

Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Alkalisieren schied sich eine schmierige Masse ab, die abgetrennt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 158 bis 159°, Lit.¹⁵) 158°. Ausb. 1.5 g (77% d. Th.).

N-Desyl-formanilid: Aus 5 g 3.4.5-Triphenyl-oxazolthion-(2) und 10 g Raney-Nickel in 250 ccm Äthanol (6 Stdn.), anschließend nochmals 3 Stdn. mit 5 g Raney-Nickel. Ausb. 4.1 g (86% d.Th.). Zweimal aus Äthanol umkrist., Schmp. 105°; Lit.¹⁶) 105°.

1.4.5-Triphenyl-imidazol: Aus 3.8 g vorst. Verbindung durch 20stdg. Kochen mit 30 g Ammoniumformiat, Eingießen in Wasser, Ausäthern und Eindampfen. Ausb. 2 g (68% d. Th.). Umkrist. aus Äthanol, Schmp. 181°; Lit.¹⁶) 172°.

$C_{21}H_{16}N_2$ (296.4) Ber. C 85.1 H 5.4 N 9.5 Gef. C 85.5 H 5.4 N 9.3

N-Desyl-*N*-β-naphthyl-formamid: Aus 3 g 4.5-Diphenyl-3-β-naphthyl-oxazolthion-(2) und 10 g Raney-Nickel in 100 ccm Äthanol (6 Stdn.). Ausb. 1.7 g (58% d. Th.). Aus Äthanol umkrist., Schmp. 142°.

$C_{25}H_{19}O_2N$ (365.4) Ber. N 3.8 Formyl 7.9 Gef. N 4.2 Formyl 8.2

4.5-Diphenyl-1-β-naphthyl-imidazol: Durch 20stdg. Kochen von 1.5 g vorst. Verbindung mit 30 g Ammoniumformiat. Ausb. 1.2 g (85% d. Th.). Aus Benzol/Petroläther umkrist., Schmp. 139–141°.

$C_{25}H_{16}N_2$ (346.4) Ber. C 86.7 H 5.2 N 8.1 Gef. C 86.5 H 5.5 N 8.1

N-Phenyl-*N*-(octanon-(5)-yl-(4))-formamid: Durch 6stdg. Kochen von 2.8 g 4.5-Di-*n*-propyl-oxazolthion-(2) mit 10 g Raney-Nickel in 100 ccm Äthanol. Sdp._{0.01} 115°. Ausb. 1.3 g (49% d. Th.).

$C_{15}H_{21}O_2N$ (247.4) Ber. C 72.8 H 8.6 N 5.7 Gef. C 73.0 H 8.8 N 6.0

252. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, I. Mitteil.: Zur Kenntnis der Amide der Phosphorsäure und der Thiophosphorsäure

{Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg}

(Eingegangen am 21. April 1956)

Verfahren zur Herstellung von Phosphoroxy-triamid, $OP(NH_2)_3$, sowie von alkylierten Amiden der Orthophosphorsäure und der Thiophosphorsäure und von Amiden der Phosphorsäureester werden beschrieben.

Bei der Umsetzung von Phosphorsäurechloriden mit verflüssigtem Ammoniak entstehen die entsprechenden Säureamide in ausgezeichneter Ausbeute. Wir konnten z. B. die Verbindungen s. S. 1769 erhalten.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsansätze erwiesen sich drei verschiedene Verfahren als geeignet.

Wenn das gesuchte Amid in verflüssigtem Ammoniak schwer löslich war, lösten wir das gleichzeitig entstandene Ammoniumchlorid mit verflüssigtem Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt heraus (Verf. I).

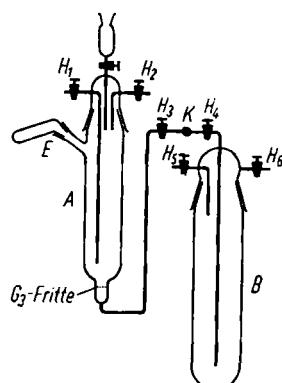
War das gesuchte Amid in verflüssigtem Ammoniak und in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Chloroform oder Alkoholen löslich, so verdampften wir das Ammoniak und extrahierte das Amid aus dem Reaktionsprodukt mit dem organischen Lösungsmittel (Verf. II).

$\begin{array}{c} \text{NH}_2^1) \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{S}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_5^5) \\ \\ \text{S}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_5^2) \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{S}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Verf. II
$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5^3) \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{S}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Verf. II
$\begin{array}{c} \text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_5^4) \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \\ \text{S}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Verf. II

Wenn das gesuchte Amid in verflüssigtem Ammoniak löslich, in organischen Lösungsmitteln aber unlöslich war, mußte nach dem Verdampfen des Ammoniaks das Phosphorsäureamid von dem Ammoniumchlorid nach dem Verfahren von R. Klement und O. Koch⁶⁾ getrennt werden (Verf. III).

Beschreibung der Versuche

Phosphoroxy-triamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$): Diese Substanz ist nach Verfahren I sehr gut zugänglich. Man benutzt zur Umsetzung zwischen Phosphorsäurechlorid und Ammoniak zweckmäßig die in der Abbild. beschriebene Apparatur. In Rohr A kondensiert man etwa 100–150 ccm gut getrocknetes, reines Ammoniak, das Rohr A etwa zur Hälfte füllen soll. Man schließt dann H_1 , während H_2 geöffnet bleibt und durch ein mit KOH gefülltes Trockenrohr gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossen ist. Man kühlst auf -80° und drückt dann mit gut getrocknetem Stickstoff durch den Tropftrichter langsam das zur Umsetzung verwendete Säurechlorid ein. Hierbei bleibt H_3 geschlossen. Wenn 20–40 g Säurechlorid zugegeben sind, wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen, Rohr B durch H_6 auf etwa 3 Torr evakuiert, H_2 geschlossen und Rohr B auf -80° gekühlt. Dann entfernt man die Kühlung von Rohr A und öffnet H_3 und H_4 . Innerhalb von etwa 1 Min. tritt dann die Flüssigkeit aus Rohr A durch H_3 , den Kugelschiff K und H_4 in Rohr B ein. Auf der Fritte im Rohr A bleibt das schon ziemlich reine Phosphorsäureamid zurück, während der größte Teil des gleichzeitig gebildeten Ammoniumchlorids in Ammoniak gelöst bleibt und in Rohr B übergeführt wird.



Apparatur zur Herstellung von Phosphorsäureamiden

¹⁾ Zuerst auf andere Weise hergestellt von R. Klement u. O. Koch⁶⁾.
²⁾ Zuerst auf andere Weise hergestellt von H. N. Stokes, Amer. chem. J. 16, 126 [1894].

³⁾ Zuerst auf andere Weise hergestellt von F. R. Atherton, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1945, 660.

⁴⁾ Zuerst auf andere Weise hergestellt von H. N. Stokes, Amer. chem. J. 15, 198 [1893].

⁵⁾ Zuerst auf andere Weise hergestellt von W. Autenrieth u. O. Hildebrand, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1103 [1898]. ⁶⁾ Chem. Ber. 87, 333 [1954].

Man schließt dann H_3 und H_4 wieder und verbindet H_6 mit H_2 . Die Kühlung von Rohr B wird entfernt; Rohr A wird wieder gekühlt. Nach Öffnen von H_6 und H_2 kondensiert sich dann das Ammoniak wieder in Rohr A. Man schließt H_2 und H_6 und wiederholt die Filtration, die oben beschrieben ist. Man wiederholt diesen Vorgang etwa fünfmal. Zum Schluß schließt man H_3 , leitet durch H_1 und H_2 trockenen Stickstoff in Rohr A und erwärmt Rohr A im Wasserbad, um Reste von anhaftendem Ammoniak zu entfernen. Das Phosphorsäureamid kann dann aus Rohr A herausgeschüttet werden.

Nach dem beschriebenen Verfahren entstehen aus 30 g $OPCl_3$ 18 g $OP(NH_2)_3$, d. h. 94% der Theorie.

Dimethylamino-phosphorsäure-diamid, $(CH_3)_2NP(O)(NH_2)_2$: Aus 32 g Dichlor-phosphorsäure-dimethylamid (Sdp. 195°⁷⁾) kann man nach dem oben beschriebenen Verfahren 23 g $(CH_3)_2NP(O)(NH_2)_2$, d. h. 87% d. Th., gewinnen. Man kann aber hier auch so verfahren, daß man nach beendeter Umsetzung zwischen Säurechlorid und Ammoniak das überschüss. Ammoniak verdampft und dann das Säureamid mit Chloroform extrahiert. Man verdunstet dann das Chloroform i. Vak. und erhält das reine Säureamid, das man aus Aceton umkristallisieren kann. In diesem Falle beträgt die Ausbeute etwas mehr als 25 g (d. h. 95% d. Th.). Schmp. 119°.

$C_2H_{10}ON_3P$ (123.1) Ber. C 19.51 H 8.19 N 34.14 P 25.17
Gef. C 20.09 H 7.97 N 34.11 P 25.0
Mol.-Gew. (kryoskop. in Wasser) 121

Diäthylamino-phosphorsäure-diamid, $(C_2H_5)_2NP(O)(NH_2)_2$: Diese Substanz kann aus Dichlor-phosphorsäure-diäthylamid⁷⁾ und NH_3 nach Verfahren II gewonnen werden. Als Extraktionsmittel dient warmes Chloroform, aus dem die gesuchte Substanz beim Abkühlen auskristallisiert. Die Verbindung kann aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Aus 19 g des Säurechlorids erhält man 13 g des Amids, (86% d. Th.). Schmp. 81°.

$C_4H_{14}ON_3P$ (151.2) Ber. C 31.78 H 9.34 N 27.80 P 20.50
Gef. C 29.23 H 9.26 N 27.2 P 20.1
Mol.-Gew. (kryoskop. in Wasser) 150

n-Butylamino-phosphorsäure-diamid, $C_4H_9NHP(O)(NH_2)_2$: Das zur Umsetzung benötigte Dichlorphosphorsäure-n-butylamid, $C_4H_9NHP(O)Cl_2$, stellt man her, indem man $[C_4H_9NH_2]Cl$ mit einem großen Überschuß an $OPCl_3$ 4 Stdn. am Rückflußkübler zum Sieden erhitzt. Durch fraktionierte Destillation läßt sich das Säurechlorid aus dem Reaktionsgemisch abtrennen. Sdp.₂ 120°.

Aus 19 g des Säurechlorids erhält man nach Verfahren II 12 g des Amids (79% d. Th.). Schmp. 110° (unscharf).

$C_4H_{14}ON_3P$ (151.2) Ber. C 31.78 H 9.34 N 27.80 P 20.50
Gef. C 31.58 H 9.61 N 27.8 P 20.3
Mol.-Gew. (kryoskop. in Wasser) 148

Diamido-phosphorsäure-monoäthylester, $C_2H_5OP(O)(NH_2)_2$: Nach Verfahren I erhält man aus 32 g Dichlor-phosphorsäure-äthylester⁷⁾ 21.5 g dieses Amids (88% d. Th.). Nach Verfahren II erhält man 93% d. Theorie. Man kann die Substanz aus Chloroform umkristallisieren. Schmp. 110°.

$C_2H_9O_2N_2P$ (124.1) Ber. C 19.36 H 7.31 N 22.58 P 24.96
Gef. C 19.51 H 6.86 N 22.52 P 25.1
Mol.-Gew. (kryoskop. in Wasser) 128

Phosphorsäure-phenylester-diamid, $C_6H_5OP(O)(NH_2)_2$ ²⁾: Man extrahiert nach Verf. II mit absol. Äthanol. Ausb. 96% d. Th.; Schmp. 185°.

Amidophosphorsäure-diäthylester, $(C_2H_5O)_2P(O)NH_2$ ³⁾: Nach Verf. II mit Chloroform als Extraktionsmittel erhält man eine Ausbeute von 91% d. Th.; Schmp. 52°.

Amidophosphorsäure-diphenylester, $(C_6H_5O)_2P(O)(NH_2)$ ⁴⁾: Ausb. 90% d. Th. nach Verf. I; Schmp. 148°.

⁷⁾ A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 [1903].

Thiophosphorsäure-triamid, $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$: Man kondensiert 120–150 ccm Ammoniak und gibt dazu in schneller Tropfenfolge SPCl_3 . Man läßt das NH_3 verdampfen, trocknet, nimmt mit Chloroform auf und verkocht das NH_4Cl zu NH_3 und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, wie das von Klement und Koch⁶⁾ beschrieben worden ist. Ausb. 96% d. Theorie.

Dimethylamino-thiophosphorsäure-diamid, $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$: Man gewinnt das Amid aus $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{S})\text{Cl}_2$ ⁷⁾ mit einer Ausb. von 62% d. Th. nach Verf. I und mit einer Ausb. von 89% d. Th. nach Verf. III. Schmp. 107°.

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_3\text{SP}$ (139.2) Ber. C 17.26 H 7.24 N 30.20 S 23.04 P 22.26

Gef. C 17.51 H 7.19 N 30.22 S 22.9 P 22.0

Mol.-Gew. (kryoskop. in Wasser) 137

Diäthylamino-thiophosphorsäure-diamid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$: Man extrahiert nach Verf. II mit Chloroform und kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff um. Ausb. 93% d. Th.; Schmp. 64°.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SP}$ (167.1) Ber. C 28.73 H 8.44 N 25.13 S 19.17 P 18.52

Gef. C 28.65 H 8.21 N 24.6 S 19.2 P 19.07

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 169

n-Butylamino-thiophosphorsäure-diamid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$: Das als Ausgangsmaterial benötigte Säurechlorid stellt man analog dar, wie das bei *n*-Butylamino-phosphorsäure-diamid beschrieben ist; Sdp.₃ 105°. Dann arbeitet man nach Verf. II mit Chloroform als Extraktionsmittel. Ausb. 90% d. Theorie. Die Substanz kann aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Schmp. 54°.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SP}$ (167.1) Ber. C 28.73 H 8.44 N 25.13 S 19.17 P 18.52

Gef. C 28.02 H 8.29 N 24.8 S 19.3 P 18.9

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 172

Thiophosphorsäure-phenylester-diamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$ ⁵⁾: Ausb. 98% d. Th. nach Verf. II mit Chloroform als Extraktionsmittel; Schmp. 119°.

253. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, II. Mitteil.¹⁾: Das Amid der Diphosphorsäure und die Amide der Monoimido-diphosphorsäure und der Diimido-triphosphorsäure

[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 21. April 1956)

Durch Umsetzen von $\text{Cl}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - \text{O} - \text{PCl}_2$ mit überschüssigem, verflüssigtem Ammoniak wird das Tetramid der Diphosphorsäure hergestellt. Diese Verbindung, $(\text{NH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{NH}_2)_2$, ist isotyp mit dem
 $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{NH}_2)_2$ Amid der Imido-diphosphorsäure, $(\text{NH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - \text{N} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{NH}_2)_2$, einer Substanz, die sich ebenso wie das Pentamid der Diimido-triphosphorsäure gewinnen läßt, wenn man aus Phosphoroxy-triamid, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{NH}_2)_2$, durch Behandlung mit HCl Ammonium-Ion abspaltet.

Nachdem wir gezeigt hatten¹⁾, daß sich Amide der Phosphorsäuren leicht gewinnen lassen, indem man das entsprechende Säurechlorid mit überschüssigem, verflüssigtem Ammoniak umsetzt, lag der Gedanke nahe, auf diesem Weg auch zu einem Amid der Diphosphorsäure zu gelangen. Das Chlorid der

¹⁾ I. Mitteil.: M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1768 [1956], vorstehend.