[71] Hu Ping-Fang, Li Shou-Cheng u. Cheng Wan-Yi, Acta chim. sin. 22, 49 (1956); Chem. Abstr. 52, 6156 (1958).

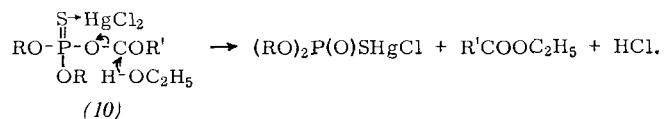
[72] L. Carius, Ann. Chem. Pharm. 119, 289 (1861).

[73] G. Hilgetag, P. Gregorzewski u. H. Teichmann, unveröffentlicht.

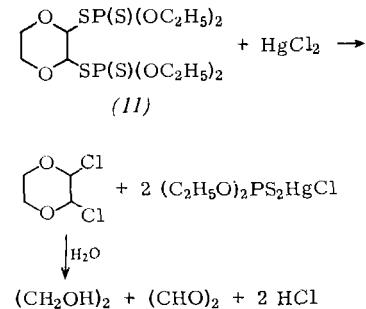
[74] F. Feher u. A. Blümcke, Chem. Ber. 90, 1934 (1957).

[75] K.-H. Lohs u. A. Donner, persönliche Mitteilung.

gen nach Versetzen mit alkoholischer HgCl_2 -Lösung quantitativ alkalimetrisch bestimmen kann^[76].

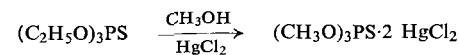


Eine analoge Reaktion wird zur Bestimmung des Insektizids Delnav (11) verwendet^[77].



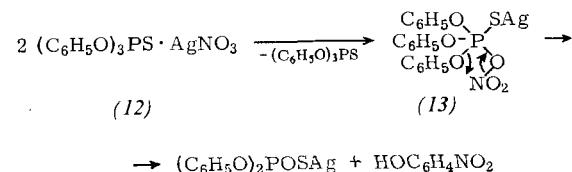
Sie ist indes nicht charakteristisch für Thiophosphate, sondern wird bei Mercaptalen allgemein beobachtet^[78].

Die außerordentliche Steigerung der elektrophilen Reaktivität des Phosphoratoms durch die koordinative Betätigung des Thionoschwefels zeigt sich besonders drastisch in der bereits bei Raumtemperatur ablaufenden Umesterung von Trialkylthionophosphaten in Gegenwart von HgCl_2 ^[79]:



Die durch Cu-Ionen katalysierte Hydrolyse von Thionophosph- und Thionophosphorsäure-*p*-nitrophenylestern^[80] sowie die durch Ag-Ionen katalysierte Bildung von 4-tert.-Butyl-methylenecyclohexan aus 1-Hydroxy-4-tert.-butylcyclohexylmethanthionophosphorsäure-dimethylester^[81] dürften auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Ebenso ungewöhnlich ist die glatte Spaltung der Triarylthionophosphate durch Silbernitrat^[46, 82], die am besten mit einem Angriff des Nitrat-Ions am Phosphor-Atom erklärt wird.



Dagegen ist die entsprechende Reaktion der Trialkylthionophosphate, die ebenfalls über Additionsverbin-

[76] M. J. Kabatschnik, T. A. Mastrjukowa, N. P. Rodionowa u. E. M. Popow, Ž. obšč. Chim. 26, 120 (1956).

[77] C. L. Dunn, J. agric. Food Chem. 6, 203 (1958).

[78] T. A. Mastrjukowa u. a., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1956, 443; Chem. Abstr. 50, 16662 (1956).

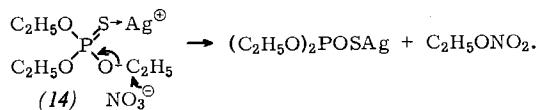
[79] R. Donner, Kh. Lohs u. H. Holzhäuser, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 8, 240 (1966); Z. anorg. allg. Chem. 347, 156 (1966).

[80] J. A. A. Ketelaar, H. R. Gersmann u. M. M. Beck, Nature (London) 177, 392 (1956).

[81] E. J. Corey u. G. T. Kwiatkowski, J. Amer. chem. Soc. 88, 5654 (1966).

[82] G. Hilgetag, G. Lehmann, A. Martini, G. Schramm u. H. Teichmann, J. prakt. Chem. [4] 8, 207 (1959).

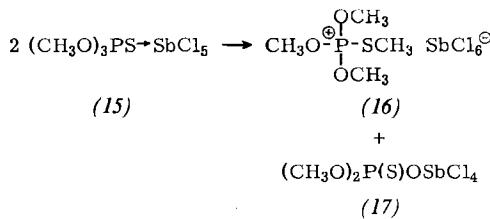
dungen (14) verläuft [46], offenbar eine echte Entalkylierung:



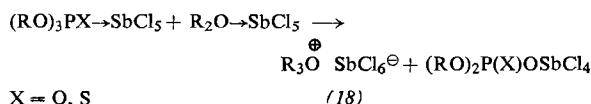
Andernfalls sollte bei der Umsetzung von Methyl-diphenyl- sowie von Dimethyl-phenylthionophosphat mit AgNO_3 neben Methylnitrat auch Nitrophenol auftreten, was nicht der Fall ist^[83].

b) Reaktionen mit „harten“ Säuren

Thionophosphorsäure-triester reagieren mit Metallhalogeniden vom Typ der Friedel-Crafts-Katalysatoren wie $SbCl_5$ ^[84, 85], $SnCl_4$, $SnBr_4$ ^[86], $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ ^[47], und zwar um so bereitwilliger, je größer das Alkylierungsvermögen der Ester ist. Die isolierbaren kristallinen Reaktionsprodukte enthalten jedoch in keinem Falle mehr eine Schwefel-Metall-Koordination. Die durch die Adduktbildung bedingte Positivierung des Phosphoratoms erleichtert auch hier die Heterolyse einer *O*-Alkyl-Bindung, was aber zusammen mit der großen Nucleophilie des Schwefels gegenüber tetraedrischem Kohlenstoff und der Tendenz der A-Metalle zur Koordinierung mit „härteren“ Basen zu Thiolverbindungen führt. So kann man beispielsweise aus Trimethylthionophosphat und $SbCl_5$ bei $-80^\circ C$ zwar ein 1:1-Addukt (15) erhalten, das sich aber bereits unterhalb Raumtemperatur quantitativ in ein Quasiphosphonium-hexachloroantimonat (16) und ein unbeständiges Entalkylierungsprodukt (17) umwandelt^[84].



Trimethylphosphat dagegen gibt ein beständiges Addukt $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} \rightarrow \text{SbCl}_5$ ^[87]. Das außerordentliche Alkylierungsvermögen dieses Adduktes und auch das von (15) lässt sich präparativ z. B. bequem zur Darstellung von Trialkyloxoniumsalzen (18) ausnutzen^[88].



[83] G. Hilgetag, I. Schwandt u. H. Teichmann, unveröffentlicht.

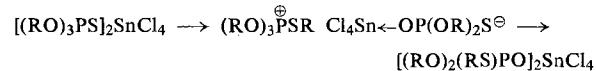
[84] H. Teichmann u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 96, 1454 (1963).
 [85] G. Hilgetag u. H. Teichmann, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 6, 439 (1964).

[86] H. Teichmann u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 98, 856 (1965).

[87] G. Hilgetag, H. Teichmann u. M. Jatkowski, unveröffentlicht.

[88] G. Hilgetag u. H. Teichmann, Chem. Ber. 96, 1446 (1963).

Da Quasiphosphonium-Ionen vom Typ (16) schon durch schwache Nucleophile leicht zu Trialkylthiophosphaten entalkyliert werden^[89] und andererseits A-Metalle gewöhnlich die Sauerstoff- vor der Chlorid-Ionen-Koordination bevorzugen, setzen sich Thionophosphate mit den meisten Lewissäuren weiter zu Thiolphosphat-Addukten um^[47, 85, 86].



(Näheres über diese Reaktion siehe Abschnitt V 2b.) Einige Thiolphosphat-Addukte von Fe(III)-Salzen waren bereits vor Jahrzehnten dargestellt, aber fälschlich als Thionophosphat-Addukte angesehen worden^[69] (ausgehend von den isomeren Thiolestern erhält man die gleichen Addukte^[47]).

Die Abhängigkeit dieser Isomerisierung vom Alkylierungsvermögen zeigt sich auffällig in der Reihe



Während Thiophosphonat mit Zinn(IV)-halogeniden ebenfalls – wenn auch erheblich langsamer als Thiophosphat – zu Thiolphosphonat-Addukten isomerisiert, bleibt die Reaktion beim Thiophosphinat auf der Stufe des Thionoester-Adduktes stehen. Hier liegt erstmals der Fall vor, daß Thiono- und Thioester nicht identische, sondern isomere Addukte ergeben^[68]. In beiden isomeren Reihen zeigen starke bathochromic Verschiebungen der P=O- bzw. P=S-Frequenz den Ort der Bindung an^[58] (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Isomere Addukte von Thiophosphinaten.

Verbindung	Fp (°C)	$\nu_{\text{P=O}}$ (cm $^{-1}$)	$\nu_{\text{P=S}}$ (cm $^{-1}$)
(CH ₃ O)(CH ₃) ₂ PS	—	—	585
[(CH ₃ O)(CH ₃) ₂ PS] ₂ SnCl ₄	121—122	—	538
[(CH ₃ O)(CH ₃) ₂ PS] ₂ SnBr ₄	105—107	—	540
(CH ₃ S)(CH ₃) ₂ PO	40	1190	—
[(CH ₃ S)(CH ₃) ₂ PO] ₂ SnCl ₄	127,5—129	1085—1125	—
[(CH ₃ S)(CH ₃) ₂ PO] ₂ SnBr ₄	116—118	1075—1105	—

III. Reaktionen mit Halogenierungsmitteln

Die wichtigsten hierher gehörenden Elektrophile sind die elementaren Halogene und das Sulfurylchlorid. Deutlicher als bei den Reaktionen mit Metallsalzen kann man hier zwei Reaktionstypen danach unterscheiden, ob das Phosphor-Atom Alkoxy- (oder OH- bzw. SH-)Gruppen trägt oder nicht. Im ersten Falle erfolgt der sekundäre Angriff eines Nucleophils am Alkylrest (oder am Proton), anderenfalls dagegen am Phosphor-Atom unter Austausch des Schwefels gegen Halogen (bzw. – vor allem mit Thionylchlorid – gegen Sauerstoff).

Halogene oxidieren Thiophosphoryl-Verbindungen in Gegenwart von Wasser zu Phosphoryl-Verbindungen und Sulfat; oxidierendes Agens sind dabei Hypohalogenit-Ionen, die sich durch ihre große nucleophile Kraft gegenüber tetraedrischem Phosphor auszeichnen. Auf diese und ähnliche Oxidationen kann hier trotz ihrer präparativen^[90] und analytischen Bedeutung^[91] nicht eingegangen werden.

[89] G. Hilgetag u. H. Teichmann, Chem. Ber. 96, 1465 (1963).

[90] *H. O. Fallscheer u. J. W. Cook, J. Assoc. off. agric. Chemists* 39, 691 (1956).

[91] K. Graves, J. agric. Food Chem. 6, 30 (1958).

1. Phosphinsulfide und Diphosphindisulfide

Triarylphosphinsulfide bilden kristalline Additionsverbindungen mit JCl , JBr und J_2 ^[19, 37, 92, 93]. Diese Addukte sind stabiler als die der entsprechenden Phosphinoxide^[19, 37]. IR-Spektren^[19, 93] und Röntgenstrukturuntersuchungen^[19] beweisen die Schwefel-Halogen-Koordination und schließen eine Wechselwirkung zwischen Halogen und aromatischem Kern aus.

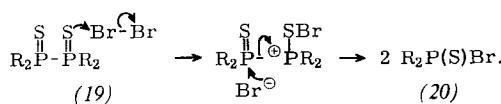
Tabelle 4. Additionsverbindungen $\text{R}_2\text{R}'\text{PS}\cdot\text{Hal}_2$. $\Delta\nu_{\text{P}=\text{S}}$ = Differenz zwischen der $\text{P}=\text{S}$ -Frequenz im freien Phosphinsulfid und im Addukt.

	R'	Hal_2	Fp (°C)	$\Delta\nu_{\text{P}=\text{S}}$ (cm ⁻¹)	Lit.
hthyl	C_6H_5	JCl	124	-38	[92, 93]
	C_6H_5	JBr	151,5	—	[92, 93]
	C_6H_5	JBr	137-140	-29	[19]
	C_6H_5	$\text{J}_2^{[*]}$	140	-37	[92, 93]
hthyl	1-Naphthyl	JBr	155-156	-20	[19]
	1-Naphthyl	J_2	157-160	-12	[19]
hthyl	C_6H_5	J_2	117-120	-23	[19]
	1-Naphthyl	J_2	174-176	-32	[19]
hyl-1-naphthyl	4-Methyl-1-naphthyl	J_2	161-166	-10	[19]
	C_6H_5	J_2	177-180	-13	[19]
hyl-1-naphthyl	4-Methyl-1-naphthyl	J_2	233-245	-17	[19]

[*] Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS} \cdot \text{J}_2$.

Mit Cl_2 und Br_2 bleibt die Reaktion nicht bei den Addukten stehen, sondern führt unter Substitution am positivierten Phosphoratom zu Halogenphosphoranen und Schwefelhalogeniden. Aus Diarylthiophosphinsäurechloriden z. B. erhält man so Diarylchlorophosphorane^[94]; die analoge Chlorierung von SPCl_3 zum PCl_5 ist schon lange bekannt^[95].

Die ungewöhnlich leicht verlaufende Spaltung der Tetraalkydiphosphindisulfide (19) durch Cl_2 ^[96, 97], Br_2 ^[96-98] oder SO_2Cl_2 ^[97-99] zu Dialkylthiophosphinsäurehalogeniden (20) ist analog erklärbar^[100]:



Im Einklang mit dieser Auffassung werden Dithio- (21a)^[101] und Monothiohypophosphate (21b)^[102] bereits unterhalb 0 °C durch SO_2Cl_2 in stark exothermer Reaktion gespalten,

[92] R. A. Zingaro u. E. A. Meyers, Inorg. Chem. 1, 771 (1962); R. A. Zingaro u. R. M. Hedges, J. physic. Chem. 65, 1132 (1961).

[93] R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 2, 192 (1963).

[94] W. G. Craig u. W. A. Higgins, US-Pat. 2727073 (13. Dez. 1955), Lubrizol Corp.; Chem. Abstr. 50, 9445 (1956).

[95] Chevrier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 68, 1174 (1869).

[96] W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strohberg u. J. Metten, Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962).

[97] R. Cölln u. G. Schrader, DAS 1054453 (12. Febr. 1958) Farbenfabriken Bayer A.-G.; Chem. Zbl. 1959, 12696.

[98] L. Maier, Chem. Ber. 94, 3051 (1961).

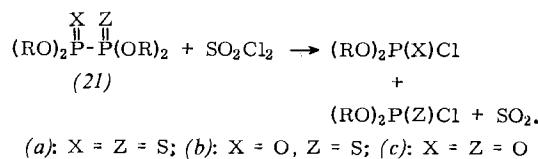
[99] H. Schlör u. G. Schrader, DAS 1067021 (31. Mai 1958) Farbenfabriken Bayer A.-G.; Chem. Zbl. 1960, 5319.

[100] B. Miller, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 2, Interscience Publ., New York-London-Sydney 1965, S. 142.

[101] L. Almasi u. L. Paskucz, Chem. Ber. 96, 2024 (1963).

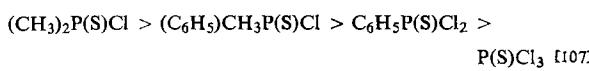
[102] J. Michalski, W. Stec u. A. Zwierzak, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. 13, 677 (1965).

während bei den schwefelfreien Verbindungen (21c) Kochen unter Rückfluß erforderlich ist^[103].



Da Dialkylthiophosphinsäurehalogenide selbst mit Halogenierungsmitteln nach dem gleichen Prinzip reagieren, erhält man aus Tetraalkyldiphosphindisulfiden mit überschüssigem Cl_2 oder Br_2 Dialkyltrihalogenphosphorane^[96], mit überschüssigem SO_2Cl_2 Dialkylphosphinsäurechloride^[98, 104]. Mit SOCl_2 an Stelle von SO_2Cl_2 sind Thiophosphinsäurechloride zwar nachweisbar^[105], jedoch nicht mehr isolierbar^[105-107].

Auch Thiophosphonsäuredihalogenide^[107, 108] und Phosphinsulfide^[107-110] gehen mit SOCl_2 in die entsprechenden Phosphorylverbindungen über. Für diese Reaktion ist die Elektronendichte am Schwefel- und nicht am Phosphoratom maßgeblich, was sich aus dem starken Abfall der Reaktivität in der Reihe



ergibt.

Ein gleichartiger Substituenteneinfluß wird auch bei der Reaktion mit SbF_3 beobachtet: Phosphinsulfide und Diphosphindisulfide geben Di- bzw. Trifluorophosphorane^[111], Trialkylthionophosphate reagieren nicht^[111], Thiophosphonsäuredichloride^[112] und Thiophosphorsäureamiddichloride^[113] tauschen nur Halogen aus.

2. Thiophosphor-, Thiophosphon- und Thiophosphinsäurederivate

a) Ester, Esterchloride und -amide

Additionsverbindungen von Trialkylthionophosphaten mit J_2 wurden in Lösung nachgewiesen; sie sind stabiler als die entsprechenden Trialkylphosphat-Addukte^[27]. Mit Cl_2 und Br_2 reagieren Trialkylthiono-

[103] J. Michalski u. T. Modro, Chem. and Ind. 1960, 1570.

[104] R. Cölln u. G. Schrader, DAS 1056606 (14. Mai 1958) Farbenfabr. Bayer A.-G.; Chem. Zbl. 1959, 17390.

[105] L. Maier, Angew. Chem. 71, 575 (1959); Chem. Ber. 94, 3056 (1961).

[106] H. J. Harwood u. K. A. Pollart, US-Pat. 3104259 (20. Juli 1959) Monsanto Chem. Co.; Chem. Zbl. 1965, 38-2479.

[107] K. A. Pollart u. H. J. Harwood, J. org. Chemistry 27, 4444 (1962).

[108] H. J. Harwood u. K. A. Pollart, US-Pat. 3082256 (20. Juli 1959) Monsanto Chem. Co.; Chem. Zbl. 1964, 46-2222.

[109] H. J. Harwood u. K. A. Pollart, J. org. Chemistry 28, 3430 (1963).

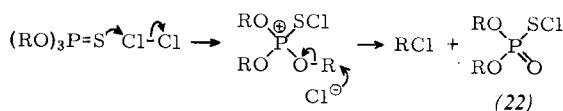
[110] L. Maier, Helv. chim. Acta 47, 120 (1964).

[111] R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 421 (1964).

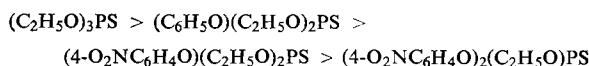
[112] R. Schmutzler, J. inorg. nucl. Chem. 25, 335 (1963); H. L. Boter u. A. J. J. Ooms, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 21 (1966).

[113] G. Schrader, unveröffentlicht; zitiert in: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1964, Bd. XII/2, S. 753.

phosphate bereits unterhalb 0 °C unter Abspaltung von Alkylhalogenid zu Bis(alkoxy)phosphoryl-sulfenylchloriden (22) (Michalski-Reaktion) [114, 115]:



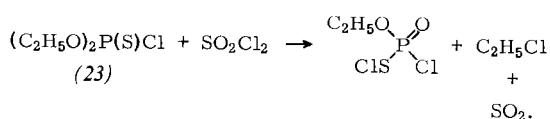
Vorteilhafter als elementares Halogen ist Sulfurylchlorid zur Darstellung von (22) [114–116]. Dialkylesteramide, Dialkylaryl- und Diarylalkylester der Thiophosphorsäure reagieren grundsätzlich in gleicher Weise [115]. Der Umsatz fällt jedoch in der Reihe



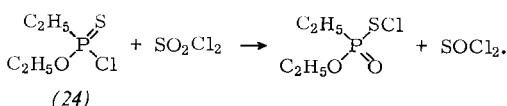
stark ab (der Äthyl-bis(4-nitrophenyl)ester reagiert gar nicht mehr), was wiederum den Substituenteneinfluß auf die nucleophile Kraft des Thionoschwefels demonstriert [115]; für die Bereitschaft zur Alkylspaltung durch ein am α -Kohlenstoffatom angreifendes Nucleophil gilt die ungekehrte Reihenfolge [2].

Da sich Verbindungen (22) wie Alkansulfenylchloride an Mehrfachbindungssysteme addieren [114–117], ist die Michalski-Reaktion präparativ recht interessant.

Auch Dialkylthiophosphorsäurechloride (23) sind dieser Reaktion zugänglich [118].



Dagegen wird von Thiophosphonsäureesterchloriden (24) ein anderer Reaktionsablauf berichtet [119], wonach der nucleophile Angriff im 2. Schritt nicht am Kohlenstoff-, sondern am Phosphor-Atom stattfinden soll.



Dieser Reaktionstyp ist zwangsläufig auch beim Triphenylthionophosphat anzutreffen, das mit Cl_2 [115] oder SO_2Cl_2 [115, 120] Tris(phenoxy)dichlorphosphoran (oder ionische Produkte gleicher Bruttoformel) liefert. Die Bildung von Methanphosphonsäure-esterchloriden aus Thiophosphonsäuredialkylestern und Thionylchlorid [121]

[114] J. Michalski u. A. Skowronska, Chem. and Ind. 1958, 1199.

[115] J. Michalski, B. Pliszka-Krawiecka u. A. Skowronska, Roczniki Chem. 37, 1479 (1963).

[116] W. H. Mueller, R. M. Rubin u. P. E. Butler, J. org. Chemistry 31, 3537 (1966).

[117] J. Michalski, B. Borecka u. S. Musierowicz, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. 6, 159 (1958); B. Borecka, T. Kapecka u. J. Michalski, Roczniki Chem. 36, 87 (1962); J. Michalski u. S. Musierowicz, ibid. 36, 1655 (1962).

[118] G. C. Vegter, US-Pat. 3081329 (26. Jan. 1960) Shell Oil Comp.; Chem. Zbl. 1965, 1-2370.

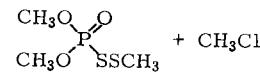
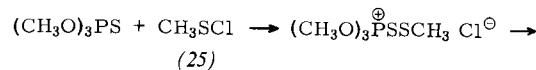
[119] Ju. G. Gololobow u. W. W. Semidetko, Ž. obšč. Chim. 36, 950 (1966).

[120] A. C. Poskus, J. E. Herweh u. L. F. Hass, J. Amer. chem. Soc. 80, 5022 (1958).

[121] Z. Pelchowicz, J. chem. Soc. (London) 1961, 238.

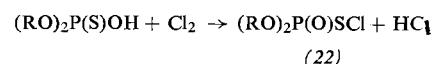
verläuft möglicherweise ebenfalls über ein Sulfenylchlorid, das beim Erwärmen Schwefel abspaltet.

Auch die Umsetzung von Trialkylthionophosphaten mit Alkansulfenylchloriden (25) [122] folgt dem Schema der Michalski-Reaktion.

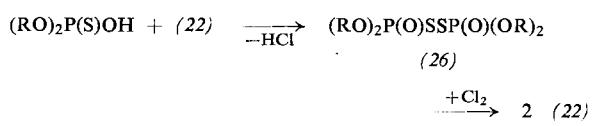


b) Thiosäuren und Thiosäureanhydride

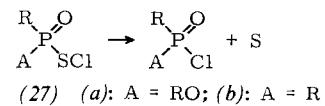
Dialkylthiophosphorsäuren und ihre Salze reagieren wie die Triester mit Cl_2 [123] oder SO_2Cl_2 [123, 124] zu Sulfenylchloriden (22). Die Bruttogleichung täuscht



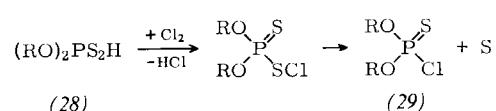
hier allerdings darüber hinweg, daß (22) als außerordentlich starkes Elektrophil sofort mit der im Überschuß vorhandenen Dialkylthiophosphorsäure zum Disulfid (26) reagiert, welches seinerseits wiederum chlorierend zu (22) gespalten wird [123].



Die analog darstellbaren Alkylalkoxyphosphorylsulfenylchloride (27a) zersetzen sich leicht unter Schwefelabscheidung [125, 126], während die Dialkyl- [125] und Diarylphosphorylsulfenylchloride (27b) [127] bereits beim Versuch ihrer Darstellung zerfallen.



Die Chlorierung von Dialkyldithiophosphorsäuren (28), die zur Darstellung von Dialkylthiophosphorsäurechloriden (29) dient, verläuft ebenfalls über die Stufen Sulfenylchlorid – Disulfid – Sulfenylchlorid [71, 128, 129]; die Bis(alkoxy)thiophosphorylsulfenyl-



[122] J. B. Douglass u. W. J. Evers, J. org. Chemistry 29, 419 (1964).

[123] B. Lenard-Borecka u. J. Michalski, Roczniki Chem. 31, 1167 (1957).

[124] J. Michalski u. B. Lenard, Roczniki Chem. 30, 655 (1956).

[125] C. Borecki, J. Michalski u. S. Musierowicz, J. chem. Soc. (London) 1958, 4081.

[126] J. Michalski u. A. Ratajczak, Chem. and Ind. 1959, 539; Roczniki Chem. 36, 911 (1962).

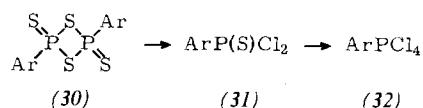
[127] W. G. Craig, US-Pat. 2724726 (22. Nov. 1955) Lubrizol Corp.; Chem. Abstr. 50, 10129 (1956).

[128] L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 81, 596 (1951).

[129] L. Altnasi u. L. Paskucz, Chem. Ber. 98, 3546 (1965).

chloride selbst sind erst kürzlich auf anderem Wege zugänglich geworden [129, 130].

Diaryldithiophosphinsäuren werden zu Diaryltrichlorphosphorananen [94, 131], Aryldithiophosphonsäure-anhydride (30) über isolierbare Thiophosphonsäure-dichloride (31) zu Tetrachlorphosphoranen (32) chloriert [132].



IV. Reaktionen mit Carbonyl- und Phosphoryl-Verbindungen

Wie einleitend ausgeführt wurde, ist eine merkliche Reaktionsbereitschaft des Thiophosphoryl-Schwefels gegenüber dem „harten“ Carbonyl-Kohlenstoff und Phosphoryl-Phosphor nicht zu erwarten. Dementsprechend sind nur wenige, zu dem meist nicht sehr charakteristische Reaktionen mit besonders reaktiven Carbonylverbindungen bekannt geworden.

Größere Bedeutung hat der schon vor über 100 Jahren in die präparative Chemie eingeführte Austausch von Carbonyl-Sauerstoff [133] sowie der in jüngerer Zeit aufgefundene analoge Austausch des Phosphoryl-Sauerstoffs [134, 135] gegen Schwefel mit Hilfe von Phosphor(v)-sulfid. Diese Reaktion sei nur erwähnt, da sie sich nicht auf den Thiophosphoryl-Schwefel beschränkt, sondern sogar mit Phosphorsulfiden eintritt, die ausschließlich anhydrid-artig gebundenen Schwefel enthalten, wie P_4S_3 [136].

1. Reaktionen mit Carbonylverbindungen

Die bei Trialkylphosphaten relativ glatt verlaufende Umsetzung mit Carbonsäurechloriden zu Dialkylacylphosphaten [137] wurde in der Thiophosphat-Reihe offenbar nur an einigen Diestermonoamiden und Monoesterdiamiden (33) bei Verwendung von Chlor-acetylchlorid (34) realisiert [138]. *S*-Acylthiophosphate

[130] L. Almasi u. A. Hantz, Chem. Ber. 97, 661 (1964); L. Almasi u. L. Paskucz, ibid. 98, 613 (1965).

[131] W. A. Higgins, P. W. Vogel u. W. G. Craig, J. Amer. chem. Soc. 77, 1864 (1955); C. Stuebe, W. M. LeSuer u. G. R. Norman, ibid. 77, 3526 (1955).

[132] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse u. T. H. Chao, J. Amer. chem. Soc. 78, 5018 (1956); H. Z. Lecher u. R. A. Greenwood, US-Pat. 2870204 (20 Jan. 1959) Amer. Cyanamid Co.; Chem. Abstr. 53, 11306 (1959).

[133] A. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 90, 309 (1854).

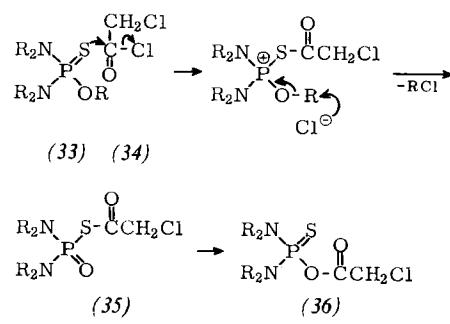
[134] M. I. Kabatschnik u. N. N. Godowikow, Doklady Akad. Nauk SSSR 110, 217 (1956); N. N. Godowikow u. M. I. Kabatschnik, Ž. obšč. Chim. 31, 1628 (1961).

[135] E. Uthing, K. Rattenbury u. A. D. F. Toy, J. Amer. chem. Soc. 83, 2299 (1961).

[136] K. H. Rattenbury, US-Pat. 2993929 (25. Juli 1961) Victor Chemical Works; Chem. Abstr. 56, 505 (1962).

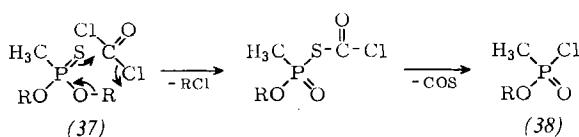
[137] Y. Nishizawa, M. Nakagawa u. T. Mizutani, Botyu-Kagaku (Sci. Insect Control) 26, 4 (1961); Chem. Zbl. 1964, 8-0817.

[138] G. A. Saul, J. W. Baker u. K. L. Godfrey, US-Pat. 2983595 (9. Mai 1961) Monsanto Chem. Co.; Chem. Abstr. 55, 19122 (1961); P. C. Hamm u. G. A. Saul, US-Pat. 3020141 (3. März 1958) Monsanto Chem. Co.; Chem. Abstr. 57, 2075 (1962).



(35) lagern sich in die stabileren *O*-Acyl-Derivate (36) [76] um.

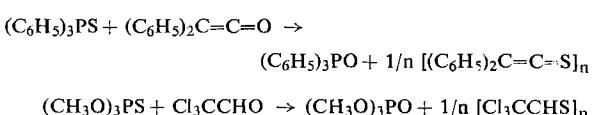
Methanthiophosphonsäure-dialkylester (37) reagieren wie ihre Sauerstoff-Analoga mit Phosgen [139] oder Oxalylchlorid [121] zu Phosphonsäureesterchloriden (38).



Triphenylphosphinsulfid gibt mit Phenylisocyanat entgegen älteren Angaben nicht Phenylisothiocyanat [140], sondern Diphenylcarbodiimid [110].

Das Phosphinsulfid wirkt wie Thiophosphonsäureester [141] bereits in katalytischen Mengen. Da weder Kohlenoxysulfid noch Triphenylphosphinoxid in den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden konnte [110], scheint die Reaktion anders als die phosphinoxid-katalysierte Carbodiimid-Bildung [142] zu verlaufen.

Triphenylphosphinsulfid wird durch Diphenylketen zum Phosphinoxid [140], Trimethylthionophosphat durch Chloral zum Trimethylphosphat [143] entschweft. Beide Reaktionen gleichen formal der Wittig-Olefinierung.



2. Reaktionen mit Phosphorylverbindungen

Thiophosphorylverbindungen tauschen bei 150 bis 200 °C ihren Schwefel gegen Phosphoryl-Sauerstoff aus, und zwar um so leichter, je größer die Elektronegativitäten-Summe der Substituenten an der Thiophosphoryl-Gruppe und je geringer die der Substituenten an der Phosphoryl-Gruppe ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dieser Elektronegativitäten-Differenz direkt proportional [144], entspricht also den

[139] J. I. G. Cadogan, J. chem. Soc. (London) 1961, 3067.

[140] H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjelsberg, Helv. chim. Acta 3, 853 (1920).

[141] J. J. Monagle, J. org. Chemistry 27, 3851 (1962).

[142] J. J. Monagle u. J. V. Mengenhauser, J. org. Chemistry 31, 2321 (1966).

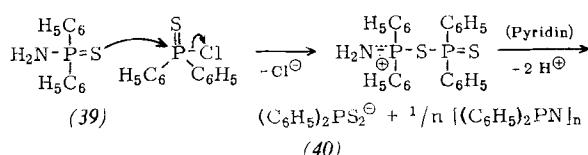
[143] H. Sohr u. K.-H. Lohs, Z. Chem. 7, 153 (1967).

[144] L. C. D. Groeneweghe u. J. H. Payne, J. Amer. chem. Soc. 83, 1811 (1961).

Substituenteneinflüssen bei der Pyrophosphat-Bildung aus Phosphorsäuretriestern und -diesterchloriden^[133].

Zur Überführung von Phosphon-^[135, 144] und Phosphinsäurechloriden^[144, 145] in ihre Thio-Analoga eignet sich daher am besten Thiophosphorylchlorid. Unter ähnlichen Bedingungen werden Phosphinoxide durch Salze oder *O*-Alkylester der Dimethylthiophosphinsäure in Phosphinsulfide überführt^[146]. Dimethylthiophosphinsäure-*O*-methylester reagiert mit seinem *S*-Methyl-Isomeren u.a. zum Dithiophosphinsäureester^[146], und auch bei der thermischen Isomerisierung von Methyl-diphenylthionophosphat fallen geringe Mengen *O,O*-Diphenyl-*S*-methyldithiophosphat an^[147].

In der Thiophosphoryl-Verbindung müssen aufgrund der Substituenteneinflüsse eine hohe Elektronendichte am Phosphoryl-Sauerstoff und ein stark positiviertes Phosphor-Atom vorliegen. Daraus ist zu schließen, daß die Austausch-Reaktion durch einen nucleophilen Angriff des Phosphorylsauerstoffs auf das Phosphoratom der Thiophosphoryl-Verbindung eingeleitet wird (analog der erwähnten Pyrophosphat-Synthese). Die Schwefelung der Phosphinoxide durch das Thiophosphinat-Ion lässt sich indes nicht mehr in gleicher Weise



erklären. Ebenso ist die Bildung von Diphenyldithiophosphinat (40) aus Diphenylthiophosphinsäureamid (39) und -chlorid^[148] nur durch die nucleophile Reaktivität des Schwefels zu verstehen.

V. Reaktionen mit Alkylierungsmitteln

Primärprodukte der Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Thiophosphorylverbindungen sind Alkylthiophosphoniumsalze. Diese lassen sich jedoch nur dann unverändert isolieren, wenn sie keine Alkoxy-Gruppen am Phosphor-Atom enthalten. Die Darstellung von Alkoxy-alkylthiophosphoniumsalzen erfordert spezielle Bedingungen^[84, 89]. Alkylierungen tautomeriefähiger Verbindungen wie $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ ^[149], $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{NHSO}_2\text{Ar}$ ^[150] oder $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{NHCOAr}$ ^[151] werden hier nicht behandelt.

[145] L. C. D. Groeneweghe, US-Pat. 3206442 (9. März 1962) Monsanto Chem. Co.; Chem. Abstr. 63, 15007 (1965).

[146] H. Teichmann, P. Gregorzewski u. G. Hilgetag, unveröffentlicht.

[147] H. Teichmann u. G. Hilgetag, unveröffentlicht.

[148] A. Schmidpeter u. H. Groeger, Z. anorg. allg. Chem. 345, 106 (1966).

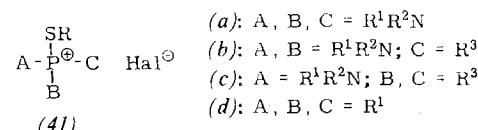
[149] M. I. Kabatschnik, S. T. Joffe u. T. A. Mastrjukowa, Ž. obšč. Chim. 25, 684 (1955).

[150] L. Almasi u. A. Hantz, Rev. Chim. (Bucureşti) 9, 433 (1964); Chem. Abstr. 62, 6417 (1965).

[151] L. Almasi u. L. Paskucz, Chem. Ber. 99, 3293 (1966).

1. Thiophosphor-, Thiophosphon- und Thiophosphinsäureamide; Phosphinsulfide

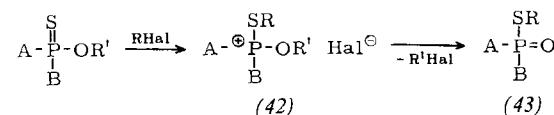
Triamide der Thiophosphorsäure werden teilweise bereits bei Raumtemperatur durch Alkylhalogenide zu Oniumsalzen (41a) alkyliert^[152, 153]; im Gegensatz zu *N*-Alkylamiden reagieren *N*-Arylamide auch unter verschärften Bedingungen nicht^[152]. Die Verbindungen (41b)–(41d) entstehen analog aus Thiophosphon-^[153] bzw. Thiophosphinsäureamiden^[36, 148] bzw. Trialkylphosphinsulfiden^[35, 154, 155]. Beim Erhitzen im Vakuum spalten sie teilweise wieder Alkylhalogenid ab^[153]. Die Salze (41d) aus aromatischen Phosphinsulfiden sind mit Alkylhalogeniden nur noch schlecht zu erhalten^[26, 156]; sie werden zweckmäßig als Fluoroborate o. ä. isoliert^[36].



2. Thiophosphor-, Thiophosphon- und Thiophosphinsäure-*O*-alkylester

a) Reaktionen mit Alkylhalogeniden

Da Alkoxy-alkylthio-phosphoniumsalze (42e) von Nucleophilen an der *O*-Alkyl-Bindung gespalten werden, führt die Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Alkylester der Thionophosphor-, -phosphon- und -phosphinsäure-Reihe zu Thiolestern (43) (Pistschimuka-Reaktion).



Als Ausgangsstoffe eignen sich Trialkylthionophosphat^[69, 153, 157–159], Dialkylarylthionophosphate^[158], Trialkylid^[69, 153, 157] und -thiophosphate^[69], Dialkylthiophosphorsäureamide und Alkylthiophosphorsäurediamide^[153, 157], Thiophosphon-^[153, 157, 158, 160] und Thiophosphinsäureester^[158, 161].

[152] H. Tolkmith, J. Amer. chem. Soc. 85, 3246 (1963); H. Tolkmith, US-Pat. 3074993 (2. Apr. 1962) Dow Chem. Co.; Chem. Abstr. 59, 1542 (1963).

[153] A. J. Burn u. J. I. G. Cadogan, J. chem. Soc. (London) 1961, 5532.

[154] W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, J. prakt. Chem. [2] 109, 230 (1925).

[155] L. Horner u. A. Winkler, Tetrahedron Letters 1964, 175.

[156] F. G. Mann u. J. Watson, J. org. Chemistry 13, 502 (1948).

[157] A. J. Burn, J. I. G. Cadogan u. A. B. Foster, Chem. and Ind. 1961, 591.

[158] H. Maier-Bode u. G. Körz, DAS 1014107 (28. Dez. 1954); Chem. Zbl. 1958, 11075.

[159] R. A. McIvor, G. D. McCarthy u. G. A. Grant, Canad. J. Chem. 34, 1819 (1956); Ch. Walling u. R. Rabinowitz, J. Amer. chem. Soc. 81, 1243 (1959); W. A. Sheppard, J. org. Chemistry 26, 1460 (1961).

[160] M. I. Kabatschnik u. T. A. Mastrjukowa, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1953, 163; M. I. Kabatschnik, T. A. Mastrjukowa u. N. I. Kurotschkin, ibid. 1956, 193.

[161] T. A. Mastrjukowa, T. A. Melentjewa u. M. I. Kabatschnik, Ž. obšč. Chim. 35, 1196 (1965).

Die Pistschimuka-Reaktion ist der Michalski-Reaktion (Abschnitt III, 2) völlig analog, erfordert aber unvergleichlich schärfere Bedingungen (vielstündigiges Erhitzen auf 100–150 °C); mäßige Ausbeuten und Nebenreaktionen wie die Bildung von Trialkylsulfonium-Salzen schränken ihren präparativen Wert häufig ein. Diese Nachteile lassen sich jedoch weitgehend vermeiden, wenn stark polare Lösungsmittel, die die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich steigern^[153, 157], verwendet werden. Die Substituenten A, B begünstigen die Reaktion in der Reihe $\text{Cl} < \text{RS} < \text{RO} < \text{R} < \text{R}_2\text{N}$ ^[153], indem sie die Nucleophilie des Schwefelatoms erhöhen.

b) Reaktionen ohne Zusatz von Alkylierungsmitteln

Die Rolle des Alkylhalogenids in der Pistschimuka-Reaktion kann grundsätzlich von der Thiophosphoryl-Verbindung selbst übernommen werden, da die genannten Ester durchweg alkylierende Eigenschaften haben. Daher lassen sich Trialkyl-,^[70, 153, 162–164] Dialkylaryl-,^[164–168] und Alkyldiarylthionophosphate^[164, 165, 169, 170], Dialkylthionophosphorsäurehalogenide^[33, 170], Alkylthionophosphorsäuredihalogenide^[170, 171], O, O, S -Trialkyldithiophosphate^[172], Thionophosphon-^[173] und Thionophosphinsäurealkylester^[173] thermisch zu den Thioletern isomerisieren. Die Bedingungen sind allerdings oft noch drastischer als die der Pistschimuka-Reaktion, so daß die Bildung der Thiolester häufig durch Folgereaktionen überdeckt wird (vgl. hierzu die Zusammenfassungen^[2, 174]).

Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante begünstigen auch hier die Reaktion^[153, 163]. Dagegen ist der Substituenteneinfluß dem bei der Pistschimuka-Reaktion beobachteten entgegengesetzt; entscheidend für die Isomerisierung ist nämlich das Alkylierungs-

[162] G. Hilgetag, G. Schramm u. H. Teichmann, J. prakt. Chem. [4] 8, 73 (1959).

[163] H. Teichmann, unveröffentlicht.

[164] G. Hilgetag, G. Schramm u. H. Teichmann, Angew. Chem. 69, 205 (1957).

[165] G. Hilgetag u. G. Schramm, unveröffentlicht.

[166] Z. M. Bakanowa, J. A. Mandelbaum u. N. N. Melnikow, Ž. obšč. Chim. 26, 2575 (1956); H. L. Morrill, US-Pat. 2601219 (17. Juli 1948) Monsanto Chem. Co.; Chem. Abstr. 46, 8322 (1952); V. Tichy, Chem. Zvesti 9, 3 (1955); Chem. Zbl. 1959, 7747.

[167] J. B. McPherson u. G. A. Johnson, J. agric. Food Chem. 4, 42 (1956).

[168] R. L. Metcalf u. R. B. March, J. econ. Entomol. 46, 288 (1953).

[169] G. Schrader u. R. Gönnert, DBP 949230 (3. Apr. 1955) Farbenfabr. Bayer A.-G.; Chem. Zbl. 1957, 3078.

[170] G. Hilgetag, G. Lehmann u. W. Feldheim, J. prakt. Chem. [4] 12, 1 (1960); W. Feldheim, Diplomarbeit, Jena 1954.

[171] N. N. Godowikow u. M. I. Kabatschnik, Ž. obšč. Chim. 31, 1628 (1961); E. M. Popow u. N. E. Medenikowa, ibid. 32, 3080 (1962).

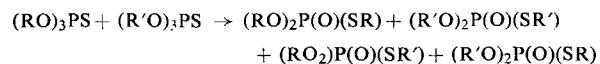
[172] G. Hilgetag, H. Teichmann u. L. Nguyen, unveröffentlicht.

[173] G. Hilgetag, P. Gregorzewski u. H. Teichmann, unveröffentlicht.

[174] H. Teichmann u. G. Lehmann, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. 1962, Nr. 5.

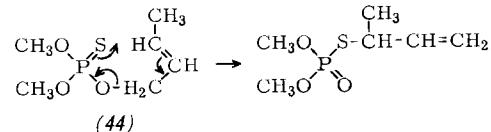
vermögen der Ester, das durch elektronenanziehende Substituenten am Phosphoratom gesteigert wird^[2, 174].

Als Alkylierungsmittel für den Thiophosphoryl-Schwefel fungiert nicht nur der eingesetzte Thionoester, sondern – sofern er weitere $P-O$ -Alkyl-Gruppen enthält – ebenso der entstehende Thiolester; die Isomerisierung verläuft in diesem Falle autocatalytisch^[163]. Mischungen von Thionoestern ergeben gemischte Thiolester (vgl. z. B. ^[163]).



Im Gegensatz zur thermischen verläuft die durch Lewissäuren ausgelöste Isomerisierung (vgl. Abschnitt II 4b) oft bereits bei Raumtemperatur oder darunter nahezu quantitativ. Da die anfallenden Thiolester-Addukte in die Komponenten zerlegbar sind, können auch Thionoester, die wegen der Instabilität der Thiol-Isomeren thermisch praktisch nicht isomerisierbar sind, durch Lewissäuren in hohen Ausbeuten in die Thiolester überführt werden^[47, 58, 86]. Die Substituenteneinflüsse sind von gleicher Art wie bei der thermischen Isomerisierung. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit hängt auch von der Akzeptorstärke der Lewissäure ab und fällt z. B. stark in der Reihe $\text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnJ}_4$ ^[58, 86].

Leichter als bei Alkylestern tritt die thermische Isomerisierung bei Allylestern (44) ein; hier gilt zweifellos ein anderer Mechanismus, da man die Produkte einer Claisen-Umlagerung erhält (vgl. z. B. ^[175]).



Schließlich wird eine weitere ganz beträchtliche Steigerung der Isomerisierungsgeschwindigkeit bei solchen Thionophosphorsäureestern beobachtet, die in einem Esterrest eine β -ständige Alkylthio-^[176–178] oder Di-alkylamino-Gruppe^[179–182] enthalten. Gleiches gilt für Amidothionophosphorsäure-^[183] und Thiono-

[175] A. N. Pudowik u. J. M. Aladschewa, Ž. obšč. Chim. 30, 2617 (1960).

[176] A. Henglein u. G. Schrader, Z. Naturforsch. 10b, 12 (1955); N. Muller u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 78, 5182 (1956); J. A. Mandelbaum, N. N. Melnikow u. W. I. Lomakina, Ž. obšč. Chim. 26, 2581 (1956); W. Dedeck, Atompraxis 10, Nr. 4, 1 (1964); A. H. Ford-Moore u. G. W. Wood, Brit. Pat. 851590 (30. März 1954) Minister of Supply; Chem. Abstr. 55, 10316 (1961).

[177] T. R. Fukuto u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 76, 5103 (1954).

[178] F. W. Hoffmann u. T. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. 80, 1150 (1958).

[179] T. R. Fukuto u. E. M. Stafford, J. Amer. chem. Soc. 79, 6083 (1957).

[180] G. Hilgetag u. H. Cierpka, unveröffentlicht; Diplomarbeit H. Cierpka, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

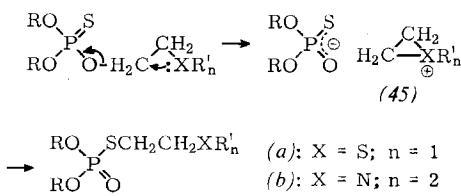
[181] A. Calderbank u. R. Ghosh, J. chem. Soc. (London) 1960, 637.

[182] R. Ghosh u. J. F. Newman, Chem. and Ind. 1955, 118; L.-E. Tammelin, Acta chem. scand. 11, 1738 (1957); G. Hilgetag u. W. Hartmann, unveröffentlicht; R. Ghosh, Brit. Pat. 738839 (9. Nov. 1952) I.C.I. Ltd.; Chem. Abstr. 50, 13983 (1956).

[183] M. I. Kabatschnik et al., Ž. obšč. Chim. 29, 2182 (1959).

phosphonsäure- β -alkylthioalkylester^[178, 184]. In diesen Fällen löst nicht mehr die Nucleophilie des Thiophosphoryl-Schwefels die Reaktion aus, sondern die durch die Nachbargruppenbeteiligung des β -ständigen nucleophilen Zentrums bewirkte leichte Ablösung eines cyclischen Sulfonium- (45a) bzw. Ammonium-Kations (45b), das in bekannter Weise das verbleibende Thiophosphat-Ion am Schwefel alkyliert.

[184] F. W. Hoffmann, J. W. King u. H. O. Michel, J. Amer. chem. Soc. 83, 706 (1961); M. I. Kabatschuk u. T. A. Medwed, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1961, 604.



Das intermediäre Auftreten der Thiiranium-^[177] und Aziridinium-Ionen^[179-181] ist vielfältig belegt worden.

Eingegangen am 6. März 1967 [A 604]

Oxidative Phosphorylierung in Mitochondrien^[**]

von G. SCHATZ^[*]

Mitochondrien können aus ADP und anorganischem Phosphat ATP bilden, wobei der Energiebedarf durch die Atmung gedeckt wird. Dieser gekoppelte Prozeß wird als oxidative Phosphorylierung bezeichnet. In ausreichend mit Sauerstoff versorgten normalen tierischen Zellen wird auf diese Weise die Hauptmenge an ATP synthetisiert. Der Mechanismus der oxidativen Phosphorylierung ist unbekannt. Der Ablauf der Gesamtreaktion ist eng an die innere Mitochondrienmembran gebunden. Als erstes lässt sich ein energiereiches Primärprodukt nachweisen, das in noch unbekannter Weise ATP bildet. An der Kopplung von Atmung und ATP-Synthese sind Proteine der inneren Mitochondrienmembran beteiligt, die als „Kopplungsfaktoren“ bezeichnet werden. Der Verlauf der oxidativen Phosphorylierung wird zur Zeit an drei Hypothesen diskutiert: der „chemischen“, der „chemiosmotischen“ und der „Konformationshypothese“. Eine Entscheidung zwischen diesen Hypothesen ist noch nicht möglich.

Einleitung

Atmende Zellen können die bei der Substratoxidation freiwerdende Energie über die Reaktionen der oxidativen Phosphorylierung zur Synthese von ATP verwenden (Reaktion (1)).



Diese Kopplung zwischen Atmung und ATP-Bildung wurde in zahlreichen Mikroorganismen und höheren Lebewesen nachgewiesen und ist stets an eine Membranstruktur gebunden. In atmenden Bakterien sind die Enzyme der Atmungskette und der oxidativen Phosphorylierung in der Zellmembran lokalisiert. In fast allen übrigen Zelltypen hingegen finden sie sich, zusammen mit den Enzymen des Citronensäurecyclus, in charakteristisch geformten cytoplasmatischen Organellen, den Mitochondrien. Die Zahl der Mitochondrien pro Zelle ist beträchtlichen phylogenetischen Variationen unterworfen. Eine Rattenleberzelle ent-

hält beispielsweise mehrere tausend Mitochondrien, während gewisse einzellige Algen nur ein einziges Mitochondrion besitzen.

Der Mechanismus der oxidativen Phosphorylierung blieb bis heute unbekannt, obwohl sich in den letzten dreieinhalb Jahrzehnten zahlreiche Laboratorien um eine Aufklärung bemüht haben^[1, 2]. Ein Grund hierfür mag sein, daß es bisher nicht gelang, den Prozeß ohne Anwesenheit einer Membranstruktur in flüssiger Phase ablaufen zu lassen.

Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß die oxidative Phosphorylierung grundsätzlich nur an einer Membran ablaufen kann und sich in dieser Hinsicht von den meisten bisher aufgeklärten biochemischen Reaktionsfolgen unterscheidet. Ein weiteres Hindernis war die unvollkommene Kenntnis des Aufbaus der mitochondrialen Atmungskette. Das in Abbildung 1 wiedergegebene Schema steht zwar mit den meisten der bisher vorliegenden Daten im Einklang, ist jedoch noch nicht in allen Einzelheiten bewiesen und wahrscheinlich unvollständig^[3].

[*] Dr. G. Schatz
Institut für Biochemie der Universität
A-1090 Wien (Österreich), Wasagasse 9

[**] Es werden folgende Abkürzungen verwendet: ADP und ATP: Adenosin-di- und -tri-phosphat; Pi: anorganisches Phosphat; NAD(P)⁺ und NAD(P)H: oxidiertes bzw. reduziertes Nicotin-amid-adenindinucleotid(phosphat).

[1] E. Racker: Mechanisms in Bioenergetics. Academic Press, New York 1965.

[2] A. L. Lehninger: The Mitochondrion. Benjamin, New York 1964.

[3] M. E. Pullman u. G. Schatz, Annu. Rev. Biochem. 36, 539 (1967).