

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate VI<sup>1)</sup>

## Über alkylierende Esterspaltungen einiger Dialkyl-aryl- und Alkyl-diaryl-thiophosphate

VON GÜNTER HILGETAG, GERHARD LEHMANN, ANNELISE MARTINI,  
GERHARD SCHRAMM UND HERBERT TEICHMANN

### Inhaltsübersicht

Nucleophile Reagentien wie Dimethylsulfid, Thioharnstoff oder tertiäre Amine reagieren mit Dimethyl-aryl-thionophosphaten zu Salzen von O- bzw. S-Methyl-O-aryl-thiophosphorsäuren, mit Methyl-diaryl-thionophosphaten zu Salzen von O,O-Diaryl-thiophosphorsäuren oder zu S-Methyl-O,O-diaryl-thiophosphaten. Silbernitrat führt die Ester beider Reihen in Salze O,O-disubstituierter Thiophosphorsäuren über.

---

In früheren Mitteilungen<sup>2-4)</sup> haben wir gezeigt, daß Trimethylthionophosphat durch nucleophile Reagenzien wie Dimethylsulfid, Thioharnstoff oder tertiäre Amine leicht entalkyliert und dabei in Salze der O,O- oder O,S-Dimethylthiophosphorsäure überführt wird [Gln. (1) bis (3);  $R = R' = R'' = CH_3$ ]. Die Bildung von Salzen der O,S-Dimethylthiophosphorsäure wurde so verstanden, daß in dem primär durch eine einfache Entalkylierung des Thionoesters gebildeten Salz [Gl. (1)] das Oniumkation (B—R) auf das eigene Anion rückmethylierend wirkt und daß dabei der Thiolester entsteht [Gl. (2)], der dann schließlich durch das zurückgebildete Entalkylierungsmittel zu dem isomeren Salz umgesetzt wird [Gl. (3)].

Wir haben inzwischen weiteres Versuchsmaterial gesammelt und eine Reihe von Dimethyl-aryl- (Typ I) und Methyl-diaryl-thionophosphaten (Typ II) derartigen alkylierenden Esterspaltungen unterworfen. Die dabei beobachteten Gesetzmäßigkeiten sollen hier am Beispiel von jeweils zwei Vertretern dieser beiden Typen beschrieben werden:

Typ I Dimethyl-phenyl-thionophosphat (Ia)

Dimethyl-p-nitrophenyl-thionophosphat („Methyl-E 605“) (Ib)

---

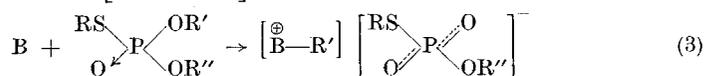
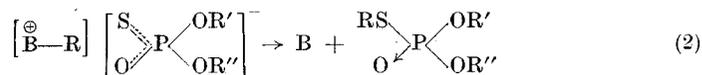
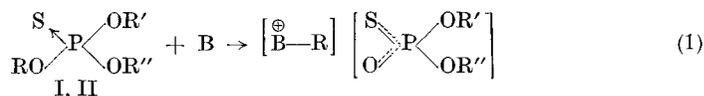
<sup>1)</sup> V. Mitt.: G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 121 (1959).

<sup>2)</sup> G. HILGETAG, G. SCHRAMM u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 73 (1959).

<sup>3)</sup> G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 90 (1959).

<sup>4)</sup> G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] 8, 104 (1959).

Typ II Methyl-diphenyl-thionophosphat (II a)  
Methyl-di-(p-nitrophenyl)-thionophosphat (II b).



Ia: R = R' = CH<sub>3</sub>; R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>                      IIa: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Ib: R = R' = CH<sub>3</sub>; R'' = p-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>            IIb: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = p-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

B = S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### 1. Umsetzungen mit Dimethylsulfid

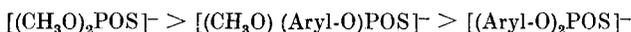
Die Ester Ia und Ib reagieren ganz analog dem Trimethylthionophosphat<sup>2)</sup> mit Dimethylsulfid zu den Trimethylsulfoniumsalzen der S-Methyl-O-phenyl- bzw. S-Methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphorsäure. Von den durch die Gl. (1) bis (3) wiedergegebenen Teilreaktionen ließ sich auch hier lediglich die letzte, nämlich die Entalkylierung der isomeren Thiolphosphate durch Dimethylsulfid, realisieren. Selbst unter schonendsten Bedingungen gelang es nicht, die Reaktion auf der Stufe der Gl. (1) festzuhalten; die Ursache dafür dürfte in der großen Rückalkylierungstendenz des Trimethylsulfoniumkations zu suchen sein. Eine Unterbrechung der Alkylierungsfolge auf dieser Stufe sollte am ehesten noch bei solchen Thionophosphaten gelingen, bei denen geeignete Substituenten einen Elektronenzug in dem Sinne induzieren, daß die Ablösung eines Methylkations erleichtert wird; dann wäre nämlich das so gebildete Anion auch ein entsprechend schlechterer Acceptor für das Methylkation. Diese Bedingungen sind bei Thionophosphaten vom Typ II erfüllt, und in der Tat konnten aus den Estern II a und II b mit Dimethylsulfid die in Gl. (1) formulierten Trimethylsulfoniumsalze dargestellt werden. Diese Salze erwiesen sich als durchaus beständige Verbindungen und erforderten sogar recht drastische Bedingungen (90° bzw. 140°) für die weitere Umwandlung nach Gl. (2) zu den Thioleestern, die, da sie keine Alkoxygruppen mehr besitzen, bei Thionophosphaten vom Typ II stets die Endprodukte der Alkylierungsfolge darstellen. Die Thiolester werden daher als einziges Reaktionsprodukt erhalten, wenn man die Umsetzung der Ester II a und II b mit Dimethylsulfid unter energischen Bedingungen durchführt.

## 2. Umsetzungen mit Thioharnstoff

Ähnliche Verhältnisse, wie sie vorstehend für die Reaktionen der Ester Ia bis IIb mit Dimethylsulfid beschrieben wurden, liegen auch bei den Umsetzungen mit Thioharnstoff vor. Aus den Thionophosphaten Ia und Ib wurden ausschließlich die S-Methylisothiuronium-S-methyl-O-aryl-thiophosphate erhalten, die besonders leicht auch aus den isomeren O,S-Dimethyl-O-aryl-thiophosphaten zugänglich waren. Die Ester IIa und IIb ergaben in guten Ausbeuten gemäß Gl. 1 die Isothiuroniumsalze der O,O-Diphenyl- bzw. O,O-Di-(p-nitrophenyl)-thiophosphorsäure. Diese Salze erwiesen sich als außerordentlich stabil; das S-Methylisothiuronium-O,O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat beispielsweise erlitt durch 4stündiges Erhitzen auf 150° keine merkliche Veränderung. Die Rückmethylierung [Gl. (2)] geht hier offenbar nur schwierig vonstatten; das S-Methylisothiuronium-Kation erweist sich also erwartungsgemäß als ein schlechterer Methyl-donator als das Trimethylsulfonium-Kation.

Das ergab sich auch aus einem Vergleich des Verhaltens von Trimethylsulfonium<sup>4)</sup> und S-Methylisothiuronium-O,O-dimethyl-thiophosphat beim Erhitzen auf 80°. Während das Trimethylsulfoniumsalz dabei bereits in 20 Minuten eine Umwandlung gemäß Gln. (2) und (3) erfährt, wird das (aus Silber-O,O-dimethyl-thiophosphat und S-Methylisothiuroniumjodid dargestellte) Isothiuroniumsalz erst nach 13 Stunden vollständig in das isomere O,S-dimethyl-thiophosphorsäure Salz überführt.

Bedenkt man nun noch, daß der nucleophile Charakter des Schwefels in der Reihe



abnehmen muß, dann wird die zunächst überraschende Stabilität der S-Methylisothiuronium-O,O-diaryl-thiophosphate verständlich. Aus diesen Überlegungen folgt aber auch, daß die relativ glatte Umsetzung der Thionophosphate des Typs I zu Isothiuroniumsalzen von S-Methyl-O-aryl-thiophosphorsäuren offenbar nicht mehr ausschließlich auf dem durch die Gln. (2) und (3) wiedergegebenen Wege verstanden werden darf. Für die intermediäre Bildung der Thiolester glauben wir deshalb in diesen und ähnlichen Fällen (s. u.) zusätzlich oder sogar überwiegend einen von Gl. (2) abweichenden Mechanismus in Betracht ziehen zu müssen. Hierfür sind ionogene Kettenreaktionen anzunehmen, über die demnächst in einem anderen Zusammenhang berichtet werden soll.

## 3. Umsetzungen mit tertiären Aminen

Von tertiären aliphatischen Aminen ist zu erwarten, daß sie sich als starke Basen besonders leicht alkylieren lassen und daß ihre quartären Salze entsprechend stabil, d. h. schlechte Alkylierungsmittel sind. In

Übereinstimmung damit zeigte sich, daß die Reaktionen der Thionophosphate des Typs I mit z. B. Trimethylamin oder N-Methylmorpholin bereits bei Raumtemperatur leicht ablaufen und auf der Stufe der Gl. (1) stehenbleiben. Die dabei anfallenden Tetramethylammonium- bzw. N,N-Dimethylmorpholinium-Salze erwiesen sich erwartungsgemäß als sehr stabil. So erlitt beispielsweise das Tetramethylammonium-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat selbst bei langstündigem Kochen in benzolischer Suspension oder alkoholischer Lösung keinerlei Veränderung. Im Widerspruch dazu scheint der Befund zu stehen, daß sich Ester vom Typ I mit äquimolaren Mengen der genannten Basen in der Hitze bereits unter solchen Bedingungen zu Salzen von S-Methyl-O-aryl-thiophosphorsäuren umsetzen lassen, unter denen die aus den gleichen Ausgangsprodukten in der Kälte entstehenden O-methyl-O-aryl-thiophosphorsäuren Salze noch keine Umwandlung erfahren. Diese Beobachtungen sind nicht mehr mit der Annahme einer nach den Gln. (1) bis (3) ungestört ablaufenden Alkylierungsfolge zu erklären. Realisiert werden konnten hier nur die Gln. (1) und (3). Insbesondere an Stelle der Gl. (2) — möglicherweise auch Gl. (3) — müssen hier andere, oben bereits angedeutete Mechanismen treten.

Ester vom Typ II reagieren als noch stärkere Alkylierungsmittel mit tertiären aliphatischen Aminen ganz besonders leicht. So setzt sich z. B. Methyl-di-(p-nitrophenyl)-thionophosphat mit Trimethylamin bei 20° schon in 5 Minuten quantitativ um. Auch die Äthylgruppe im Äthyl-di-(p-nitrophenyl)-thionophosphat läßt sich mit Trimethylamin, quantitativ allerdings erst nach mehreren Tagen, unter Bildung des Trimethyläthylammonium-O,O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphats ablösen.

Geht man von tertiären aliphatischen Aminen zu schwächer basischen, z. B. Dimethylanilin, über, so verläuft die alkylierende Esterspaltung wesentlich langsamer. Beim Versuch, die Reaktion durch Erwärmen zu beschleunigen, tritt leicht Rückmethylierung ein, und man erhält aus den Estern des Typs I ausschließlich die Trimethylphenylammonium-S-methyl-O-aryl-thiophosphate, aus denen des Typs II neben den O,O-diaryl-thiophosphorsäuren Salzen einen gewissen Anteil Thiolester.

#### 4. Umsetzungen mit Silbernitrat

Allen oben genannten nucleophilen Reagenzien ist gemeinsam, daß sie unter Betätigung eines ungebundenen Elektronenpaares mehr oder weniger leicht ein Alkylkation aufnehmen und dabei komplexe Oniumkationen ausbilden. Die alkylierende Spaltung von Thionophosphaten läßt sich aber auch mit geeigneten anorganischen Salzen durchführen.

Vor allem Silbernitrat hat sich in allen bisher untersuchten Fällen dafür hervorragend bewährt. Dabei werden in hohen Ausbeuten ausschließlich Silbersalze von Thionophosphorsäuren gebildet. Sämtliche Komplikationen, wie sie bei Verwendung der anderen hier erörterten Entalkylierungsmittel in Form von Folgereaktionen entsprechend Gln. (2) und (3) oder den angedeuteten Kettenmechanismen auftreten können, bleiben hier aus.

Bemerkenswerterweise gelingt es sogar, wie schon PISTSCHIMUKA<sup>5)</sup> gefunden hat, Triarylthionophosphate mit Silbernitrat in Silber-O,O-diaryl-thiophosphate zu überführen. Wir erhielten so z. B. aus Tri-(p-nitrophenyl)- und Methyl-di-(p-nitrophenyl)-thionophosphat identische Silbersalze.

An Stelle von Silbernitrat können auch andere Silbersalze mit gleichem Erfolg eingesetzt werden, sofern das jeweilige Anion genügend stark nucleophil ist. Silbernitrit und -acetat z. B. liefern ebenfalls vorzügliche Ausbeuten, Silbersulfat und -carbonat reagieren praktisch nicht. Außer dem damit schon angedeuteten Einfluß der Natur des Anions muß aber wohl auch das Silberkation für den Ablauf der Reaktion von Bedeutung sein. Sonst müßten nämlich andere Nitrate, wie beispielsweise Bleinitrat, die gleiche Reaktion geben. Selbst unter Berücksichtigung der Ausführungen von TODD<sup>6)</sup> über den Gleichgewichtscharakter derartiger Entalkylierungen von Phosphorsäureestern mit Lithiumchlorid ließe sich sonst keine vernünftige Erklärung für die Tatsache geben, daß sich z. B. Dimethyl-p-nitrophenyl-thionophosphat mit Bleinitrat nicht in das schwer lösliche Bleithiophosphat überführen läßt. Ob allerdings das Verhalten der Silbersalze gegenüber Thionophosphaten dadurch ausreichend erklärt werden kann, daß sich, wie PISTSCHIMUKA<sup>5)</sup> für einige Fälle beschrieben hat, primär Additionsverbindungen aus den beiden Komponenten bilden, muß vorerst offen bleiben.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Trimethylsulfonium-S-methyl-O-phenyl-thiophosphat

#### a) Aus O,S-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat

5,5 g (0,025 Mol) O,S-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat und 4 ml (0,055 Mol) Dimethylsulfid wurden mit 20 ml n-Propanol im Einschlußrohr 15 Stunden auf 85° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Dimethylsulfids und des Propanols im Vakuum kristallisierte der Rückstand beim Anreiben mit trockenem Äther.

Ausbeute: 7,0 g (85% d. Th.) Schmp. 99° (aus Aceton).

<sup>5)</sup> P. PISTSCHIMUKA, J. prakt. Chem. **84**, 746 (1911).

<sup>6)</sup> V. M. CLARK u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1950**, 2031.

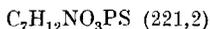


ber.	C 42,84	H 6,12	P 11,05	S 22,87
gef.	42,78	6,34	10,60	22,60
	43,07	6,22	10,70	23,20.

Die Ausbeuten waren wesentlich niedriger (33–43%), wenn die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt wurde.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Trimethylsulfoniumsalz in das Ammoniumsalz überführt. Dazu leitete man trockenes Ammoniak in eine ätherische Lösung der freien Säure, die man aus dem Trimethylsulfoniumsalz mit konz. Salzsäure bereitet hatte.

Schmp. 146–147° (aus Aceton–Methanol, 98:2).



ber.	C 38,00	H 5,47	N 6,33	S 14,49
gef.	37,44	5,78	6,36	14,54.

#### b) Aus O,O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat

21,8 g (0,1 Mol) O,O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat und 6,2 g (0,1 Mol) Dimethylsulfid wurden zusammen gut verschlossen bei 20° aufbewahrt. Innerhalb von 10 Monaten kristallisierten 14,2 g (50,7% d. Th.) des stark hygroskopischen Trimethylsulfonium-S-methyl-O-phenyl-thiophosphats, das aus der 10fachen Menge Aceton umkristallisiert wurde. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem nach 1a) dargestellten Präparat 99°.

Der nicht kristallisierte, vom Dimethylsulfid befreite ätherlösliche Anteil bestand nach der Schwefelanalyse aus einem Gemisch von etwa 60% O,O-Dimethyl- und etwa 40% O,S-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat:

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{PS}$ (218,2)	Gesamtschwefel	ber.	14,73
		gef.	14,80
	Thionoschwefel	gef.	8,80.

## 2. Trimethylsulfonium-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

#### a) Aus O,O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

13,16 g (0,05 Mol) O,O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden mit 11 ml (0,15 Mol) Dimethylsulfid im Einschlußrohr 8 Stunden auf 80° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 16,0 g (98,5% d. Th.) stark hygroskopische Nadeln, die nach mehrfacher Umkristallisation aus Aceton bei 114–116° schmolzen.



ber.	C 36,93	H 4,96	N 4,31	P 9,54	S 19,72
gef.	36,72	4,92	4,40	9,27	20,10.

#### b) Aus O,S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

6,58 g (0,025 Mol) O,S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden mit 5,5 ml (0,075 Mol) Dimethylsulfid im Einschlußrohr 8 Stunden auf 80° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 8,10 g (99,8% d. Th.) des Salzes, das nach der Umkristallisation aus Aceton für sich und im Gemisch mit einem nach 2a) dargestellten Präparat bei 114–115° schmolz.

### 3. Trimethylsulfonium-O, O-diphenyl-thiophosphat

Aus 12,4 g (0,043 Mol) Natrium-O, O-diphenyl-thiophosphat<sup>7)</sup> in etwa 100 ml Wasser wurde durch Kationenaustausch an Wofatit F eine Lösung der freien Säure dargestellt und diese im Vakuum auf 10 ml eingengt. Der Rückstand wurde mit 3–4proz. wäßriger Trimethylsulfoniumhydroxydlösung gegen Bromphenolblau neutralisiert und im Vakuum vom Wasser befreit. Der sirupöse Abdampfückstand wurde mit Äther gewaschen, in Aceton–Methanol (5:1) aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen kristallisierten 10,65 g (72,5% d. Th.) des Salzes. Dieses wurde über Phosphor-(V)-oxyd getrocknet und aus der 22fachen Menge alkoholfreiem Chloroform unter Abkühlung auf  $-80^{\circ}$  kristallisiert. Beim Absaugen erweichte das stark hygroskopische Salz auf der Nutsche und erstarrte dann wieder. Danach hatte es den Schmp.  $57-59^{\circ}$ .



ber.	C 52,61	H 5,59	P 9,05	S 18,72	Thiono-S 9,36
gef.	53,19	5,71	8,37	18,70	9,38
			8,42	19,00.	

Das gleiche Salz bildete sich auch bei mehrwöchigem Stehenlassen von O-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat mit der berechneten Menge Dimethylsulfid im geschlossenen Gefäß bei  $20^{\circ}$ .

Das Salz zersetzte sich oberhalb  $90^{\circ}$  unter Abspaltung von Dimethylsulfid und Bildung von S-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat ( $Kp_{-0,01}$   $145-147^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,5765).

### 4. Trimethylsulfonium-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

Aus einer Lösung von 0,95 g (0,0025 Mol) O-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat in 5 ml (0,066 Mol) Dimethylsulfid kristallisierten nach 11tägigem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß 0,96 g (87,1%) Trimethylsulfonium-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat. Zur Reinigung wurde bei  $40^{\circ}$  in Aceton–Methanol (1:1) gelöst und mit Äther gefällt. Zersetzungspunkt  $146^{\circ}$



ber.	C 41,57	H 3,96	N 6,48	P 7,16	S 14,83	Thiono-S 7,41
gef.	41,46	4,12	6,73	7,07	15,11	7,41
				7,22.		

Das umgefällte Salz zersetzte sich gewöhnlich bei  $145-147^{\circ}$ . Unter Abspaltung von Dimethylsulfid wurde dabei S-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat (Schmp.  $108^{\circ}$ ) gebildet. [Lit.<sup>8)</sup>:  $109^{\circ}$ ].

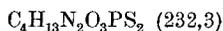
### 5. S-Methylisothiuronium-O, O-dimethylthiophosphat

9 g (0,036 Mol) Silber-O, O-dimethylthiophosphat wurden in etwa 60 ml siedendem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 7,86 g (0,036 Mol) S-Methylisothiuroniumjodid in 15 ml Wasser versetzt. Nach 10minütigem Erwärmen auf  $90^{\circ}$  wurde

<sup>7)</sup> Dieser schon von W. AUTHENRIETH u. O. HILDEBRAND (Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1094 (1898) beschriebene Salz bereiteten wir durch Hydrolyse von O, O-Diphenylthiophosphorsäurechlorid mit einem siedenden Gemisch von Aceton–Wasser (9:1), wobei die berechnete Menge wäßriger Natronlauge zugetropft wurde.

<sup>8)</sup> W. FELDHEIM, Beiträge zur Isomerie der Thiophosphorsäureester, Dipl.-Arbeit, Jena 1954.

von ausgeschiedenen Silberjodid abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei 35° C zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisierte über Nacht im Exsikkator in Form prächtiger Rosetten. Nach Umkristallisieren aus Aceton—Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 68—70°. Ausb. 7,15 g (85,4% d. Th.).



ber.	N 12,06	P 13,34	S 27,61	Thiono-S 13,81
gef.	12,28	13,83	27,45	13,84.

Proben von jeweils etwa 100 mg trockener Substanz wurde in Ampullen eingeschmolzen und verschieden lange Zeiten auf 80° erwärmt. Die kürzeste zum vollständigen Verschwinden des Thionoschwefels nötige Zeit betrug 13 Stunden, die dabei anfallende Substanz wurde als das isomere O, S-Dimethylthiophosphat identifiziert: Schmp. und Misch-Schmp. (des Rohproduktes) mit S-Methylisothiuronium-O, S-dimethylthiophosphat<sup>3)</sup> 139—144°.

### 6. S-Methylisothiuronium-S-methyl-O-phenyl-thiophosphat

5,4 g (0,025 Mol) O, O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat und 1,9 g (0,025 Mol) Thioharnstoff wurden mit 10 ml n-Propanol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 4,9 g (66,6% d. Th.) des S-Methylisothiuroniumsalzes, das nach dem Waschen mit Aceton bei 143—144° schmolz. Umkristallisation aus Dioxan oder Umfällen aus Aceton—Propanol mit Äther erhöhte den Schmp. nicht. Bei größeren Ansätzen wurden bessere Ausbeuten erreicht, z. B. bei einem 0,25 molaren Ansatz 81% d. Th.



ber.	C 36,72	H 5,14	N 9,52	P 10,53	S 21,79
gef.	35,56	5,08	9,58	10,43	21,77
	37,02	5,03	9,67	10,55	21,95.

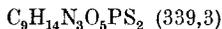
### 7. S-Methylisothiuronium-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

a) Aus O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

22,8 g (0,3 Mol) Thioharnstoff und 78,9 g (0,3 Mol) O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden mit 300 ml Methanol 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Methanol abgedampft und der Rückstand aus Aceton kristallisiert.

Ausbeute: 51 g (50% d. Th.).

Zur weiteren Reinigung wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei sich die Substanz in quadratischen Tafeln vom Schmp. 189° abschied. Kein Trockenverlust bei 65°/15 Torr über Phosphor(V)-oxyd.



ber.	C 31,85	H 4,16	N 12,39	P 9,13	S 18,90
gef.	31,58	4,32	12,39	9,11	18,74
					19,02.

b) Aus O, S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

13,16 g (0,05 Mol) O, S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat und 3,8 g (0,05 Mol) Thioharnstoff wurden mit 20 ml Methanol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 14,5 g (85% d. Th.) S-Methylisothiuroniumsalz, die mit Aceton gewaschen und dann aus Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem nach 7a) dargestellten Präparat 188—189°.

### 8. S-Methylisothiuronium-O, O-diphenyl-thiophosphat

5,6 g (0,02 Mol) O-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat und 1,52 g (0,02 Mol) Thioharnstoff wurden mit 30 ml Äthanol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdampfen des Alkohols verbliebene Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, wobei der nicht umgesetzte Thioharnstoff auskristallisierte. Nach dem Abtrennen des Thioharnstoffs und Abdampfen des Chloroforms kristallisierte der Rückstand beim Anreiben mit Äther.

Rohausbeute: 5,8 g (82% d. Th.).

Zur Reinigung wurde in 8–10 ml Essigester unter Erwärmen gelöst und bis zur Trübung mit Petroläther (Kp. 30–50°) versetzt. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation kristallisierte das Salz in zentimeterlangen Nadeln vom Schmp. 83–84°, der jedoch nach mehrtägiger Aufbewahrung der Substanz im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure auf 98–101° anstieg.

Die Analyse wurde mit einem lufttrockenen Präparat vom Schmp. 84° durchgeführt.

$C_{14}H_{17}N_2O_3PS_2$  (356,4)

ber.	C 47,18	H 4,81	N 7,86	P 8,69	Thiono-S 9,00
gef.	47,26	4,40	7,95	8,81	9,49.

Das gleiche Salz erhielten wir auch durch Umsetzung von Silber-O, O-diphenyl-thiophosphat mit S-Methylisothiuronium-jodid.

### 9. S-Methylisothiuronium-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

3,7 g (0,01 Mol) O-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat und 0,76 g (0,01 Mol) Thioharnstoff wurden mit 20 ml abs. Äthanol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Abdampfückstand des Alkohols kristallisierte beim Anreiben mit Benzol.

Ausbeute: 3,6 g (81% d. Th.), Schmp. 136–137°.

$C_{14}H_{15}N_4O_7PS_2$  (446,4)

ber.	N 12,55	S 14,36	Thiono-S 7,18
gef.	12,84	14,11	7,80.

Nach 4stündigem Erhitzen auf 150° wurden 90% des Salzes unverändert zurückerhalten.

### 10. Tetramethylammonium-O-methyl-O-phenyl-thiophosphat

10 g (0,046 Mol) O, O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat wurden mit einer Lösung von 2,85 g (0,048 Mol) Trimethylamin in 30 ml Benzol versetzt und in geschlossenem Gefäß bei 20° aufbewahrt. Innerhalb von 24 Stunden kristallisierten 11 g (87% d. Th.) Tetramethylammonium-O-methyl-O-phenyl-thiophosphat. Schmp. 125° (aus Aceton).

$C_{11}H_{20}NO_3PS$  (277,3)

ber.	C 47,64	H 7,27	N 5,05	S 11,56	Thiono-S 11,56
gef.	47,90	7,02	5,12	11,88	12,39.

Beim Erhitzen des Salzes auf 135° sank der Gehalt an Thionoschwefel innerhalb von 15 Stunden auf 3,05%.

### 11. Tetramethylammonium-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

Ein gut getrockneter Strom von 15–16 g (etwa 0,25 bis 0,27 Mol) Trimethylamin wurde langsam und unter Kühlung in eine Lösung von 52,6 g (0,2 Mol) O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat in etwa 1 l Benzol eingeleitet. Am nächsten Tage hatten sich

62 g (96,5% d. Th.) des Salzes abgeschieden, das nach dem Waschen mit Benzol und Aceton bei 170—171° schmolz. Umkristallisation aus Aceton erhöhte den Schmp. nicht. Kein Trockenverlust bei 65°/15 Torr.



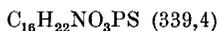
ber.	C 40,99	H 5,94	N 8,69	P 9,61	S 9,95	Thiono-S 9,95
gef.	40,69	5,86	8,62	9,77	9,93	10,01.

Bei manchen Ansätzen kristallisierte das Rohprodukt aus der Lösung mit einem Schmp. von 198—199°. Bei der Umkristallisation wurde die Substanz jedoch in die bei 170—171° schmelzende Form übergeführt.

1stündiges Kochen in Äthanol ließ das Salz praktisch unverändert: Schmp. des Abdampfrückstandes 170—171°, Thiono-S gef. 9,68. 20stündiges Kochen in benzolischer Suspension veränderte das Salz ebenfalls nicht; Schmp. 169—171°, Thiono-S gef. 9,76.

## 12. Tetramethylammonium-O, O-diphenyl-thiophosphat

11,2 g (0,04 Mol) O-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat wurden zu einer Lösung von 2,36 g (0,04 Mol) Trimethylamin in 50 ml Benzol gegeben und gut verschlossen 20 Stunden bei 20° aufbewahrt. Dabei kristallisierten 12 g (88% d. Th.) Tetramethylammonium-O, O-diphenylthiophosphat, das nach der Umkristallisation aus Aceton bei 118° schmolz.



ber.	C 56,62	H 6,53	N 4,13	S 9,45
gef.	57,11	6,53	4,47	9,90.

Durch 8stündiges Erhitzen auf 170° wurde das Salz nicht verändert.

## 13. Tetramethylammonium-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

In eine Lösung aus 18,5 g (0,05 Mol) O-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat in 350 ml Benzol wurde ein gut getrockneter Strom von etwa 4,5 g (etwa 0,075 Mol) Trimethylamin eingeleitet. Die Reaktion setzte unter Kristallabscheidung sofort ein und mußte durch Außenkühlung gemäßigt werden. Nach etwa 5 Minuten konnten 21,4 g (99,7% d. Th.) des rohen Salzes abgesaugt werden, das nach der Umkristallisation aus Aceton—Alkohol (5:1) bei 180—181° schmolz.

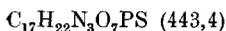


ber.	N 9,79	P 7,22	S 7,47	Thiono-S 7,47
gef.	9,80	7,22	7,53	7,49.

Nach 2stündigem Erhitzen des Salzes auf 180—185° konnten aus dem teilweise zersetzten Reaktionsgemisch etwa 5% S-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat isoliert werden, Schmp. 105—107°. Der Misch-Schmp. mit authentischem Ester vom Schmp. 108° lag bei 106—108°.

## 14. Trimethyläthylammonium-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

9,6 g (0,025 Mol) O-Äthyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat wurden in 500 ml Benzol gelöst und im Abstand von 24 Stunden zweimal mit einer Lösung von je 1,5 g (je 0,025 Mol) Trimethylamin in 50 ml Benzol versetzt. Nach drei Tagen hatten sich 6,2 g, nach weiteren vier Tagen nochmals 4,7 g (zusammen 99% d. Th.) des Salzes in farblosen Nadeln abgeschieden. Schmp. nach der Umkristallisation aus Aceton 138°.



ber.	N 9,48	P 6,99	S 7,23	Thiono-S 7,23
gef.	9,37	6,95	7,23	7,27.

Durch 2stündiges Erhitzen auf 180° wurde das Salz größtenteils zersetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten etwa 5% S-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat isoliert werden, Schmp. 107°. Der Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat vom Schmp. 108° lag bei 106–108°.

### 15. Tetramethylammonium-S-methyl-O-phenyl-thiophosphat

5 g (0,018 Mol) O, S-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat wurden zu einer Lösung von 1,43 g (0,024 Mol) Trimethylamin und 15 ml Benzol gegeben und 24 Stunden bei 20° verschlossen aufbewahrt. Dabei kristallisierten 5,3 g (83,5% d. Th.) des stark hygroskopischen Salzes, das nach der Umkristallisation aus Aceton bei 128° schmolz.



ber.	N 5,05	S 11,56
	5,21	11,29.

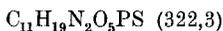
### 16. Tetramethylammonium-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

a) Aus O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

10 g (0,038 Mol) O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden mit einer Lösung von 2,36 g (0,04 Mol) Trimethylamin in 16 ml Benzol 12 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit 20 ml Benzol verrieben, abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 10 g (81,6% d. Th.) Rohprodukt, Schmp. 202–208°.

Zur Reinigung wurde mehrfach aus Aceton -- Isopropanol (9:1) umkristallisiert. Schmp. 208–210°.



ber.	P 9,61	S 9,95	Thiono-S 0
gef.	9,46	10,08	Spuren.

Praktisch gleiche Ergebnisse wurden erzielt, wenn ein ebensogroßer Ansatz nur 10 Stunden auf 80° erhitzt wurde. Als unter diesen Bedingungen jedoch mit der doppelten Menge Amin (4,75 g) gearbeitet wurde, erhielt man 11,7 g (95,5% d. Th.) eines Gemisches aus etwa  $\frac{1}{3}$  Tetramethylammonium-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat und  $\frac{2}{3}$  Tetramethylammonium-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat; doppelter Schmp. 178 bis 182° und 192°, Thiono-S gef. 6,62.

b) Aus O, S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

13,15 g (0,05 Mol) O, S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden zu einer Lösung von 4,4 g (0,075 Mol) Trimethylamin in 100 ml Benzol gegeben. Nach 1 Stunde hatten sich 16 g (99,4% d. Th.) des rohen Salzes abgeschieden, das nach dem Waschen mit Aceton und Benzol bei 207° schmolz. Durch mehrfache Umkristallisation aus Aceton -- Isopropanol (9:1) erhöhte sich der Schmp. auf 209–210° C. Misch-Schmp. mit dem nach 16a) dargestellten Präparat 207–209° C.



ber.	P 9,61	S 9,95
gef.	9,75	10,00.

**17. N,N-Dimethylmorpholinium-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat**

26,3 g (0,1 Mol) O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden in 250 ml Benzol gelöst und mit 10,1 g (0,1 Mol) N-Methylmorpholin versetzt. Die Lösung wurde in verschlossenem Gefäß 7 Tage bei 20—25° aufbewahrt. Während dieser Zeit schied sich das gebildete Salz als gelbliches Öl unter dem Benzol ab. Die Benzolschicht wurde abdekantiert, das Öl wiederholt mit Benzol gewaschen und dann mit Aceton angerieben. Dabei kristallisierten 30,6 g (84% d. Th.) des Salzes in derben Prismen oder Nadeln.

Schmp. nach der Umkristallisation aus Aceton 87—88°.

$C_{13}H_{21}N_2O_6PS$  (364,4)

ber.	P 8,50	S 8,80	Thiono-S 8,80
gef.	8,59	8,67	8,87.

**18. N,N-Dimethylmorpholinium-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat**

a) Aus O,S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

26,3 g (0,1 Mol) O,S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden zu einer Lösung von 10,1 g (0,1 Mol) N-Methylmorpholin in 150 ml Benzol gegeben. Nach 12stündigem Stehen bei 20° hatten sich 35,7 g (98% d. Th.) harzige, gelbliche Prismen abgeschieden, die wegen ihres stark hygroskopischen Charakters unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert wurden. Schmp. 117—119°.

$C_{13}H_{21}N_2O_6PS$  (364,4)

ber.	C 42,85	H 5,81	N 7,69	P 8,50	S 8,80
gef.	42,46	6,13	7,51	8,29	8,73.

b) Aus O,O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

10 g (0,038 Mol) O,O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden mit 3,84 g (0,038 Mol) N-Methylmorpholin und 50 ml Benzol 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei kristallisierten 13,3 g (96% d. Th.) des stark hygroskopischen rohen Salzes (Schmp. 108—110°). Durch Umkristallisation erhielt man das Salz in 3seitigen Prismen; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem nach 18a) dargestellten Präparat 117—119°. Das gleiche Salz bildete sich auch, wenn unter sonst gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde.

**19. Trimethylphenylammonium-S-methyl-O-phenyl-thiophosphat**

5,4 g (0,025 Mol) O, O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat und 3,3 g (0,027 Mol) Dimethylanilin wurden 1 Stunde auf 100° erhitzt. Der erhaltene Sirup kristallisierte beim Anreiben mit Aceton — Äther (1:1). Ausbeute: 3,8 g (44,8% d. Th.).

Das hygroskopische Salz war ohne Umkristallisation nach dem Waschen mit Aceton — Äther (1:1) schmelzpunktrein. Schmp. 128,5° C.

$C_{16}H_{22}NO_3PS$  (339,4)

ber.	C 56,62	H 6,53	N 4,13	P 9,13	S 9,45
gef.	55,41	7,06	4,05	8,57	9,16
	55,52	7,04	4,25	8,66	9,28.

Das gleiche Salz wurde auch durch 5minütiges Erhitzen von O,S-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat mit Dimethylanilin bei 100° erhalten.

**20. Trimethylphenylammonium-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat**

3,7 g (0,01 Mol) O-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat und 1,2 g (0,01 Mol) Dimethylanilin wurden in 10 ml Benzol gelöst und 7 Tage im geschlossenen Gefäß bei 20°C aufbewahrt. Dabei kristallisierten 2,2 g (45% d. Th.) des Salzes, das nach gründlichem Waschen mit Dioxan bei 141°C schmolz.

$C_{21}H_{22}N_3O_7PS$  (491,5)

ber.	C 51,32	H 4,51	N 8,55	S 6,52
gef.	51,12	4,53	8,04	6,06.

Das Salz wurde durch 3stündiges Kochen in Benzol nicht verändert. Nach 1stündigem Erhitzen auf 150° im Vakuum konnten 75% d. Th. S-Methyl-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat isoliert werden.

**21. Silber-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat**

Zu einer Suspension von 34 g (0,2 Mol) fein gepulvertem Silbernitrat in 300 ml Äthanol tropfte man bei 75° unter gutem Rühren innerhalb 1 Stunde eine Lösung von 52,6 g (0,2 Mol) O, O-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat in 100 ml Äthanol und 20 ml Acetonitril. Man hielt noch weitere 2 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 75° und filtrierte dann heiß durch ein hartes Faltenfilter, um abgeschiedenes Silbersulfid zu entfernen. Unter häufigem Anreiben mit einem Glasstab ließ man im Dunkeln langsam erkalten und vermied möglichst ein öliges Abscheiden des Silbersalzes. Nach 48 Stunden saugte man ab, wusch erst mit Alkohol, dann mit Äther und saugte schließlich einige Stunden Luft durch die abgepreßte Kristallmasse, die hartnäckig Lösungsmittel festhielt. Durch mehrtägiges Aufbewahren im Vakuumexsikkator über mehrfach erneuerter Schwefelsäure erhielt man 64–66 g (90–93% d. Th.) trockenes Silbersalz vom Schmp. 118–120° (Zers.), das für die meisten Umsetzungen genügend rein war. Das Silbersalz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Acetonitril schwer löslich. Die Acetonitrillösung zersetzt sich beim Erwärmen schnell unter Abscheidung von Silbersulfid.

Zur Analyse löste man eine Probe bei 40° in Acetonitril und fällte durch langsames Zutropfen mit dem 10fachen Volumen Äthanol. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation erhielt man ein farbloses Salz vom Schmp. 127° (Zers.)<sup>9)</sup>.

$C_7H_7AgNO_3PS$  (356,1)

ber.	C 23,61	H 1,98	N 3,93	P 8,70	S 9,00	Thiono-S 9,00
gef.	23,42	2,26	3,92	8,71	9,01	9,06
	23,83	2,30.				

Häufig kristallisierte das Silbersalz schon während der Reaktion aus und konnte dann nur mit dem Silbersulfid zusammen als graue Kristallmasse abgesaugt werden. In diesem Falle wurde das abgesaugte Produkt bei 40–45°C in Acetonitril gelöst und mit Äthanol gefällt. Die Ausbeute betrug dann nur noch 82–86% d. Th.

<sup>9)</sup> Die Reinigung des so dargestellten Silbersalzes bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Fällte man das Silbersalz aus der alkoholischen Lösung von Tetramethylammonium-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat mit Silbernitratlösung und ließ man das amorph ausgefallene Salz im Laufe einer Woche durchkristallisieren, so schmolz es bei 135–136° (Zers. bei 137°).

### 22. Silber-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

17,0 g (0,05 Mol) S-Methylisothiuronium-S-methyl-O-p-nitrophenylthiophosphat wurden bei 50° in etwa 1,3 l Wasser gelöst und nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur unter gelindem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 8,5 g (0,05 Mol) Silbernitrat in 75 ml Wasser versetzt. Dabei kristallisierten 17,1 g (96% d. Th.) Silber-S-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat in fast farblosen dünnen Blättchen, die sich an der Luft allmählich gelb färbten. Durch Umkristallisation aus viel Aceton, zuweilen auch schon durch gründliches Waschen mit Aceton, wurde das Salz wieder farblos erhalten. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen zwischen 180 und 320° unter Schwarzfärbung. Analytisch bestand kein Unterschied zwischen dem gelben und dem farblosen Salz.



ber.	C	23,61	H	1,98	N	3,93	P	8,70	S	9,00
		23,81		2,27		3,82		8,91		9,04 (farbloses Salz)
								8,92		9,18 (gelbes Salz).

### 23. Silber-O-methyl-O-phenyl-thiophosphat

Die Darstellung erfolgte analog der für Silber-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat gegebenen Vorschrift aus O,O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat und Silbernitrat. Die Ausbeute betrug bei einem 0,5 molaren Ansatz 131 g (84% d. Th.). Zur Reinigung wurde das Salz in Acetonitril gelöst und mit Methanol gefällt.

Schmp. 125–126° C (Zers.).



ber.	C	26,99	H	2,58	Ag	34,67	P	9,97	Thiono-S	10,30
gef.		26,86		3,01		35,20		9,86		10,55
		26,91		2,97		35,34		9,89		10,71.

### 24. Silber-O-äthyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

111,5 g (0,65 Mol) fein gepulvertes Silbernitrat wurden in einem Gemisch von 1400 ml Äthanol und 150 ml Acetonitril suspendiert. Zu der zum Rückfluß erhitzten Mischung tropfte man unter gutem Rühren innerhalb von 1½ Stunden 190 g (0,65 Mol) O,O-Diäthyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat und erhitze anschließend eine weitere Stunde. Am nächsten Tage wurde das abgeschiedene Silbersalz abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und über konz. Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 190 g (79% d. Th.).

Das Salz wurde in langen weichen Nadeln erhalten, wenn man es unter Erwärmen in der notwendigen Menge Dimethylformamid löste, die Lösung nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Aceton filtrierte und nach dem Zutropfen von etwa 10 ml Wasser langsam erkalten ließ. Schmp. 180–183°



ber.	C	25,96	H	2,45	Ag	29,15	N	3,79	P	8,37	S	8,66
gef.		25,73		2,22		29,13		3,04		8,35		8,50.

### 25. Silber-O,O-diphenyl-thiophosphat

17 g (0,1 Mol) fein gepulvertes Silbernitrat wurden in 100 ml Äthanol suspendiert, mit 28 g (0,1 Mol) O-Methyl-O,O-diphenyl-thiophosphat versetzt und unter Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach 5 Minuten hatte sich eine klare Lösung gebildet, aus der sich

bald das Silbersalz als graues, schweres Pulver abschied. Nach 30 Minuten wurde abgekühlt, abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen. Ausbeute: 35,8 g (96% d. Th.) rohes Silbersalz. Durch Umkristallisation aus aminfreiem Dimethylformamid erhielt man die reine Verbindung in langen weißen verfilzten Nadeln. Schmp. 212–214° (Zers.) [Lit.:<sup>10)</sup> 300°].



ber.	C 38,63	H 2,70	P 8,30	Thiono-S 8,59
gef.	38,93	2,70	8,80	8,61.

Das gleiche Salz erhielten wir auch durch Zugabe wäßriger Silbernitratlösung zu einer alkoholischen Lösung von Tetramethylammonium-O,O-diphenyl-thiophosphat.

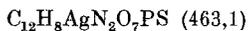
## 26. Silber-O, O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

### a) Aus O-Methyl-O,O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

18,5 g (0,05 Mol) O-Methyl-O,O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat, 8,49 g (0,05 Mol) fein gepulvertes Silbernitrat, 150 ml Äthanol und 50 ml Acetonitril wurden unter Rühren 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Das Silbersalz kristallisierte gewöhnlich schon während der Reaktion und wurde nach dem Erkalten als graue Kristallmasse abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 21,7 g (94% d. Th.).

Durch Umkristallisation aus Aceton wurde das Salz farblos erhalten. Schmp. 224 bis 227° (Zers.).

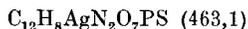


ber.	C 31,12	H 1,74	N 6,05	P 6,68	S 6,92	Thiono-S 6,94
gef.	31,37	2,03	6,27	6,49	6,66	6,94.

Die Ausbeute änderte sich praktisch nicht, wenn bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen statt des Silbernitrats die äquivalente Menge Silberacetat oder -nitrit eingesetzt wurde.

### b) Aus O,O,O-Tri-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

26,1 g (0,05 Mol) O,O,O-Tri-(p-nitrophenyl)-thiophosphat und 8,49 g (0,05 Mol) fein gepulvertes Silbernitrat wurden in 150 ml Alkohol 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Dabei kristallisierten 23 g (98,5% d. Th.) Silbersalz, das nach der Umkristallisation aus Aceton für sich und im Gemisch mit einem nach 26 c) dargestellten Präparat bei 222–226° (Zers.) schmolz.



ber.	C 31,12	H 1,74	N 6,05	S 6,92	Thiono-S 6,92
gef.	31,95	1,62	6,15	6,98	7,03.

### c) Aus Tetramethylammonium-O,O-di-(p-nitrophenyl)-thiophosphat

Das beim Zutropfen von n/10 AgNO<sub>3</sub> zu einer 5proz. alkoholischen Lösung des Tetramethylammoniumsalzes sofort in weißen Flocken ausfallende Silbersalz kristallisierte bei 24stündigem Stehen unter der Mutterlauge. Schmp. 223–226° (Zers.). Durch Umkristallisation aus Aceton erhöhte sich der Schmp. auf 225–227° (Zers.).

<sup>10)</sup> P. PISTSCHIMUKA, J. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1406 (1912) zit. nach Chem. Zbl. **1913**, I, 1581.

### 27. O, O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat

Zu einer Lösung von 113 g (0,5 Mol) Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid<sup>11)</sup> in 200 ml trockenem Äther tropfte man bei 20–30° langsam und unter gutem Rühren eine Lösung von 23 g (1 Mol) Natrium in 250 ml Methanol. Anschließend erwärmte man eine Stunde auf 45°, versetzte nach dem Abkühlen mit 500 ml Wasser und extrahierte erschöpfend mit Äther. Den Abdampfrückstand der getrockneten Ätherlösung löste man in 200 ml wäßrigem 95proz. Methanol und erwärmte die Lösung 24 Stunden im Wasserbad auf 50°<sup>12)</sup>. Dabei wurde stündlich mit nNaOH gegen Bromphenolblau neutralisiert. Dann wurden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das O, O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat destillierte nach dem Verdampfen des Äthers bei  $Kp_{0,1}$  83–84°,  $n_D^{20}$  1,5290,  $d_4^{20}$  1,23. Ausbeute: 93 g (85% d. Th.).



ber.	C 44,03	H 5,08	P 14,20	S 14,73
gef.	43,99	5,20	13,9	14,92
	44,23	5,23	13,9	15,17.

### 28. O, S-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat

Eine Lösung von 31,1 g (0,1 Mol) umgefälltem Silber-O-methyl-O-phenyl-thiophosphat in 35 ml Acetonitril wurde mit 14,2 g (0,1 Mol) Methyljodid zwei Stunden auf 45° erwärmt. Nach der Zugabe weiterer 1,42 g (0,01 Mol) Methyljodid hielt man eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Anschließend wurde vom abgeschiedenen Silberjodid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Abdampfrückstand wurde im 3–4fachen Volumen Äther aufgenommen, mit Aktivkohle behandelt, mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde der Äther im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Feinvakuum fraktioniert.  $Kp_{4-6 \cdot 10^{-3}}$  88–90°,  $n_D^{20}$  1,5367, Ausbeute: 16,3 g (75% d. Th.).



ber.	C 44,03	H 5,08	P 14,20	S 14,73
gef.	44,09	5,35	13,9	14,30
	44,32	5,25	14,2	14,67.

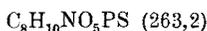
### 29. O, S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat

35,6 g (0,1 Mol) Silber-O-methyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat wurden in 100 ml Acetonitril suspendiert und mit 20 g Methyljodid unter gutem Rühren zwei Stunden auf 50–60° C (Badtemp.) erhitzt. Dann gab man weitere 10 ml Methyljodid zu und erhitzte nochmals zwei Stunden auf die gleiche Temperatur. Nach dem Erkalten saugte man durch eine Jenaer Glasfritte G 4 vom Silberjodid ab und entfernte das Acetonitril im Vakuum. Der Rückstand wurde im doppelten Volumen Benzol aufgenommen, die Benzollösung zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und wiederum im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand verblieben 24–25 g (88–91% d. Th.) des rohes Esters als übelriechendes, zähes gelbes Öl,  $n_D^{20}$  1,563–1,565.

<sup>11)</sup> W. AUTHENRIETH u. O. HILDEBRAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1094 (1898).

<sup>12)</sup> Das rohe O, O-Dimethyl-O-phenyl-thiophosphat enthielt stets noch geringe Mengen einer leicht hydrolysierbaren Verbindung, die durch Destillation nicht abgetrennt, aber auf beschriebene Weise entfernt werden konnte.

Zur Reinigung wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert (Schmp. um  $-10^{\circ}\text{C}$ ). Das umkristallisierte Produkt enthielt meist etwas Methanol, das im Feinvakuum einer Ölpumpe bei Zimmertemperatur entfernt wurde. Der frisch gereinigte Ester hatte einen Brechungsindex von  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5646 bzw.  $n_{\text{D}}^{22}$  1,5639.



ber.	C 36,50	H 3,83	N 5,32	P 11,77	S 12,18
gef.	36,27	3,88	5,48	11,66	12,41.

Der Ester veränderte sich langsam bei Zimmertemperatur. In älteren Präparaten konnten Trimethylsulfonium-Ionen nachgewiesen werden.

### 30. O-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat

Zu einer Lösung von 142 g (0,5 Mol) Thiophosphorsäure-O, O-diphenylester-chlorid<sup>11)</sup> in 500 ml trockenem Äther tropfte man bei  $20^{\circ}$  langsam eine Methylatlösung aus 11,5 g (0,5 Mol) Natrium in 180 ml Methanol und rührte noch eine Stunde nach. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf Wasser gegossen, die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Abdampfrückstand des Äthers wurde auf die Vollständigkeit der Umsetzung geprüft, indem man eine Probe in 95proz. wäßrigem Methanol löste und mit wenig Bromphenolblau-Lösung 30 Minuten auf  $50^{\circ}$  erwärmte. Wenn der Indikator innerhalb dieser Zeit von Blau nach Gelb umschlug, wurde das rohe O-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat mit 600 ml 95proz. wäßrigem Methanol auf  $50^{\circ}$  erwärmt und die bei dieser Hydrolyse gebildete Säure alle 30 Minuten mit  $n/10$  NaOH gegen Bromphenolblau neutralisiert. Nach beendeter Hydrolyse, was an der innerhalb von 30 Minuten unveränderten blauen Farbe des Indikators zu erkennen ist, wurden Methanol und Wasser im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Äther befreit. War das Reaktionsprodukt gelb gefärbt, so wurde es in benzolischer Lösung mit Aktivkohle entfärbt.

Ausbeute: 135 g (95% d. Th.),  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5670.

Das so erhaltene O-Methyl-O, O-diphenyl-thiophosphat war für die meisten Umsetzungen genügend rein.

Bei der Destillation im Feinvakuum ( $K_{\text{p},0,01}$   $134-135^{\circ}$ ) wurde der Ester teilweise isomerisiert.



ber.	C 55,71	H 4,68	P 11,05	S 11,44
gef.	56,52	5,05	10,84	11,77
	56,53	5,03	10,97	11,80.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1958.