

Wasserstoff auf. Aus dem Filtrat vom Katalysator destillierte man einen Teil des Äthanols ab, wonach sich 0.045 g fast farbloser Tafeln abschieden. Schmp. 191–192° (Lit.: 186°²⁾, 190.5–191.5°³⁾). Der Misch-Schmelzpunkt mit authent. *Irigenin* zeigte keine Depression. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist rot-gelb.



Synthet. 5.7.3'-Triacetyl-irigenin: Ein Gemisch von 0.011 g *Irigenin*, 0.02 Natriumacetat und 1 ccm *Acetanhydrid* wurde 1 Stde. gekocht und in bekannter Weise aufgearbeitet. Schmp. 126–127° (aus verd. Äthanol) (Lit.²⁾: 122°). Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist negativ.



5-Hydroxy-6.7.3'.4'.5'-pentamethoxy-isoflavan: 0.010 g synthet. *Irigenin* (II) wurden mittels *Dimethylsulfats* wie üblich methyliert. Ausb. 0.011 g lange Nadeln (aus wäsr. Äthanol), Schmp. 167–168° (Lit.³⁾: 163°); mit einem auf anderem Wege gewonnenen authent. Präparat ergab sich keine Schmp.-Depression. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist grün.



GÜNTER HILGETAG, KARL-HEINZ SCHWARZ,
HERBERT TEICHMANN und GERHARD LEHMANN

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XI¹⁾

Zur Reaktion tertiärer Thionophosphorsäureester mit Silbersalzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Berlin-Adlershof
(Eingegangen am 3. August 1960)

Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Monoentalkylierung von Trialkylthionophosphaten mit Silbernitrat erfolgt über intermediäre Bildung von Komplexen, in denen die Esterbindungen außerdentlich stark gelockert sind. Aktivierungen durch Komplexbildung gestatten sogar die Ablösung von Arylresten aus Triarylestern. Isolierung und Abbau einiger Thionophosphat-silber(I)-Komplexe werden beschrieben.

Bereits vor 50 Jahren fand P. PISTSCHIMUKA^{2,3)}, daß Trialkylthionophosphate durch Silbernitrat oder -nitrit monoentalkyliert werden unter Bildung von Silber-dialkylthionophosphaten und Alkylnitraten bzw. -nitriten. Wir haben diese Reaktion gelegentlich für präparative Zwecke verwendet, da sie im Gegensatz zu den meisten anderen Entalkylierungsmethoden^{4,5)} ausschließlich *O,O*-Dialkyl-thiophosphate, niemals aber deren Thiol-Isomeren, liefert.

¹⁾ X. Mitteil.: G. HILGETAG und G. LEHMANN, J. prakt. Chem. [4], im Druck.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 84, 746 [1911].

³⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. 44, 1406 [1912]; C. 1913 I, 1581.

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

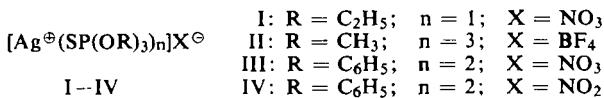
⁵⁾ G. HILGETAG und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 90 [1959].

An Stelle von Silbernitrat oder -nitrit läßt sich auch Silberacetat mit gleich gutem Erfolg einsetzen, während Silbercarbonat oder -sulfat unwirksam sind.

Der glatte Verlauf der Esterspaltung durch Silbernitrat ist überraschend, zumal andere Nitrate nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht geeignet sind; auch aus der Reihe der schwefelfreien Phosphate sind unseres Wissens bisher keine durch Nitrat-Ionen bewirkten anionischen Entalkylierungen beschrieben worden. Der Anwendungsbereich der Silbernitrat-Reaktion erstreckt sich sogar auf Arylester: Triphenyl-^{2,3)} und Tris-[4-nitro-phenyl]-thionophosphat⁴⁾ geben in hohen bis quantitativen Ausbeuten die entsprechenden Silber-diaryltlionophosphate. In auffallendem Gegensatz dazu reagiert Triphenylphosphat mit Silbernitrat, selbst unter verschärften Bedingungen, überhaupt nicht.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß für eine erfolgreiche Esterspaltung durch Nitrat-Ionen eine Wechselwirkung zwischen dem Thionoschwefel und dem Silber-Ion Voraussetzung ist. Einen ersten Anhaltspunkt für die Natur dieser Wechselwirkung sahen wir in der Beobachtung PISTSCHIMUKAS, daß der Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-isobutylester mit Silbernitrat zunächst ölige Produkte bilden, aus denen sich dann erst allmählich die kristallinen Silber-dialkylthionophosphate abscheiden. PISTSCHIMUKA sah diese Öle als 1:1-Additionsverbindungen aus Ester und Silbernitrat an, ohne sie allerdings näher zu charakterisieren oder durch Analysen zu belegen.

Wir haben die Annahme einer 1:1-Additionsverbindung bei dem aus Triäthylthionophosphat und Silbernitrat erhältlichen Öl bestätigen können; ein mehrfach gereinigtes Produkt lieferte Analysenwerte, die recht gut auf eine Zusammensetzung entsprechend I stimmen. Dagegen konnten wir die nicht näher begründete Angabe, daß diese Öle auf keine Weise in die Komponenten zerlegbar seien, widerlegen: Sowohl mit Ammoniak als auch mit Thioharnstoff läßt sich I in alkohol. Lösung nahezu quantitativ in Ester und Silbernitrat zurückspalten; im letzteren Falle wird das Silbernitrat dabei als Thioharnstoff-Komplex isoliert. Andererseits erfolgt auch die Umwandlung in das Silber-diäthylthionophosphat unter Äthylnitrat-Abspaltung außerordentlich leicht; bereits beim Aufbewahren über Nacht im verschlossenen Kolben geht das Öl in einen Kristallbrei über; bei nicht genügend sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß erhält man von vornherein ein teilweise kristallisiertes Produkt.



Die ungewöhnliche Leichtigkeit, mit der die Alkylierung des Nitrat-Anions im Komplex I bereits bei Raumtemperatur erfolgt, hat ihre Ursache offenbar in der Silber-Schwefel-Koordination; das Thiophosphat-Molekül wird dadurch in der Weise polarisiert, daß hierbei eine erhebliche Schwächung der Alkyl-Sauerstoff-Bindungen resultiert. Ähnlich starke Aktivierungen der alkylierenden Eigenschaften von Trialkylthionophosphaten waren bereits bei Anwendung anderer schwefelaffiner LEWIS-Säuren wie Antimonpentachlorid erzielt worden^{6,7)}.

⁶⁾ H. TEICHMANN und G. HILGETAG, Naturwissenschaften 47, 39 [1960].

⁷⁾ G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Vortrag, Chemie-Dozenten-Tagung Jena, 1. 6. 1960; vgl. Angew. Chem. 72, 634 [1960].

Auch in solchen Fällen, in denen, wie beim Trimethylthionophosphat, die Reaktion mit Silbernitrat ohne nachweisbares Auftreten von Komplexen in hohen Ausbeuten zum Silber-dialkylthionophosphat führt, muß man eine Aktivierung des Esters durch intermediäre Komplexbildung annehmen; die geringe Nucleophilie des Nitrat-Ions genügt allein nicht, eine Entalkylierung zu erzwingen. Daß vom Trimethylester kein Silbernitrat-Komplex isolierbar ist, erklärt sich aus der wesentlich größeren Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in einem solchen Komplex; schon der Trimethylester selbst ist ein viel stärkeres Alkylierungsmittel als seine Homologen. Erst der Ersatz des Nitrat-Ions durch noch schwächer nucleophile Anionen läßt hier beständige Komplexe erwarten, und in der Tat haben wir ein sehr stabiles kristallines Tris-[trimethylthionophosphat]-silber(I)-tetrafluoroborat (II) isolieren können.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für das Ausmaß der durch Silberkomplexbildung erzielbaren Aktivierungen bietet der Triphenylester. PISTSCHIMUKA hatte durch Umsetzung dieses Esters mit Silbernitrat in alkohol. Lösung direkt ein Silber-diphenylthionophosphat erhalten. Die Annahme einer Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung⁸⁾ bei dieser Reaktion mutet so unwahrscheinlich an, daß hier zunächst an eine Umesterung und anschließende Entalkylierung zu denken war, was zu dem gleichen Endprodukt führen sollte.

Es ließ sich jedoch zeigen, daß es mit Silbernitrat tatsächlich gelingt, die Aryl-Sauerstoff-Bindung im Triphenylester zu lösen. Beim Arbeiten in ätherischer Lösung erhielten wir nämlich ein recht beständiges kristallines Bis-[triphenylthionophosphat]-silber(I)-nitrat (III), das bei mehrstündigem Erhitzen auf oder unterhalb Schmelzpunkttemperatur (96°) auch bei Abwesenheit von Lösungsmitteln in 75-proz. Ausbeute das Silber-diphenylthionophosphat ergab; das zweite Mol. des im Komplex gebundenen Esters wurde dabei zu 94% zurückhalten. Da bei dieser Versuchsführung eine Umesterung ausgeschlossen ist, kann nur eine direkte Arylierung des Nitrat-Ions stattgefunden haben.



Der Abbau von III zum Silbersalz erfolgte erwartungsgemäß auch beim Erhitzen in Alkohol, also unter den von PISTSCHIMUKA für die Darstellung dieses Salzes aus Ester und Silbernitrat angewendeten Bedingungen.

Als stickstoffhaltige Komponente hatte PISTSCHIMUKA ausschließlich *o*-Nitro-phenol als Stabilisierungsprodukt des erwarteten Phenylnitrats gefunden; Ausbeuten sind nicht genannt. Wir erhielten bei der thermischen Zersetzung des Komplexes reproduzierbar ein Gemisch aus 60% *o*- und 40% *p*-Nitro-phenol, und zwar in einer Gesamtausbeute von 30—35% d. Th.; daneben ließ sich stets Stickoxydbildung beobachten.

Analog dem Silbernitrat-Komplex des Triphenylesters wurde ein Bis-[triphenylthionophosphat]-silber(I)-nitrit (IV) dargestellt, dessen Abbau zum Silbersalz in gleicher Weise gelang. Beide Komplexe ließen sich sowohl mit Ammoniak als auch mit Thioharnstoff in die Komponenten zerlegen.

⁸⁾ Esterspaltungen dieser Art sind bei Triarylthionophosphaten niemals beobachtet worden. Die von N. N. MELNIKOW, K. D. SCHWEZOWA-SCHILOWSKAJA und I. M. MILSCHSTEIN, J. allg. Chem. (russ.) 30, 197 [1960], erwähnte Bildung eines quartären Ammoniumsalzes aus Tris-[4-nitro-phenyl]-thionophosphat und Triäthylamin konnten wir nicht bestätigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Triäthylthionophosphat-silber(I)-nitrat (I): Zu einer Lösung von 19.82 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *Triäthylthionophosphat* in 50 ccm absol. Äther werden unter Röhren 16.99 g ($\frac{1}{10}$ Mol) fein gepulvertes trockenes $AgNO_3$ gegeben. Nach 15 Min. wird der Äther dekantiert und das Öl siebenmal mit je 50 ccm frischem Äther intensiv ausgerührt. Nicht umgesetztes $AgNO_3$ entfernt man anschließend durch zweimaliges Absaugen durch eine Jenaer G 4-Fritte und zieht dann die letzten Ätherreste i. Vak. bei Raumtemperatur ab. Sämtliche Operationen werden unter Ausschluß von Licht und Feuchtigkeit ausgeführt. Es resultieren 23.7 g (64.6% d. Th.) eines hellgelben viskosen Öles, n_D^{20} 1.5409, das offenbar noch etwas $AgNO_3$ gelöst enthält.

$C_6H_{15}AgNO_6PS$ (368.1) Ber. C 19.58 H 4.11 Ag 29.31 N 3.81 P 8.41 S 8.71
Gef. C 17.54 H 3.30 Ag 29.85 N 3.95 P 8.43 S 8.37

Läßt man den Komplex über Nacht im verschlossenen Kolben stehen, so kristallisiert daraus 19.1 g (69% d. Th.) *Silber-diäthylthionophosphat*. Aus alkohol. Lösung mit Äther gefällt: Nadeln vom Schmp. 126°⁹⁾.

$C_4H_{10}AgO_3PS$ (277.1) Ber. C 17.34 H 3.64 Ag 38.94 Gef. C 17.12 H 3.46 Ag 39.19

Zerlegung von I in Komponenten

a) mit Ammoniak: 14.36 g I, gelöst in wenig absol. Äthanol, werden mit 60 ccm einer 6.9-proz. alkohol. Ammoniaklösung versetzt. Die auftretende Fällung von $AgNO_3$ wird durch Ätherzugabe vervollständigt. Ausb. 6.98 g (kein Trockenverlust bei 90°). Das Filtrat wird mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der getrockneten äther. Phase erhält man 8.58 g rohes *Triäthylthionophosphat*, Sdp.₁₁ 97°, n_D^{20} 1.4488 (eingesetzter Ester: Sdp.₁₄ 103°, n_D^{20} 1.4488).

b) mit Thioharnstoff: Eine Lösung von 16.61 g I in 10 ccm absol. Äthanol wird mit einer Lösung von 20.6 g Thioharnstoff in der eben notwendigen Menge absol. Äthanol versetzt. Dabei kristallisiert 14.33 g (79.6% d. Th.) *Tri-(thioharnstoff)-silber(I)-nitrat*, Schmp. 138° (Lit.¹⁰⁾: 141°. Das alkohol. Filtrat wird mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der äther. Phase werden 7.07 g (91.6% d. Th.) *Triäthylthionophosphat* erhalten, Sdp.₁₂ 98–99°, n_D^{20} 1.4477 (eingesetzter Ester: Sdp.₁₄ 103°, n_D^{20} 1.4488).

Tris-(trimethylthionophosphat)-silber(I)-tetrafluoroborat (II): Eine nach l. c.¹¹⁾ hergestellte Lösung von 9.8 g ($\frac{1}{20}$ Mol) wasserfreiem $AgBF_4$ in Nitromethan wird i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß sowie gelegentlichem Kühlen tropfenweise mit 23.4 g ($\frac{3}{20}$ Mol) *Trimethylthionophosphat* versetzt. Der entstehende Kristallbrei wird in wenig Aceton aufgenommen, die Lösung klar gesaugt und im Trockeneis/Aceton-Bad zur Kristallisation gebracht. Man saugt unter Kühlung ab, wäscht viermal mit gekühltem Aceton und läßt auf der Fritte langsam auf Raumtemperatur kommen. Beim Abpressen auf Ton verflüssigt sich das Produkt teilweise; es hinterbleiben 9.5 g weißer, lichtempfindlicher Kristalle, Schmp. 39–42°. Aus Mutterlauge und Waschaceton erhält man nach Einengen und Abkühlen eine weitere Fraktion vom gleichen Schmelzpunkt. Nochmaliges gemeinsames Umkristallisieren der beiden Fraktionen ergibt 13.3 g (40% d. Th.), Schmp. 44–45.5°.

$C_9H_{27}AgBF_4O_9P_3S_3$ (663.1) Ber. C 16.30 H 4.10 Ag 16.27 P 14.01 S 14.51
Gef. C 16.63 H 4.17 Ag 16.32 P 14.07, 13.98 S 14.35, 14.84

⁹⁾ PIITSCHIMUKA³⁾ gibt Schmp. 82° an; wir fanden jedoch stets, auch bei durch doppelte Umsetzung aus $Na[(C_2H_5O)_2PSO]$ erhaltenen Präparaten, einen Schmp. von 126°.

¹⁰⁾ J. E. REYNOLDS, J. chem. Soc. [London] 61, 249 [1892].

¹¹⁾ H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291/63, 541 [1958].

Bis-[triphenylthionophosphat]-silber(I)-nitrat (III): In eine Lösung von 34.24 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *Triphenylthionophosphat* in 100 ccm absol. Äther werden unter Rühren allmählich 16.99 g ($\frac{1}{10}$ Mol) $AgNO_3$ eingetragen. Man röhrt 7 Stdn. und saugt dann von dem gebildeten feinkristallinen weißen Niederschlag ab. Rohausbeute 46 g (89.8 % d. Th.) mit $AgNO_3$ unreinigtes III. Zur Reinigung löst man bei Raumtemperatur in etwa der zwanzigfachen Menge Äthanol, filtriert vom ungelösten $AgNO_3$ ab und kristallisiert durch Kühlen auf -80° . Kurze Nadeln, licht- und feuchtigkeitsempfindlich; Schmp. 96° ; Ausb. 72 % d. Th., bezogen auf Rohprodukt. Ein geringerer Überschuß an $AgNO_3$ vermindert die Ausbeute.

$C_{36}H_{30}AgNO_9P_2S_2$ (854.6) Ber. C 50.59 H 3.53 Ag 12.62 N 1.64 P 7.25 Thiono-S 7.50
Gef. C 50.62 H 3.37 Ag 12.31 N 1.59 P 6.89 Thiono-S 7.52

Bis-[triphenylthionophosphat]-silber(I)-nitrit (IV): Analog III aus 34.24 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *Triphenylthionophosphat* und 15.39 g ($\frac{1}{10}$ Mol) $AgNO_2$. Rohausbeute 22.5 g (45.3 % d. Th.); nach Umkristallisieren aus Äthanol analog III Schmp. 91° .

$C_{36}H_{30}AgNO_8P_2S_2$ (838.6) Ber. C 51.56 H 3.61 Ag 12.86 N 1.67 P 7.39 S 7.65
Gef. C 51.29 H 3.81 Ag 13.01 N 1.68 P 7.48 S 7.72

Zerlegung von III und IV in Komponenten

a) mit Ammoniak: Zu einer Lösung von 2.00 g III in möglichst wenig absol. Äthanol gibt man 20 ccm einer 6.9-proz. absolut. alkohol. Ammoniaklösung. Nach 30 Min. wird Wasser zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Die mehrfach mit Wasser gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinterläßt beim Abdampfen 1.44 g (89.9 % d. Th.) *Triphenylthionophosphat*. Schmp. 53° (Lit.³⁾: 53° .

Aus 5.00 g IV werden nach der gleichen Methode 2.58 g (65 % d. Th.) Triphenylester erhalten.

b) mit Thioharnstoff: 5.00 g III werden in möglichst wenig absol. Äthanol gelöst und unter Umschütteln mit einer Lösung von 5.35 g Thioharnstoff in der eben notwendigen Menge absolut. Äthanol versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert *Tri-thioharnstoff-silber(I)-nitrat* in langen Nadeln. Ausb. 1.84 g (92.4 % d. Th.), Schmp. 138° (Lit.¹⁰⁾: 141° .

$C_3H_{12}AgN_7O_3S_3$ (398.3) Ber. N 24.62 Gef. N 24.76

Die alkohol. Mutterlauge wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus dem Äther werden 3.65 g (91 % d. Th.) Triphenylester erhalten.

Aus 5.00 g des Nitrit-Komplexes (IV) lassen sich in gleicher Weise 3.49 g (87.3 % d. Th.) Triphenylester isolieren.

Überführung von III und IV in Silber-diphenylthionophosphat

a) durch trockenes Erhitzen: 5.00 g III werden 6 Stdn. auf 86° erhitzt. Dabei entweichen geringe Mengen von Stickoxyden. Beim Auflösen des Reaktionsproduktes in absolut. Äther bleiben 1.4725 g (72.4 % d. Th.) *Silber-diphenylthionophosphat* ungelöst. Die Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand mehrmals in der Wärme mit je 100–200 ccm eines Gemisches aus 6.5 Vol.-Tln. destilliertem Wasser und 1 Tl. Äthanol ausgeschüttelt. Die Nitrophenole gehen dabei in Lösung, während 1.8954 g (93.4 % d. Th.) *Triphenylthionophosphat* zurückbleiben. Aliquote Teile der währ.-alkohol. Lösung werden einmal direkt, zum anderen nach vorangegangener Wasserdampfdestillation konduktometrisch titriert; Gesamtgehalt an Nitrophenolen: 0.2804 g (35 % d. Th.); davon *p*-Nitrophenol: 0.1164 g (41 %). Die Zuverlässigkeit der angewendeten Trennungsmethode war zuvor an einem Modellgemisch sichergestellt worden.

In einem anderen Ansatz werden nach 14.7 stdg. Erhitzen auf 96° aus 5.00 g III 1.4307 g (75.5 % d. Th.) *Silber-diphenylthionophosphat* und 1.8766 g (93.7 % d. Th.) *Triphenylthiono-*

phosphat erhalten; Gesamt-Nitrophenole: 0.2504 g (30.9 % d. Th.), davon p-Verbindung 0.1008 g (40.4 %).

b) in Äthanol: 5.00 g III werden in 100 ccm Äthanol 6 Stdn. gekocht. Man erhält 0.932 g (49.1 % d. Th.) Silber-diphenylthionophosphat und 2.7555 g (138 % d. Th.) Triphenylthionophosphat.

Silber-diphenylthionophosphat: 102.71 g ($\frac{3}{10}$ Mol) Triphenylthionophosphat werden in 500 ccm absol. Äthanol gelöst und bei 60° allmählich mit 50.96 g ($\frac{3}{10}$ Mol) $AgNO_3$ versetzt. Nach 8 stdg. Rühren bei 60° können 52.1 g (46.6 % d. Th.) eines schwarzen krist. Rohproduktes abgesaugt werden, Schmp. 310—330° (Zers.). Durch Umkristallisation aus Äthylenglykol oder Dimethylformamid erhält man weiße Nadeln, Schmp. 216° (Lit.⁴⁾: 212—214°). PISTR-SCHIMUKA³⁾ beschreibt nur das AgS-haltige Rohprodukt, für das er einen Schmp. von etwa 300° angibt.

$C_{12}H_{10}AgO_3PS$ (373.1) Ber. C 38.68 H 2.89 Ag 28.91 P 8.30 S 8.59
Gef. C 38.98 H 2.98 Ag 28.68 P 7.23 S 8.60

In analoger Weise erhält man aus 17.1 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Triphenylester und 8.3 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Silberacetat in 100 ccm absol. Äthanol 12 g (64.2 % d. Th.) rohes Silber-diphenylthionophosphat. Schmp. nach Umkristallisation 216°.

Versuchte Umsetzung von Triphenylphosphat mit $AgNO_3$

a) in Äther: 10.9 g ($\frac{1}{30}$ Mol) Triphenylphosphat und 5.66 g ($\frac{1}{30}$ Mol) $AgNO_3$ werden in 70 ccm absol. Äther 7 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Danach können 5.0 g unverändertes $AgNO_3$ abgesaugt und 10.9 g Triphenylphosphat aus dem Äther zurückgehalten werden.

b) in Äthanol: 16.32 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Triphenylphosphat und 8.49 g ($\frac{1}{20}$ Mol) $AgNO_3$ werden mit 150 ccm absol. Äthanol 25 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Danach werden durch Absaugen 6.3 g $AgNO_3$ und durch Fällen mit Wasser und Ausäthern 15.3 g Triphenylphosphat zurückgewonnen.