

FRIEDRICH CRAMER und MANFRED WINTER

Zur Chemie der „energiereichen Phosphate“, VIII¹⁾

Carbamylphosphate

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

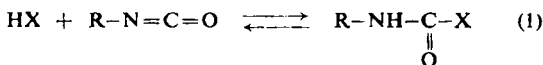
(Eingegangen am 19. Mai 1959)

Mono-Anionen der Phosphorsäure und ihrer Monoester I reagieren mit Isocyanaten II zu Phosphorsäure-carbaminsäure-anhydriden III, die in Form ihrer Salze beständig sind; sie reagieren mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten V.

Bei der Synthese komplizierter organischer Naturstoffe mit Phosphorsäureestergruppen ist häufig die Aufgabe gestellt, freie Phosphorsäuren ohne den Umweg über eines ihrer Säurechloride in eine reaktionsfähige Form zu überführen. Man kann hierzu die Phosphorsäure an ein ungesättigtes System addieren, ein Prinzip, auf welchem die bekannte Carbodiimid-Methode^{2,3)} beruht. Orthophosphorsäure reagiert nach LIPMANN⁴⁾ mit Kaliumcyanat zum Carbamylphosphat IIIa, einem Coenzym der biologischen Citrullinsynthese⁵⁾.

1. DIE REAKTION VON PHOSPHORSÄUREN MIT ISOCYANATEN

Additionsreaktionen der Isocyanate werden in der Regel durch nucleophilen Angriff auf das C-Atom der Carbonylgruppe eingeleitet, die Reaktivität nach Gleichung 1 nimmt daher etwa mit steigender Basizität von HX bzw. X[⊖] zu in der Reihenfolge HCl < RCO₂H < ROH und H₂O < RNH₂ < RO[⊖].



Bei Carbamylchloriden liegt das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen weitgehend auf der Seite der Komponenten (Darstellung der Isocyanate). Die Reaktion mit Carbonsäuren ist in vielen Fällen unübersichtlich und führt unter CO₂-Abspaltung teils zu Anhydriden, teils zu Amiden⁶⁻¹¹⁾. Hierauf beruht die Peptidsynthese von ST. GOLDSCHMIDT¹²⁾ über α-Isocyanato-carbonsäureester.

¹⁾ VII. Mittel.: F. CRAMER und D. VOGES, Chem. Ber. **92**, 952 [1959].

²⁾ A. R. TODD und H. G. KHORANA, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2257; M. SMITH, J. G. MOFFAT und H. G. KHORANA, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6204 [1958].

³⁾ Vgl. auch Cyanamid-Methode: G. W. KENNER, C. B. REESE und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 546.

⁴⁾ M. E. JONES, L. SPECTOR und F. LIPMANN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 819 [1955].

⁵⁾ F. LIPMANN, M. E. JONES, S. BLACK und R. M. FLYNN, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **12**, 141 [1953].

⁶⁾ M. A. HALLER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **120**, 1326 [1895]; **121**, 189 [1895].

⁷⁾ M. E. BENESH, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **130**, 920 [1900].

⁸⁾ W. DIECKMANN und F. BREEST, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3052 [1906].

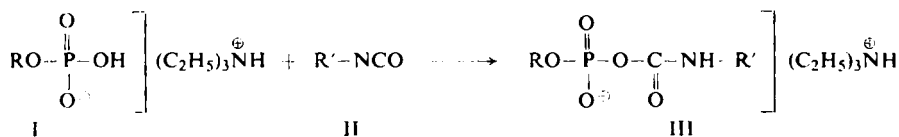
⁹⁾ C. NÄGELI und A. TYABJI, Helv. chim. Acta **17**, 931 [1934]; **18**, 142 [1935].

¹⁰⁾ S. PETERSEN, Liebigs Ann. Chem. **562**, 205 [1949].

¹¹⁾ R. G. ARNOLD, J. A. NELSON und J. J. VERBANC, Chem. Reviews **57**, 47 [1957].

¹²⁾ ST. GOLDSCHMIDT und M. WICK, Liebigs Ann. Chem. **575**, 217 [1952].

Auf Grund dieser Überlegungen erschien eine glatte Reaktion von Isocyanaten mit den starken Phosphorsäurediestern (p_K 1–2) unwahrscheinlich¹³⁾. Dibenzylphosphat reagiert in der Tat erst ab 120° mit Phenyl- oder Butylisocyanat, dann allerdings heftig und unter Zersetzungserscheinungen, wobei neben dem entsprechenden Harnstoff schlecht definierbare Verbindungen entstehen. Bei Phosphorsäuremonoestern bietet sich nun noch die zusätzliche Möglichkeit, mit der zweiten Dissoziationsstufe (p_K 6–7) zu arbeiten; die Phosphorsäuremonoester-Anionen I sollten sich etwa mit der gleichen Leichtigkeit wie Wasser oder Alkohole an Isocyanate addieren.



- I a: R = H
 b: R = C₆H₅
 c: R = (p)Cl·C₆H₄
 d: R = CH₃OCH₂·CH₂

- II a: R' = n-C₄H₉
 b: R' = (p)CH₃O·C₆H₄
 c: R' = (p)C₂H₅O·C₆H₄
 d: R' = C₆H₅
 e: R' = (p)NO₂·C₆H₄

- III a: R = R' = H
 b: R = C₆H₅; R' = n-C₄H₉
 c: R = C₆H₅; R' = (p)CH₃O·C₆H₄
 d: R = C₆H₅; R' = (p)C₂H₅O·C₆H₄
 e: R = R' = C₆H₅
 f: R = C₆H₅; R' = (p)NO₂·C₆H₄
 g: R = (p)Cl·C₆H₄; R' = n-C₄H₉
 h: R = CH₃OCH₂·CH₂; R' = n-C₄H₉
 i: R = H; R' = C₆H₅
 k: R = H; R' = (p)C₂H₅O·C₆H₄
 l: R = H; R' = n-C₄H₉

Das *Mono*-Triäthylammoniumsalz des Monophenylphosphats Ib lagert sich augenblicklich in exothermer Reaktion an aliphatische und aromatische Isocyanate an, und man kann, häufig in fast quantitativer Ausbeute, die entsprechenden Monophenylphosphat-carbaminsäure-anhydride III isolieren¹⁴⁾. Auch bei Gegenwart von Isobutylalkohol in gleicher molarer Menge erhält man aus Ib mit IIa als Hauptprodukt IIIb neben nur 10% Urethan; Ib reagiert also wesentlich rascher mit IIa als mit dem Alkohol. Damit zeichnet sich die Möglichkeit ab, ungeschützte Zuckerphosphate in die Carbamylphosphate überzuführen. Das Triäthylammoniumsalz Ia der nicht veresterten Orthophosphorsäure reagiert gleichfalls mit aliphatischen und aromatischen Isocyanaten. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. I aufgeführt.

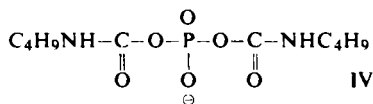
2. EIGENSCHAFTEN DER CARBAMYLPHOSPHATE

Die Triäthylammoniumsalze IIIa–h sind kristallisierte, unter Feuchtigkeitsausschluß beliebig haltbare Verbindungen, die in wäßriger Lösung erst nach einiger Zeit hydrolysiert werden. In saurer Lösung werden sie zersetzt, in alkalischer Lösung und bei höherer Temperatur (80–100°) wird die Bildungsreaktion offenbar rückläufig: es tritt Geruch nach Isocyanat auf. Beim Abkühlen vereinigen sich die Kom-

¹³⁾ Vgl. auch A. N. PUDOVIC und A. W. KUSNETZOWA, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1369 [1955]; A. N. PUDOVIC, J. V. KONOVALOVA und R. E. KRIVONOSOVA, ebenda **26**, 3110 [1956]; C. A. **50**, 4808 [1956]; **51**, 8642 [1957].

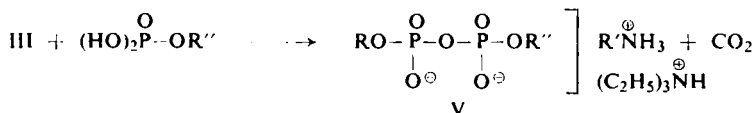
¹⁴⁾ Vgl. auch Diplomarb. M. WINTER, Univ. Heidelberg 1957.

ponenten jedoch wieder, so daß z. B. nach 3 Stdn. in siedendem Toluol unter Rückfluß das *[N-n-Butyl-carbamoyl]-O-phenylphosphat* IIIb quantitativ zurückgewonnen werden kann. Erst ab 150° tritt Zersetzung, Abspaltung von CO₂ und u. a. Bildung von Diphenylpyrophosphat Va ein. Mit Aminen erhält man — auch in wäßriger Lösung — Harnstoffe, mit Alkoholen normalerweise Urethane; jedoch kann man die Reaktion unter bestimmten Voraussetzungen auch zur Bildung von Phosphorsäurediestern verwenden¹⁵⁾. Die Carbamylphosphate der Orthophosphorsäure IIIi—l sind zum Teil weniger stabil und zersetzen sich nach einigen Tagen. Sie können an ihrer sekundären, noch freien Säuregruppe mit einem zweiten Mol. Isocyanat zu Bis-carbamylphosphaten, wie z. B. IV, umgesetzt werden.



3. DARSTELLUNG VON PYROPHOSPHATEN

In der enzymatischen Reaktion¹⁶⁾ ist das Anhydrid entspr. IIIa ein Überträger des *Carbamyl*-Restes. Unsere Anhydride III reagieren jedoch mit Phosphorsäuremonoestern unter Übertragung des *Phosphat*-Restes und Bildung von Pyrophosphat.



- V a: $R = R'' = C_6H_5$ d: $R = C_6H_5$; $R'' = CH_3OCH_2 \cdot CH_2$
 b: $R = R'' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ e: $R = H$; $R'' = C_6H_5$
 c: $R = C_6H_5$; $R'' = (p)Cl \cdot C_6H_4$

Die Reaktion wird in Pyridin ausgeführt, ein Zusatz von 10% Wasser stört nicht. Die erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 2 aufgeführt. Die symmetrischen Diarylpyrophosphate isoliert man am besten in Form ihrer Lithiumsalze, die sehr beständige Verbindungen sind. Bei der Bildung der unsymmetrischen Pyrophosphate ($V, R \neq R'$) treten immer wie bei der Carbodiimid-Methode gewisse Mengen der symmetrischen Pyrophosphate auf, und wir untersuchen z.Zt. die Möglichkeit, diese Nebenreaktion zu unterdrücken. In Vorversuchen hat sich gezeigt, daß aus IIII und Adenosin-monophosphat das Adenosin-diphosphat gebildet wird.

Die Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, der ROCKEFELLER-STIFTUNG, New York, und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, in großzügiger Weise gefördert. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, danken wir für viele Chemikalien, den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, für Isocyanate.

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von M. WINTER und H.-J. BALDAUF.

16) M. L. HALL, R. L. METZENBERG und P. P. COHEN, J. biol. Chemistry **230**, 1013 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Ausgangsmaterialien

1. *Monophenylphosphat* (Ib) wurde nach l. c.¹⁷⁾ bereitet.

2. *Mono-[p-chlor-phenyl]-phosphat* (Ic)

a) *Phosphorsäure-[p-chlor-phenylester]-dichlorid*: 153.5 g *Phosphoroxchlorid* und 128.5 g *p-Chlor-phenol* wurden 12 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde destilliert und das *Säurechlorid* bei 140°/12 Torr aufgefangen. Ausb. 111 g (45% d. Th.).

$C_6H_4Cl_3O_2P$ (245.5) Ber. P 12.67 Gef. P 12.25

Phosphorsäure-bis-[p-chlor-phenylester]-chlorid siedet bei 228°/12 Torr.

b) *Mono-[p-chlor-phenyl]-phosphat* (Ic): Das *Säurechlorid* wurde unter Eiskühlung in Wasser eingetragen und danach das Wasser bei 40° i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde erst aus wenig Wasser und dann aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 125°. Ausb. 86 g (90% d. Th.).

$C_6H_6ClO_4P$ (208.5) Ber. P 14.87 Gef. P 14.08

3. *Mono-[2-methoxy-äthyl]-phosphat* (Id)

a) *Phosphorsäure-2-methoxy-äthylester-dichlorid*: 38.0 g *Äthylenglykolmonomethyläther* ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren langsam in 76.0 g *Phosphoroxchlorid* eintropfen. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde unter Stickstoff i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 98°. Ausb. 74.2 g (38.5% d. Th.).

$C_3H_7Cl_2O_3P$ (193.0) Ber. P 16.15 Gef. P 16.32

b) *Mono-[2-methoxy-äthyl]-phosphat* (Id): Frisch gefälltes Silberoxyd, das mit Wasser und anschließend mit Acetonitril gewaschen war, wurde in Acetonitril aufgeschwemmt und unter Rühren und Kühlung langsam mit dem *Säurechlorid* versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Silberchlorid abfiltriert, die klare, farblose Lösung i. Vak. eingedampft und der zurückbleibende Sirup im Exsikkator über Natriumhydroxyd und Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 56.0 g (95% d. Th.).

$C_3H_9O_5P$ (156.0) Ber. P 19.9 Gef. P 18.3

B. Darstellung der Carbamylphosphate

1. *Allgemeine Vorschrift, Beispiel: Triäthylammoniumsalz des [N-n-Butyl-carbamoyl]-O-phenylphosphats* (IIIb): 8.70 g *Monophenylphosphat* wurden in 30 ccm Acetonitril gelöst und mit 5.05 g *Triäthylamin* versetzt. Danach wurden 4.95 g *n-Butylisocyanat* (IIa) zugefügt, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach kurzer Zeit setzte Kristallisation ein, es wurde gekühlt, nach einiger Zeit abgesaugt und mit kaltem Acetonitril und Äther nachgewaschen. Die so dargestellten Substanzen sind in Tab. I aufgeführt.

2. *Triäthylammonium-bis-[N-n-butyl-carbamoyl]-phosphat* (entspr. IV): 14.9 g IIII wurden in 15 ccm Acetonitril gelöst und mit 4.95 g *n-Butylisocyanat* (IIa) versetzt. Nach 24 Stdn. setzte man 150 ccm Äther zu, brachte bei -20° zur Kristallisation und trocknete im Exsikkator über Phosphorpentoxyd. Ausb. 13.6 g (69% d. Th.).

$C_6H_{16}C_{16}H_{20}N_2O_6P$ (397.0) Ber. N 10.58 P 7.81 Gef. N 10.75 P 8.45

¹⁷⁾ P. BRIGL und H. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2121 [1939].

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Triäthylammoniumsalze der Carbamylphosphate

Ausgangsmaterial Menge Verb. in g	Reaktionsbedingungen Lösungsmittel (Menge in ccm)	Reaktionsdauer Reakt.- Dauer	Reaktionsprodukt III Ausb. in g	Reaktions- ausb. in % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten N P	Bemerkungen
Ib 8.7 IIa 4.9	Acetonitril (30)	30 Min.	IIIb 33.4	89.3	$C_6H_{16}N[C_{11}H_{13}NO_3]_2P$ (374.0)	Ber. 7.48 8.28 Gef. 7.69 8.37	Ausb. in Gegenwart von 1 Mol. Iso- butylalkohol 42% d. Th.
Ib 8.7 IIb 7.5	Acetonitril (30)	8 Stdn.	IIIc 13.0	60	$C_6H_{16}N[C_{14}H_{13}NO_6]P$ (424.0)	Ber. 6.61 7.31 Gef. 6.74 7.17	
Ib 8.7 IIc 8.2	Acetonitril (30)	6 Stdn.	IIId 17.7	81	$C_6H_{16}N[C_{15}H_{15}NO_6]P$ (438.0)	Ber. 6.40 7.08 Gef. 6.45 7.07	
Ib 8.7 IId 6.0	Acetonitril (30)	30 Min.	IIIe 14.5	74	$C_6H_{16}N[C_{13}H_{11}NO_3]P$ (394.1)	Ber. 7.10 7.86 Gef. 7.18 7.85	
Ib 8.7 IIc 8.2	Acetonitril (30)	2 Stdn.	IIIf 12.4	56	$C_6H_{16}N[C_{13}H_{10}N_2O_7]P$ (439.0)	Ber. 9.57 7.06 Gef. 10.12 7.02	2 mal aus Acetonitril umkrist.
Ic 10.43 IIa 4.95	Acetonitril (20)	20 Min.	IIIg 15.2	75	$C_6H_{16}N[C_{11}H_{14}ClNO_3]P$ (408.5)	Ber. 6.85 7.60 Gef. 6.42 7.46	Schmp. 93° (aus Benzol)
Id 7.75 IIa 4.95	Acetonitril (10)	2 Stdn.	IIIh 15.1	85	$C_6H_{16}N[C_8H_7NO_6]P$ (356.0)	Ber. 7.86 8.71 Gef. 7.66 8.74	Sirupös, hinterbleibt beim Abdampfen i. Vak. analysenrein
Ia 9.8 IId 11.9	Acetonitril (30.0)	1 Stde.	IIIi 18.0	57	$C_6H_{16}N[C_7H_7NO_3]P$ (318.0)	Ber. 8.79 9.75 Gef. 8.75 9.96	
Ia 9.8 IIc 16.3	Acetonitril (30.0)	30 Min.	IIIk 27.2	75.4	$C_6H_{16}N[C_9H_{11}NO_6]P$ (362.0)	Ber. 7.74 8.56 Gef. 7.76 8.76	
Ia 4.9 IIa 4.95	Acetonitril (8)	20 Min.	IIIl 5.5	37	$C_6H_{16}N[C_3H_{11}NO_3]P$ (298.0)	Ber. 9.40 10.41 Gef. 9.26 10.59	Fällen der Verb. durch Zugabe von 50 ccm Äther
Ib 17.4 IIa 9.9	Acetonitril (25) + Wasser (10)	20 Min.	IIIb 10	32	$K[C_{11}H_{15}NO_3]P$ (311.1)	Ber. 4.50 9.96 Gef. 3.70 9.98	statt Triäthylamin 6.9 g K_2CO_3 . Fällen des Pro- duktes mit 200 ccm Aceton

Tab. 2. Übersicht über die hergestellten Pyrophosphate

Ausgangsmaterial		Reaktionsprodukt		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				Bemerkungen	
Carbamyl- phosphat Menge in g	Phosphor- säureester Menge in g	Dili- thiumsalz entspr. in g	Ausb. in % d. Th.		C	H	Cl	P		
IIIb	18.75	Ib	8.7	Va	14.0	80	$\text{Li}_2[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (360.0)	Ber. 40.00 3.34 — Gef. 39.80 3.36 —	17.22 — 17.27	Versuch verläuft mit 5 % H_2O genauso
IIIg	20.43	Ic	10.43	Vb	11.0	49	$\text{Li}_2[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (428.9)	Ber. 33.58 2.35 16.55 14.46 Gef. 33.61 2.88 16.08 14.17		
IIIb	18.75	Ic	10.45	Vc*)	15.6	78	$\text{Li}_2[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (394.5)	Ber. 36.50 2.79 9.00 15.72 Gef. 36.45 3.07 8.71 15.47		
IIIb	18.75	Id	7.75	Vd*)	6.7	39	$\text{Li}_2[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (342.0)	Ber. 31.60 4.09 — Gef. 33.15 4.49 —	18.10 — 17.91	Reinigen durch Extrahieren mit 98-proz. Äthanol (3 × 50 ccm) und Fällen mit Aceton
IIII	14.90	Ib	8.7	Ve*)	8.5	62.5	$\text{Li}_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (290.0)	Ber. 24.80 — — Gef. 24.38 — —	21.38 — 20.86	Befreien von Am- moniumsalzen mit Alkohol/ Aceton (1:2)

*) Die Substanz ist trotz richtiger Analyse papierchromatographisch noch nicht frei von symmetrischen Pyrophosphaten.

C. Darstellung von Pyrophosphaten

Allgemeine Vorschrift, Beispiel: symm. Diphenylpyrophosphat

a) *Dilithiumsalz (entspr. Va)*: 8.70 g *Monophenylphosphat* wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 25 ccm Acetonitril und 20 ccm Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 18.75 g *IIIb* blieb die Mischung 20 Stdn. bei 40° stehen. Danach wurde bei Raumtemperatur eine wäbr. Lösung von 4.34 g *Lithiumchlorid* in 15 ccm Wasser hinzugefügt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mehrmals mit warmem Äthanol/Aceton (1:1) digeriert und über Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 14.0 g (80% d. Th.).

$\text{Li}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (360.0) Ber. C 40.00 H 3.34 P 17.22 Gef. C 39.80 H 3.36 P 17.27

b) *Bis-cyclohexylammoniumsalz (entspr. Va)*: Das *Dilithiumsalz* (1.2 g) wurde in 20 ccm Wasser gelöst und 2.0 g *Cyclohexylamin* hinzugegeben. Der Niederschlag wurde aus etwas Salzsäure enthaltendem Wasser umkristallisiert und getrocknet. Schmp. 253° (Zers.), Ausb. 1.26 g (95.7% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{P}_2$ (528.3) Ber. C 54.60 H 7.18 N 5.32 P 11.75
Gef. C 54.36 H 7.31 N 5.35 P 11.55

c) *Bariumsalz (entspr. Va)*: Wie unter b) beschrieben, wurde der Lösung des *Dilithiumsalzes* 1.0 g *Bariumacetat* in 20 ccm Wasser zugesetzt. Der kristalline Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.20 g (95.5% d. Th.).

$\text{BaC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (501.6) Ber. C 28.79 H 2.78 P 12.38 Gef. C 28.84 H 3.02 P 12.38

Die analog dargestellten Substanzen sind in Tab. 2 aufgeführt.

D. Aminolyse der Carbamylphosphate

1. *N-n-Butyl-N'-phenyl-harnstoff*: 18.75 g *IIIb* löste man in 100 ccm Wasser und ließ innerhalb einer Stde. 8.9 g *Anilin* zutropfen. Nach dem Filtrieren wurde aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Schmp. 129°. Ausb. 3.82 g (40% d. Th.).

2. *N-n-Butyl-N'-cyclohexyl-harnstoff*: 18.75 g *IIIb* wurden wie oben mit 9.90 g *Cyclohexylamin* in 40 ccm Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde wie oben aufgearbeitet und getrocknet. Schmp. 105°. Ausb. 8.1 g (82% d. Th.).

3. *symm. Di-n-butyl-harnstoff*: *IIIb* wurde wie oben mit 7.30 g *n-Butylamin* versetzt. Schmp. 73°. Ausb. 7.4 g (86% d. Th.).

E. Papierchromatographie

Die Verbindungen wurden in Propanol/konz. Ammoniak/Wasser (6:3:1) chromatographiert. Die Carbamylphosphate werden dabei zersetzt. Die R_F -Werte enthält Tab. 3.

Tab. 3. R_F -Werte von Phosphorsäureestern

Monophenylphosphat	0.49
Mono-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-phosphat	0.65
Mono-[2-methoxy-äthyl]-phosphat	0.41
<i>symm.</i> Diphenylpyrophosphat	0.81
<i>symm.</i> Bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-pyrophosphat	0.92