

Die hohe Elektronegativität des Fluoratoms führt hier somit zu einer relativen Verteilung der Bindungsfestigkeiten, die eher derjenigen der Nitroverbindungen als der des Nitrat-Ions sich angleicht. NO_3F und NO_3Cl besitzen danach die gleiche Atomanordnung, unterscheiden sich aber deutlich in ihren Bindungseigenschaften. Einen entsprechenden Unterschied zeigen auch die NO_2 -Frequenzen der Nitrilhalogenide²⁴⁾ mit $\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1797$, $\omega_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1306/\text{cm}$ für $\text{F}\cdot\text{NO}_2$ und mit $\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1685$, $\omega_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1293/\text{cm}$ für $\text{Cl}\cdot\text{NO}_2$ an, während bei den Nitrosylhalogeniden ein Unterschied zwar noch vorhanden, aber doch weit weniger ausgeprägt ist ($\omega(\text{NO})$ bei $\text{F}\cdot\text{NO}$: 1844, bei $\text{Cl}\cdot\text{NO}$: 1800/cm). Es scheint von Interesse, nachzuprüfen, wieweit diese spektroskopischen und bindungstheoretischen Eigenschaften eine Analogie im reaktionschemischen Verhalten finden.

Unser Dank gilt Herrn Prof. R. MECKE für die freundliche Unterstützung, die er unserer Arbeit durch Überlassung von Apparaten und Materialien gewährt hat. Den Herren Dozenten Dr. H. SIEBERT, Clausthal, und Dr. J. JANDER danken wir für eine Diskussion. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die uns überlassenen Substanzen und Geräte zu großem Dank verpflichtet.

²⁴⁾ Literaturnachweise bei: W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 976 [1957].

VJEKOSLAV JAGODIĆ

**Darstellung von Monoestern
N-substituierter Aminomethylphosphonsäuren
durch teilweise Verseifung entsprechender Diester**

Aus der Abteilung für Strukturchemie und Anorganische Chemie
des Institutes Rudjer Bošković,
Zagreb, Bijenička c. 54, Jugoslawien
(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Die leicht zugänglichen Diester von Aminomethylphosphonsäuren sind mit Natron- bzw. Kalilauge zu den Monoestern verseifbar. So wurden hergestellt die Monoäthyl- und Monobutylester der *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure, der Monoäthylester der α -Äthylamino-benzylphosphonsäure, ferner die Monoäthyl- und Monooctylester der α -Anilino-benzylphosphonsäure und ihre Eigenschaften beschrieben. Die *N*-Alkylderivate liegen als Betaine vor, ihre wäßrigen Lösungen sind neutral und sie geben keine Metallsalze. Die *N*-Arylderivate sind Säuren, die stabile Metallsalze bilden.

Die im Titel genannten Verbindungen ließen eine Verwendungsmöglichkeit als chelatbildende Reagenzien erhoffen. Nach bisher in unserem Laboratorium gewonnenen Resultaten lassen sich Monoester *N*-substituierter Aminomethylphosphonsäuren tatsächlich erfolgreich als komplexbildende Mittel für die Extraktion von Metallen aus Lösungen durch organische Lösungsmittel verwenden¹⁾. Wir berichten hier über die Darstellung und die Eigenschaften der genannten Monoester, soweit näher untersucht.

¹⁾ D. GRDENIĆ und V. JAGODIĆ, Mitteilung in Vorbereitung.

Die Diester verschiedener Derivate der Aminomethylphosphonsäure sind nach der von E. K. FIELDS²⁾ beschriebenen Methode leicht zugänglich: a) *N,N*-disubstituierte Derivate durch Kondensation von Aldehyden mit Dialkylphosphit und sekundärem Amin; b) *N*-monosubstituierte Derivate durch Addition von Dialkylphosphit an das entsprechende Aldimin.

Die unabhängig von M. I. KABATSCNIK und T. J. MEDWED³⁾ ausgearbeitete Synthese der Diester beruht im Prinzip auf derselben Reaktion. Die Autoren erhielten jedoch bei erhöhter Temperatur auch Monoester, offenbar durch teilweise Verseifung der Diester unter dem Einfluß des Ammoniaks und erhöhten Druckes entstanden. Erst unlängst⁴⁾ wurde eine spezielle Methode zur Darstellung von Monoestern veröffentlicht, beruhend auf der thermischen Zersetzung der Hydrochloride von Dialkylestern der *N,N*-Dialkyl-aminomethylphosphonsäure in Monoester und Alkylchlorid.

Nach unseren Untersuchungen können die Diester unter relativ milden Bedingungen durch kürzeres oder längeres Kochen mit alkoholischer Lauge zu den Monoestern verseift werden. Die Monoester sind nämlich unter diesen Bedingungen stabil und werden nicht weiter verseift. Arbeitet man mit einem Äquivalent Lauge, so betragen die Ausbeuten 50 bis 75 %. Laugenüberschuß erhöht die Ausbeute an Monoestern nicht, verseift diese aber auch nicht. Während der Verseifung entstehen außerdem harzartige Produkte.

Die Monoester wurden aus dem Hydrolysat mit Kohlendioxyd freigesetzt, wobei im Verhalten der *N*-Alkyl- und der *N*-Arylderivate ein bemerkenswerter Unterschied auftrat. Das Kohlendioxyd scheidet aus dem Hydrolysat nur im Falle der *N*-Alkyl-derivate das gesamte Kalium (bzw. Natrium) in Form von Carbonat aus. Bei den *N*-Arylderivaten bleibt das Kohlendioxyd ohne Einwirkung, und aus der wäßrigen Lösung des Kalium- (bzw. Natrium-)salzes kann man den Monoester erst mit Salz- oder Schwefelsäure abscheiden. Dieses Verhalten läßt sich durch die unterschiedliche Basizität des Stickstoffs verstehen, ebenso auch seine abgestufte Neigung zur Bildung von inneren Salzen, sehr groß bei den *N*-Alkylderivaten und viel geringer bei den *N*-Arylderivaten. Die Monoester der *N*-Alkyl-aminomethylphosphonsäure ergeben neutrale wäßrige Lösungen, da sie nur in der Betainform vorliegen; die potentiometrische Titration hat gezeigt, daß die Betainstruktur bis zu pH 10–12 erhalten bleibt. Der Monoäthylester der *N*-Aryl-aminomethylphosphonsäure ergibt hingegen eine saure Lösung, und sein Natrium- oder Kaliumsalz wird durch Wasser nicht hydrolysiert. Dieser Unterschied zwischen den *N*-Alkyl- und den *N*-Arylderivaten tritt auch bei der Komplexbildung mit Metallionen in Erscheinung. Da die Komplexbildung hauptsächlich für saure oder neutrale Lösungen in Betracht kommt, wird auf diese Differenz die Auswahl des Monoesters *N*-substituierter Aminomethylphosphonsäuren für die Anwendung zur Extraktion von Metallen aus Lösungen gegründet¹⁾. Wir versuchten auch, die Basizität des Stickstoffs durch Acetylierung zu vermindern; dabei wurde aber der Ester verseift und die freie Säure isoliert.

An *N*-Alkylderivaten wurden bereitet: die Monoalkylester der *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure, $(C_2H_5)_2^+NHCH_2P(O)(OR)O^-$ (R = Äthyl, Butyl), die schon

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1528 [1952].

³⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N. S.) **83**, 689 [1952] (C. **1952**, 6519); **84**, 717 [1952] (C. **1953**, 207).

⁴⁾ K. A. PETROW, F. L. MAKLAJEW und N. K. BLIZNJUK, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 588 [1959].

früher von PETROW und Mitarbb.⁴⁾ beschrieben worden waren; ferner der Monoester der α -Äthylamino-benzylphosphonsäure, $(C_2H_5)_2NH_2CH(C_6H_5)P(O)(OR)O^\ominus$ ($R = \text{Äthyl}$). An *N*-Arylderivaten wurden die bis jetzt nicht beschriebenen Monoester $(C_6H_5)NHCH(C_6H_5)P(O)(OR)OH$ ($R = \text{Äthyl, Octyl}$) hergestellt. Die angeführten Monoester sind kristalline Substanzen, wobei die *N*-Äthylderivate äußerst hygroskopisch sind, während die *N*-Phenylderivate in Wasser schwach löslich sind, im Falle des Octylesters unlöslich in Wasser und gut löslich in Ligroin und in anderen organischen Lösungsmitteln.

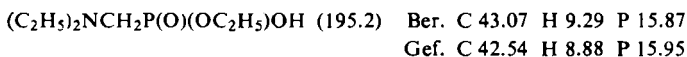
Die als Ausgangssubstanzen benötigten Diester wurden nach der FIELDSSchen Methode hergestellt. Für diese Diester, mit Ausnahme des Diäthylesters der α -Äthylamino-benzylphosphonsäure sowie des Dioctylesters der α -Anilino-benzylphosphonsäure, hat FIELDS die Daten schon ohne nähere Beschreibung der Darstellungsweise angegeben²⁾. Deshalb teilen wir im Versuchsteil die Darstellungsmethode aller im Verlauf dieser Untersuchung bereiteten Diester mit.

Herrn Prof. Dr. D. GRDENIĆ, dem Vorstand der Abteilung für strukturelle und anorganische Chemie am Institut Rudjer Bošković, der mir diese Untersuchung vorschlug und mir mit seinen Ratschlägen und seiner Kritik an der Arbeit behilflich war, danke ich bestens. Mein herzlicher Dank gilt ferner Frau B. KORPAR für die Ausführung der Mikrobestimmungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure-diäthylester: In einem mit einem Rückflußkühler versehenen Rundkolben gib. man zur Mischung von 37.5 g (0.5 Mol) *Diäthylamin* und 65 g (0.5 Mol) *Diäthylphosphit* auf einmal 15 g (0.5 Mol) i. Vak. über P_2O_5 getrockneten *Paraformaldehyd*. Die bald einsetzende stürmische Reaktion wird durch Kühlen des Kolbens mit Wasser gemäßigt, so daß *Diäthylamin* langsam kondensiert worauf das Gemisch noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt wird. Im Wasserstrahlvak. werden alle flüchtigen Komponenten abdestilliert, sodann wird der verbliebene rohe Ester bei 0.5 Torr zweimal destilliert. $Sdp_{0.4}$ 82—84°; n_D^{20} 1.4334. Ausb. 74 g (66.5 % d. Th., bez. auf *Diäthylphosphit*). *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure-diäthylester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit aminartigem Geruch, die nach mehreren Tagen gelblich wird und einen stechenden Geruch annimmt; der Brechungsindex wird hierbei erhöht. Der Ester ist löslich in Wasser, Äthanol, Äther, Chloroform, Petroläther und anderen Lösungsmitteln.

2. *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure-monoäthylester: Die Lösung von 20 g (0.089 Mol) des *Diesters* in 30 ccm Äthanol wird mit 5.02 g (0.091 Mol) KOH in 50 ccm Äthanol 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wird in die abgekühlte Flüssigkeit Kohlendioxyd eingeleitet, der Kaliumcarbonatniederschlag abfiltriert und erneut Kohlendioxyd eingeleitet, bis das gesamte Kalium als Carbonat entfernt ist. Das Filtrat wird i. Wasserstrahlvak. auf heißem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Das verbleibende viskose Öl erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, aus Kristallplättchen zusammengesetzten Masse. Nach Umkristallisieren aus heißem Toluol 10 g (57 % d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol hat der *Monoester* den Schmp. 150° und ist äußerst hygroskopisch. Durch Eindampfen der Mutterlauge i. Vak. kann man noch eine geringe Menge gewinnen.



3. *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure-di-*n*-butylester: Einem Gemisch von 7.5 g (0.1 Mol) *Diäthylamin* und 19.4 g (0.1 Mol) *Di-n-butylphosphit* setzt man auf einmal 3 g

(0.1 Mol) *Paraformaldehyd* zu. Die Reaktion setzt bald ein, aber nicht so stürmisch wie bei der Kondensation mit Diäthylphosphit. Das Produkt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp._{0.3} 104°, n_D^{20} 1.4370. Ausb. 14.3 g (51% d. Th., bez. auf Dibutylphosphit). Der Ester ist in Äthanol, Äther und Petroläther leicht löslich, in Wasser unlöslich. Beim Stehenlassen verändert er sich langsam und nimmt einen stechenden Geruch an.

4. *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure-mono-*n*-butylester: Eine Lösung von 17.3 g (0.06 Mol) des *Dibutylesters* in 20 ccm Äthanol wird mit 3.4 g (0.06 Mol) KOH in 40 ccm Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das gesamte Kalium wird mit Kohlendioxyd als Carbonat gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrt im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd zu einer Kristallmasse, die mit Petroläther digeriert wird. Das abfiltrierte Produkt schmilzt nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol unter Zugabe von Isopropyläther bei 117°. Ausb. 6.5 g (44% d. Th.). Der *Monobutylester* ist außerordentlich hygroskopisch, löslich in Wasser und Äthanol, unlöslich in Äther und Petroläther.

$(C_2H_5)_2NCH_2P(O)(OC_4H_9)OH$ (221.2) Ber. P 14.00 Gef. P 14.16

5. *α*-Anilino-benzylphosphonsäure-diäthylester: Ein Gemisch aus 22.5 g (0.125 Mol) *Benzalanilin*⁵⁾ und 17.2 g (0.125 Mol) frisch dest. *Diäthylphosphit* läßt man unter gelegentlichem Schütteln einige Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die klare Lösung wird noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und bleibt sodann über Nacht stehen. Die abgeschiedene dicke Kristallmasse wird abgesaugt und aus Lignoïn (Frakt. 80 bis 95°) umkristallisiert, am besten im Soxhlet. Ausb. 36 g (90% d. Th., bez. auf Diäthylphosphit). Farblose Kristalle, Schmp. 92–93°, löslich in fast allen organ. Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

6. *α*-Anilino-benzylphosphonsäure-monoäthylester

a) *Durch Hydrolyse mit Kalilauge*: 10 g (0.031 Mol) *Diäthylester*, in 70 ccm Äthanol gelöst, werden mit 1.75 g (0.031 Mol) Kaliumhydroxyd 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Sodann wird überschüss. KOH mit Kohlendioxyd als Kaliumcarbonat gefällt und das Filtrat zur Trockene eingedampft, wobei das Kaliumsalz des Monoesters als gelblich-rote, hygroskopische glasartige Masse hinterbleibt. Sie ist schwerlöslich in Äther und unlöslich in Petroläther. Zur Analyse wird im Soxhlet aus Äther umkristallisiert. Farblose, sehr hygroskopische Nadeln.

$C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)OK$ (329.4) Ber. P 9.41 Gef. P 9.03

b) *Durch Hydrolyse mit Natronlauge*: 10 g (0.031 Mol) *Diäthylester* werden auf dieselbe Weise mit 1.4 g (0.035 Mol) Natriumhydroxyd in 80 ccm Äthanol 20 Stdn. hydrolysiert. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Äthanol (4:1) unter Petrolätherzusatz (40–70°) umkristallisiert. Man erhält 7 g (72% d. Th.) des Natriumsalzes in farblosen Blättchen vom Schmp. 232°, leicht löslich in Wasser und Äthanol, unlöslich in Chloroform und Petroläther. Im Gegensatz zum Kaliumsalz ist es nicht hygroskopisch, so daß es leichter erhältlich ist.

$C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)ONa$ (313.3) Ber. Na 7.34 P 9.89 Gef. Na 7.48 P 9.84

Den *Monoäthylester* der *α*-Anilino-benzylphosphonsäure erhält man durch Einwirkung von *n* HCl auf eine wäbr. (ca. 0.2 *n*) Lösung des Natriumsalzes. Nach langsamer Zugabe der äquivalenten Säuremenge unter energischem Mischen erhält man den Monoester sofort in Form eines kristallinen Niederschlages. Das Gemisch läßt man einige Stunden im Kühlschrank stehen. Falls das Natriumsalz nicht vollständig rein ist, gewinnt man an Stelle des farblosen Niederschlages eine klebrige Masse, welche beim Kühlen erhärtet und danach zu

⁵⁾ L. A. BIGELOW und H. EATOUGH, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 80 [1956].

einem farblosen Pulver pulverisiert werden kann. Das Produkt wird abgesaugt, mit genügend Eiswasser salzsäurefrei gewaschen und danach im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Farblose blättrige Kristalle, Schmp. 113°, löslich in Benzol, Chloroform, Äthanol, Äther, sehr schwach in Wasser und unlöslich in Petroläther. Die wäßr. Lösung zeigt eine deutlich saure Reaktion.

$C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)OH$ (291.3) Ber. C 61.85 H 6.23 Gef. C 61.70 H 6.45

Das *Bleisalz* wird aus dem Kaliumsalz des Monoesters und Bleiacetat bereitet und durch Waschen mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugegeben sind, gereinigt.

$[C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)O]_2Pb$ (787.7) Ber. Pb 26.30 Gef. Pb 26.10

Das *Thoriumsalz* wird aus Thoriumnitrat und dem Kaliumsalz hergestellt. Farbloses Pulver, löslich in Chloroform, das sich durch Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther reinigen läßt.

$[C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)O]_4Th$ (1392.6) Ber. Th 16.66 Gef. Th 16.57

Das auf dieselbe Weise gewonnene *Kupfersalz* ist ein grünes Pulver. In Chloroform, Äthanol und Benzol ist es leicht löslich mit intensiv grüner Farbe. Man kristallisiert es aus Chloroform/Petroläther um.

$[C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)O]_2Cu$ (644.1) Ber. Cu 9.87 Gef. Cu 10.29

7. *α-Äthylamino-benzylphosphonsäure-diäthylester*: 67 g (0.5 Mol) *Benzaldehyd-äthylimid*⁶⁾ gibt man zu 69.5 g (0.5 Mol) *Diäthylphosphit* und 12 ccm einer gesätt. Lösung von Natriumäthylat in Äthanol⁷⁾ und erhitzt die Mischung unter Rückfluß 4 Stdn. auf dem Wasserbad. Die anschließende Destillation bei 112–115°/0.15 Torr lieferte 105 g (77% d. Th., bez. auf Diäthylphosphit) eines öligen Produktes, welches über Nacht in farblosen Tafelchen auskristallisierte. Löslich in Äthanol, Äther, Benzol, Petroläther, nicht löslich in Wasser.

8. *α-Äthylamino-benzylphosphonsäure-monoäthylester*: 27.1 g (0.1 Mol) des *Diäthylesters* werden mit einer Lösung von 5.6 g (0.1 Mol) Kaliumhydroxyd in Äthanol 20 Stdn. hydrolysiert. Sodann entfernt man überschüss. KOH durch Einleiten von Kohlendioxid als Carbonat, dampft das Filtrat zur Trockene ein, gibt zum Rückstand Äther und läßt über Nacht stehen. Der ungelöste Teil wird abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform mit Petrolätherzusatz umkristallisiert. Ausb. 17 g (70% d. Th.) kleine farblose Tafelchen vom Schmp. 233°. Löslich in Wasser, Äthanol, Chloroform, Toluol und warmem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

$(C_2H_5)NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)OH$ (243.2) Ber. C 54.32 H 7.46 P 12.74
Gef. C 54.47 H 7.02 P 12.46

9. *α-[N-Äthyl-N-acetyl-amino]-benzylphosphonsäure*: 10 g des vorstehenden *Monoäthylesters* werden mit 50 ccm *Acetanhydrid* vermischt und auf dem Wasserbad 15 Min. erhitzt, worauf man das nicht umgesetzte Anhydrid i. Vak. abdestilliert. Die Kristallmasse wird in wenig absol. Äthanol gelöst und mit genügend Äther versetzt. Nach Belassen im Kühlschrank über Nacht kristallisieren 5.5 g (52% d. Th.) des Acetylderivates aus. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch 0.5 g. Zers.-P. 176°.

$C_2H_5N(COCH_3)CH(C_6H_5)P(O)(OH)_2$ (257.2) Ber. C 51.36 H 6.27 P 12.04
Gef. C 51.10 H 6.35 P 12.16

Das *Bleisalz* ist schwach löslich in heißem Wasser und in Äthanol.

$C_2H_5N(COCH_3)CH(C_6H_5)P(O)(O_2Pb)$ (462.4) Ber. Pb 44.81 Gef. Pb 44.58

⁶⁾ H. ZAUNSCHIRM, Liebigs Ann. Chem. **245**, 279 [1888].

⁷⁾ A. N. PUDOWIK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N.S.) **83**, 865 [1952]; C. **1954**, 2157.

10. *α-Anilino-benzylphosphonsäure-di-n-octylester*: 30.6 g (0.1 Mol) *Diocetylphosphit* werden mit 18.1 g (0.1 Mol) *Benzalanilin* vermischt, 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und dann bei Raumtemperatur stehengelassen. Die nach etwa zehn Tagen einsetzende Kristallisation ist nach einem Monat vollständig. Die Kristalle werden von der Mutterlauge abgesaugt und ohne besondere Reinigung direkt zum Monoester hydrolysiert. Ausb. 36 g (74% d. Th., bez. auf *Diocetylphosphit*) *Diocylester*; leicht löslich in allen organ. Lösungsmitteln.

11. *α-Anilino-benzylphosphonsäure-mono-n-octylester*: 36 g (0.074 Mol) *Diester* und ca. 3 g (0.075 Mol) Natriumhydroxyd in ca. 150 ccm Äthanol werden 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die überschüss. Lauge wird durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt, das Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbad im Wasserstrahlvak., sodann bei 140° i. Hochvak. eingedampft, bis das gesamte Octanol entfernt ist. Das *Natriumsalz* bleibt als gelbe, glasartige Masse zurück. Durch Umkristallisieren aus Isopropylalkohol im Soxhlet werden 22 g (75% d. Th.) vollständig farbloses und paraffinähnliches Produkt vom Schmp. 224° gewonnen. Leicht löslich in Wasser und in organ. Lösungsmitteln.

$C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_8H_{17})ONa$ (397.4) Ber. Na 5.78 P 7.79 Gef. Na 5.80 P 7.90

Der freie *Mono-n-octylester* wird durch Versetzen der wäbr. Lösung von 5 g des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge *n* HCl gewonnen. Die gebildete klebrige Masse wird mit Äther extrahiert und sodann i. Vak. getrocknet. In organischen Lösungsmitteln löslich und in Wasser unlöslich. Gut löslich in Ligroin oder in Petroläther, woraus nach einigen Tagen farblose Nadeln vom Schmp. 97–100° kristallisieren.

$C_6H_5NHCH(C_6H_5)P(O)(OC_8H_{17})OH$ (375.4) Ber. P 8.25 Gef. P 8.24

12. *Analytisches*: Phosphor wurde nach Zersetzung der Probe im zugeschmolzenen Rohr nach CARIUS als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Natrium in den Monoestersalzen wurde als Natriumzink-uranylacetat bestimmt; nach dem Fällern aus wäbr. Lösung wurde der Niederschlag zur Entfernung von Zink- und Uranylphosphonat mit Äthanol und Äther gewaschen. *Blei* wurde in üblicher Weise als Sulfat bestimmt. Das *Thoriums*salz wurde zuerst durch 5–6 stdg. Kochen mit Natronlauge zersetzt, Thoriumoxyd nach dem Waschen in Salpetersäure gelöst, das Thorium als Oxalat gefällt und als Oxyd bestimmt. *Kupfer* im Phosphonat wurde als Kupfer(I)-rhodanid bestimmt. *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* wurden mit der Mikroverbrennungsmethode nach PREGL bestimmt.