

CLAUS STÖLZER und ARTHUR SIMON

Fluorphosphorverbindungen, II¹⁾**Ester von Fluoro-diphosphorsäuren**

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zu seinem 70. Geburtstag

Verbindungen der Formel $P(O)(OR)(F)Cl$ beteiligen das Fluoratom *nicht* an Kondensationsreaktionen, wie sie allgemein zur Herstellung von Diphosphorsäurederivaten Anwendung finden. Hierdurch gelang die Synthese von Estern der Monofluoro-diphosphorsäure und der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure^{*)}. Die erhaltenen Ester werden durch Wasser, Alkohole, primäre und sekundäre Amine leicht an der $P-O-P$ -Brücke gespalten. Bei der thermischen Zersetzung des Diäthylesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure entstehen Äthylen, Diäthylmonofluoro-monophosphat und Difluoro-monophosphorsäure.

Die Mehrzahl aller Verbindungen der Phosphorfluorchemie ist auf die drei bekannten Fluorophosphorsäuren



und auf die zur Zeit noch unbekannte monofluorophosphorige Säure H_2PO_2F zurückzuführen. Andere Säuren der ausschließlichen Zusammensetzung H, P, O, F oder deren einfache Derivate waren bislang noch unbekannt²⁾. Das Vorliegen einer Fülle von Arbeiten mit theoretischer und praktischer Zielsetzung über organische wie anorganische kondensierte Phosphate ließ es interessant erscheinen, die Herstellung fluorhaltiger kondensierter Phosphorsäureverbindungen zu versuchen³⁾.

Wir haben uns zunächst den *Estern* fluorhaltiger *Diphosphorsäuren* zugewandt.

Die wichtigsten Verfahren zur Darstellung organischer Diphosphorsäureverbindungen sind die in den untenstehenden Gleichungen kurz skizzierten.

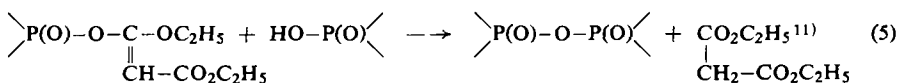
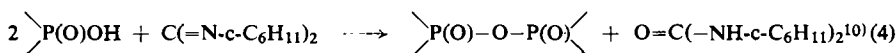
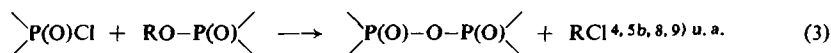
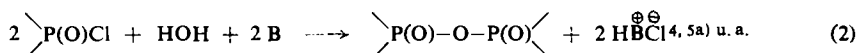
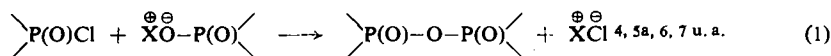
Die Anwendung dieser Verfahren auf die Herstellung fluorhaltiger Diphosphorsäureverbindungen ist an zwei Voraussetzungen gebunden: 1. die entsprechend substituierten fluorhaltigen Phosphorsäurechloride $P(O)(OR)(F)Cl$ (für Gl. (1), (2) und (3)) und die entsprechend substituierten fluorhaltigen Phosphorsäuren $P(O)(OR)(F)OH$ (für Gl. (1), (4) und (5)) müssen bekannt sein. Über die Herstellung u. a. dieser Ver-

^{*)} Vgl. unsere Kurzmitteil.: A. SIMON und C. STÖLZER, *Naturwissenschaften* **44**, 314 [1957].

¹⁾ I. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON, *Chem. Ber.* **93**, 1323 [1960].

²⁾ J. H. SIMONS, *Fluorine Chemistry*, Vol. I, S. 144, Acad. Press. Inc. Publishers New York, N. Y. 1950.

³⁾ Auf Grund kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen wird die Existenz fluorhaltiger kondensierter Phosphorsäuren in Gemischen aus P_4O_{10} , H_2F_2 und H_2O vermutet, wie VAN WAZER und Mitarbb. vor kurzem berichteten: D. P. AMES, S. OHASHI, C. F. CALLIS und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6350 [1959].

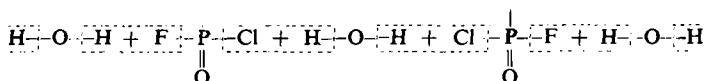


$\overset{\oplus}{\text{X}}$ = organischer oder anorganischer Basenrest

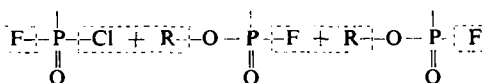
B = tertiäre organische Base

R = niederer Alkylrest

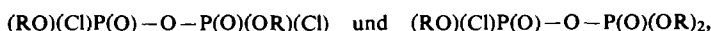
bindungen wurde in der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ berichtet¹²⁾. 2. Das Fluoratom dieser Ausgangsverbindungen darf an den Kondensationsreaktionen nicht teilnehmen. Eine solche Teilnahme des Fluors wäre beispielweise wie folgt denkbar:



oder



Als Produkte solcher Reaktionen würden Derivate von Poly- oder Metaphosphorsäuren anfallen. Die Synthese der Chloro-diphosphorsäureester



ausgeführt unter Benutzung von $\text{P(O)}(\text{OR})\text{Cl}_2$, Wasser bzw. substituierten Phosphorsäuren und tertiären Basen, schlug infolge solcher Polykondensationen fehl¹³⁾.

Unsere Versuche ergaben nun, daß bei Verwendung der gemischten Halogenide $\text{P(O)}(\text{OR})(\text{F})\text{Cl}$ keine Polykondensation auftritt. Die Ester der fluorhaltigen Diphos-

4) G. SCHRADER, Angew. Chem. **22**, [1950], Beiheft 62.

5a) A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3882 [1948].

5b) A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2268 [1949].

6) H. S. MASON und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2267.

7) A. SIMON und C. STÖLZER, Chem. Ber. **89**, 2253 [1956].

8) H. TOLKMITH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5270, 5273 und 5276 [1953].

9) M. BAUDLER und W. GIESE, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 258 [1957].

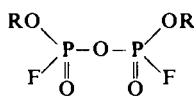
10) H. G. KHORANA und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2257, u. andere.

11) F. CRAMER und K.-G. GÄRTNER, Chem. Ber. **91**, 704 [1958].

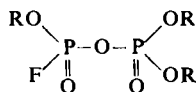
12) Substituierte Fluorophosphorsäuren waren nach einem allerdings schwierig zu handhabenden Verfahren bereits früher zugänglich: A. HOOD und W. LANGE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4956 [1950].

13) C. STÖLZER, Diplomarb. Techn. Hochschule Dresden 1955.

phorsäuren entstehen in meist guten Ausbeuten. Unter Benutzung der in den Gleichungen (1) bis (5) angegebenen Verfahren haben wir die folgenden Fluoro-diphosphorsäureester dargestellt:



- I: R = -CH₃, nach Gl. (2)
 II: R = -C₂H₅, nach Gl. (1), (2), (3), (4)
 III: R = -n-C₄H₉, nach Gl. (2)



- IV: R = -C₂H₅, nach Gl. (1), (5)

Es zeigte sich, daß alle Verfahren zur Synthese der jeweiligen Verbindungen brauchbar waren. Die Synthese nach Gl. (3) lieferte jedoch nur geringe Ausbeuten nicht sehr reiner Produkte. Das Verfahren nach Gl. (2) stellt bezüglich Isolierung und Reinheit der gewünschten Ester den vorteilhaftesten Weg dar.

Darstellungsverfahren und allgemeine Eigenschaften der neuen Stoffklasse wurden zunächst ausführlich am Äthylester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure (II) untersucht.

Darstellung des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure (II)

II entsteht nach Gl. (1) aus je 1 Mol. P(O)(OC₂H₅)(F)Cl, P(O)(OC₂H₅)(F)OH und Pyridin in Äther, nach Gl. (2) aus je 2 Moll. P(O)(OC₂H₅)(F)Cl und Pyridin und 1 Mol. Wasser in Äther, nach Gl. (3) aus je 1 Mol. P(O)(OC₂H₅)(F)Cl und P(O)(OC₂H₅)₂F durch Erhitzen und nach Gl. (4) aus 2 Moll. P(O)(OC₂H₅)(F)OH und 1 Mol. Dicyclohexylcarbodiimid in Äther. Ein Versuch, den Ester II nach Gl.(2) *ohne* tertiäre Base herzustellen, führte im wesentlichen nur zur Bildung von P(O)(OC₂H₅)(F)OH (V). Der Ester ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Er löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Schwefelkohlenstoff. In Petroläther und Benzin ist er nicht in allen Verhältnissen löslich. Auf der Haut erzeugt der Ester eine starke Erwärmung, auf Filterpapier getropft, reagiert er unter Rauchentwicklung. Beide Erscheinungen sind auf die außerordentlich große Neigung des Esters zur Umsetzung mit Wasser (s. S. 2581) zurückzuführen. — Die Verbindung siedet unzersetzt im Hochvakuum und mit nur geringer Zersetzung sogar im Wasserstrahlvakuum. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan bestätigen die angenommene Formel. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol lieferten gegenüber denen in Dioxan oft höhere Werte als berechnet. Dies ist auf einen geringen Gehalt saurer Produkte, besonders der Säure P(O)(OC₂H₅)(F)OH (V), zurückzuführen. Diese täuschen durch Wasserstoffbrückenbindung größere Moleküle vor¹⁴⁾. Die Säure V kann auf verschiedene Weise ins Endprodukt gelangen: Einmal tritt sie bei den Reaktionen nach Gl.(1),(2) und (4) als Ausgangs- bzw. (nicht isoliertes) Zwischenprodukt auf. Hiervon dürften, besonders bei den Reaktionen (1) und (4), geringe Mengen unumgesetzt zurückbleiben (s. Versuchsteil).

¹⁴⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Bd., S. 260, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1954.

Bei der thermischen Reaktion (3) bilden sich gewisse Mengen V im Verlaufe einer allgemeinen, auch von vielen anderen Estern her bekannten Zersetzungsreaktion (Olefinabspaltung)¹⁵⁾:



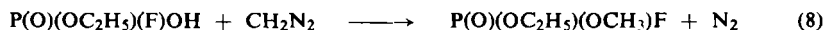
Schließlich ist das gewünschte Endprodukt, der Ester II, hydrolytisch äußerst leicht angreifbar. Auch bei vorsichtiger Handhabung bilden sich durch die Luftfeuchtigkeit schon geringe Mengen V. — Da die Säure V einen dem Ester II sehr ähnlichen Siedepunkt hat, kann sie nicht oder unter großen Substanzverlusten nur unvollständig abgetrennt werden. Die enthaltenen Mengen sind aber so gering, daß die chemischen Eigenschaften gar nicht und die physikalischen nur eben merklich beeinflußt werden.

Reaktionen des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure

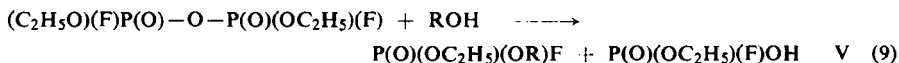
Wie bei fluorfreien kondensierten Phosphorsäureestern ist die P—O—P-Brücke von II durch nucleophile Agenzien, wie Wasser, Alkohole, primäre und sekundäre Amine, spaltbar^{4, 5a, 7, 16a, 16b)}. Die hier jedoch mit großer Heftigkeit verlaufenden Reaktionen bedürfen starker Kühlung oder der Anwendung von Lösungsmitteln zur Verdünnung. Der große induktive Effekt des Fluoratoms erleichtert die Annäherung der nucleophilen Agenzien zur Sprengung der P—O—P-Brücke außerordentlich. So zerfällt II beim Einbringen in Wasser augenblicklich und unter großer Wärmetönung in zwei Moleküle V:



Bei geeigneter Ausführung ist die Reaktion mit Vorteil zur präparativen Darstellung der Säure V anwendbar. Diese entsteht quantitativ in hoher Reinheit. Sie kann durch normale Hochvakuumdestillation weiter gereinigt werden. — Die bereits auf anderen Wegen^{1, 12)} dargestellte Verbindung V wurde folgenden Identitätsprüfungen unterzogen: Die P—F-Bindung der Säure wird nur sehr langsam hydrolysiert, so daß eine alkalimetrische Titration der OH-Gruppe zur Bestimmung des Neutralisationsäquivalents ausgeführt werden konnte. Aniliniumsalz und das mit KOH in wäßriger Lösung erhaltene Kaliumsalz erwiesen die Identität mit dem nach¹⁾ dargestellten Produkt. Auf demselben Wege wie das Kaliumsalz konnte auch das Ammoniumsalz dargestellt werden. — Mit Diazomethan in Äther entstand Methyl-äthyl-fluorophosphat:



Die Spaltung des Esters II mit Alkoholen ging weniger heftig vor sich, als die mit Wasser, verlief aber ebenfalls quantitativ und lieferte neben 1 Mol. V 1 Mol. des entsprechenden Äthyl-alkyl-fluorophosphats:



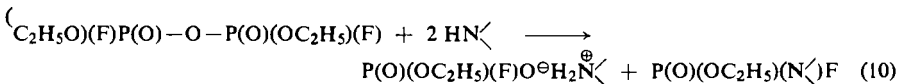
¹⁵⁾ F. KLAGES, Lehrbuch d. organ. Chem., Bd. I, 1, S. 86, Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin-W 35, 1952.

^{16a)} R. RÄTZ und E. THILO, Liebigs Ann. Chem. 572, 173 [1951].

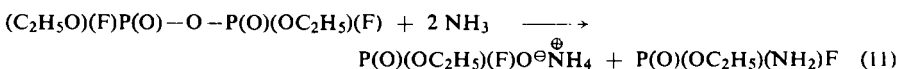
^{16b)} R. RÄTZ und E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. 272, 333 [1953].

Phenol spaltete das II-Molekül nicht, wurde jedoch zu Phenetol äthyliert. Über diese und andere Alkylierungsreaktionen mit Fluorophosphorsäureestern wird gesondert berichtet¹⁷⁾.

Die Spaltung mit primären und sekundären Aminen wurde nach der allgemeinen Gl.(10) ausgeführt und lieferte neben den Aminsalzen der Säure V entsprechende Amide:



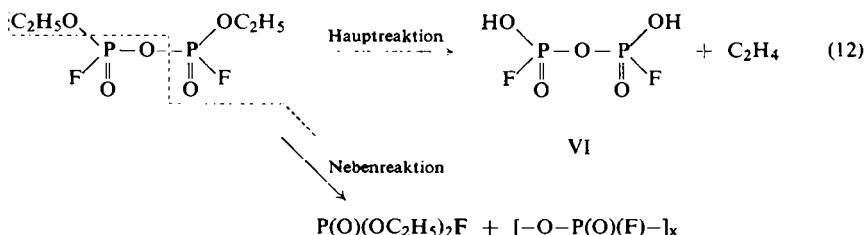
Die Umsetzung mit Ammoniakgas verlief uneinheitlich. Zweifellos tritt als erster Schritt wieder eine Trennung der P—O—P-Brücke nach Gl.(11) ein:



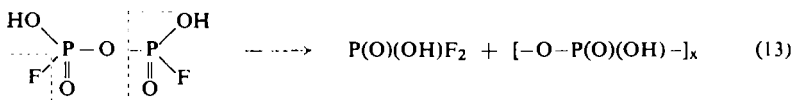
Es wurde jedoch über den Bedarf dieser Reaktion hinaus weiter Ammoniak unter Abspaltung von Fluor aufgenommen. Die außer NH_4F gewonnenen, aber nicht in reinem Zustand isolierbaren Stoffe bestätigten den angenommenen Reaktionsverlauf.

Eine spontane Spaltung der P—O—P-Brücke in II mit α - oder β -Naphthylamin trat nicht ein.

Bei der thermischen Zersetzung des Esters II lassen sich analog der Pyrolyse voll alkylierter Diphosphorsäureester^{18,19,20)} zwei Reaktionen erkennen:



Die Nebenreaktion findet nur in sehr untergeordnetem Maße statt. Möglicherweise bilden sich außerdem geringe Mengen $P(O)(OC_2H_5)F_2$. Die in der Hauptreaktion gebildete Difluoro-diphosphorsäure VI zerfällt zum Teil weiter, wobei als flüchtiges Produkt Difluoro-monophosphorsäure abgegeben wird. Für den Zerfall sind zwei Reaktionswege zu diskutieren. 1. Die Säure VI zerfällt unter direkter Bildung von Difluoro-monophosphorsäure:



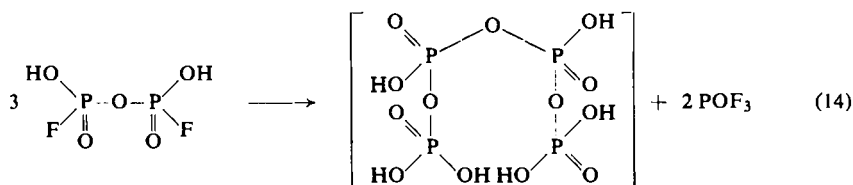
17) C. STÖLZER und A. SIMON, *Naturwissenschaften* **47**, 229 [1960], Kurzmittelung.

18) D. BALAREW, *Z. anorg. allg. Chem.* **88**, 133 [1914].

19) M. RIEGEL, *Dissertat. Univ. Rostock* 1896, S. 62.

20) E. CHERBULIEZ, G. CORDAHI und J. RABINOWITZ, *Helv. chim. Acta* **42**, 590 [1959].

Vermutlich entsteht außerdem etwas HF als Produkt thermischer Kondensation.
2. Die Säure VI zerfällt unter Bildung von POF_3 :



Außerdem entsteht Wasser als Produkt thermischer Kondensation. Dieses setzt sich mit dem gebildeten POF_3 zu Difluoro-monophosphorsäure um²¹⁾. Der Verlauf nach Gl.(13) ist wahrscheinlicher, da die Difluoro-monophosphorsäure verhältnismäßig rein anfällt. — Der Zersetzungsrückstand stellt ein Gemisch verschieden hoch kondensierter, z. T. fluorhaltiger Phosphorsäuren dar. Bei der papierchromatographischen Untersuchung²²⁾ des in eiskalter NaHCO_3 -Lösung aufgenommenen Rückstandes wurden die folgenden Ionen gefunden: PO_2F_2^- , PO_3F^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ (Difluorodiphosphation), weiterhin die Anionen zweier höherkondensierter, nicht identifizierter Säuren und schließlich sehr hoch kondensierte, im Chromatogramm nicht wandernde Anteile.

Methyl- und n-Butylester der symm. Difluoro-diphosphorsäure

Die Methyl- (I) und n-Butylhomologen (III) des Diäthylesters der *symm.* Difluorodiphosphorsäure (II) wurden nach Gl.(2), also aus je 2 Moll. $\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{F})\text{Cl}$ und Pyridin und 1 Mol. Wasser in Äther erhalten. Sie zeigten die gleichen Eigenschaften wie II. Die Reaktionen mit nucleophilen Agenzien verliefen bei I heftiger, bei III weniger heftig, verglichen mit II. Der Ester III ist auch in Petroläther und CS_2 löslich. I ist auch in Petroläther und Benzin kaum löslich. Bemerkenswert ist die besonders starke alkylierende Wirkung von I. Bereits bei Temperaturen wenig über 0° methyliert das in ätherischer Lösung etwa 1:10 verdünnt vorliegende *symm.* Dimethyl-difluorodiphosphat das bei der Darstellung nach Gl.(2) ausgeschiedene Pyridinhydrochlorid unter Bildung von CH_3Cl . Es entsteht ein Öl, das nach Entfernen des überstehenden Äthers und bei Ausschluß von Feuchtigkeit erstarrt. Papierchromatographisch kann das Ion der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure nachgewiesen werden, die als Pyridiniumsalz vorliegt. Auch über diese Alkylierungsreaktion wird später ausführlich berichtet werden. — Mit Rücksicht auf diese Reaktion muß die Darstellung von I unterhalb von -10° erfolgen, und die Trennung von Pyridinhydrochlorid muß rasch erfolgen. Trotzdem ist die Verbindung I auf diesem Wege nur schwer in völliger Reinheit zu erhalten.

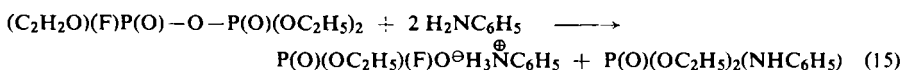
Verbindung III wurde zur Reinigung der Kurzweg-Dünnschicht-Destillation nach UTZINGER unterworfen, da bei normaler Hochvakuumdestillation bereits teilweise Zersetzung eintrat.

²¹⁾ G. TARBUTTON, E. P. EGAN und S. G. FRARY, J. Amer. chem. Soc. 63, 1782 [1941].

²²⁾ Papierchromatographie von Fluorophosphaten: U. SEENER, Diplomarb. Techn. Hochschule Dresden 1958.

Der Triäthylester der Monofluoro-diphosphorsäure

Der Triäthylester der Monofluoro-diphosphorsäure (IV) wurde auf 3 voneinander unabhängigen Wegen erhalten: Einmal nach Gl.(1) aus je einem Mol. $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$, $P(O)(OC_2H_5)_2OH$ und Pyridin in Äther, weiterhin, ebenfalls nach Gl.(1), aus je 1 Mol. $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$, $P(O)(OC_2H_5)_2Cl$ und Pyridin in Äther und schließlich, nach Gl.(5), aus je 1 Mol. des Produktes von $P(OC_2H_5)_3$ und Brommalonsäureester und 1 Mol. $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$. Die Rohprodukte wurden durch Kurzweg-Dünnschicht-Destillation gereinigt, da bei normaler Hochvakuumdestillation teilweise Symmetrifizierung zu II und Tetraäthyl-diphosphat eintrat. Die Produkte der drei Reaktionen waren identisch. Sie zeigten ähnliche Eigenschaften wie die Ester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure. Die Reaktionen mit nucleophilen Agenzien waren jedoch von merklich schwächerer Wärmetönung begleitet als bei den Verbindungen I, II und III. So trat beispielsweise beim Lösen von IV in Methanol oder Äthanol keine Wärmetönung auf. Die Umsetzungen mit Wasser und besonders mit primären und sekundären Aminen verliefen hingegen noch unter Erwärmung. Die Reaktion mit Anilin wurde näher untersucht. Hierbei konnten die nach Gl.(15) entstehenden Produkte in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden:



Die physiologische Wirkung aller erhaltenen Ester dürfte gering sein, da sie, wie beschrieben, durch Wasser sehr schnell hydrolysiert werden. Die hierbei entstehenden Ionen $P(O)(OR)(F)O^{\ominus}$ besitzen keine große biologische Aktivität¹²⁾.

Über die spektroskopische Untersuchung der Verbindungen wird gesondert berichtet.

Herrn Dr. GUTBIER vom Mikrochemischen Labor der Technischen Hochschule Dresden danken wir für die Anfertigung der Stickstoff- und C,H-Analysen. — Der eine von uns (St.) ist der Firma ISIS-CHEMIE, Zwickau, für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Analysenverfahren: Phosphor, Fluor und Stickstoff wurden entsprechend den Angaben in der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ bestimmt. Die C,H-Bestimmungen wurden nach dem üblichen Mikro-Verbrennungsverfahren vorgenommen, jedoch wurde die Substanz zur Bindung von Phosphor mit WO_3 überschichtet.

Darstellung des Diäthylesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure (II): nach Gl. (1): In einem mit Thermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer und P_4O_{10} -Trockenrohr versehenen Dreihalskolben wird eine Lösung von 21.0 g $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ und 18.3 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ in 150 ccm absol. Äther vorgelegt. Unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis/Salz-Mischung läßt man eine Lösung von 11.3 g wasserfreiem *Pyridin* in 50 ccm absol. Äther eintropfen. Die Temperatur soll 0° nicht übersteigen. — Das sich bildende Pyridinhydrochlorid, anfangs häufig verklebt, geht erst nach längerem Rühren zum größten Teil in die flockige Form über. Dies ist auf die intermediäre Bildung des in Äther unlöslichen öligen Pyridinsalzes der Monoäthyl-monofluorophosphorsäure (V) zurückzuführen. — Nach beendetem Zutropfen wird das Kältebad entfernt und noch längere Zeit gerührt. Das Pyridinhydrochlorid wird abgesaugt und mit absol. Äther zweimal gewaschen. Vom Filtrat wird der Äther abdestilliert. Die letzten Reste entfernt man i. Vak. Der Rückstand, ein gelbliches Öl,

wird zweimal i. Vak. oder Hochvak. destilliert. Ausb. 22.5 g (65.9% d. Th.). Sdp. 2.10^{-3} 61–64° *). n_D^{20} 1.3725.

Analyse (Berechnete Werte beim folgenden Versuch):

Gef. F 16.1, 16.1 P 26.04, 25.70 Mol.-Gew. 236, 238 (in Dioxan)

Neutr.-Äquiv. 238.3, 237.4 (Alkalimetrische Ermittlung des Molekulargewichtes auf Grund der Bildung zweier Moleküle V aus einem Molekül II bei der Hydrolyse in Wasser).

Nach Gl. (2): In der beschriebenen Apparatur legt man 38.5 g $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ in 300 ccm absol. Äther vor und läßt unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein Gemisch von 20.8 g wasserfreiem *Pyridin* und 2.37 g *Wasser* zutropfen. Das gebildete Pyridinhydrochlorid fällt sofort in einwandfreier flockiger Form aus. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Verfahren nach Gl. (1). Ausb. 20.8 g (66.5% d. Th.). Sdp. 5.10^{-3} 60–61°, Sdp. $_{10}$ 94–96°. n_D^{20} 1.3724. d_{40}^{20} 1.3512.

$C_4H_{10}F_2O_5P_2$ (238.1) Ber. C 20.18 H 4.23 F 15.96 P 26.02

Gef. C 20.28, 20.56 H 4.35, 4.36 F 15.7, 16.0 P 25.96, 26.18

Mol.-Gew. 237, 239 (in Dioxan); 235, 236 (in Benzol); Neutr.-Äquiv. 237.1, 237.2

Nach Gl. (3): In einem mit Thermometer, KPG-Rührer, Rückflußkühler und daran angeschlossener Kühlfalle (Trockeneis/Alkohol) versehenen Kolben wird ein Gemisch aus 14.1 g $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ und 15.0 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ unter Rühren auf 135–140° erhitzt (Ölbadtemperatur 160°). Nach Aufhören der Gasentwicklung wird das Rohprodukt, ein gelbliches Öl, i. Hochvak. fraktioniert. Ausb. 6.5 g (28.4% d. Th.). Ausbeute an Kondensat in der Kühlfalle: 3.5 g. Das Kondensat enthält außer C_2H_5Cl noch etwas $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ und gelöstes C_2H_4 (s. o.). Sdp. $_{0.1}$ 59–63°. n_D^{20} 1.3723.

Gef. F 15.7, 15.8 P 26.32, 26.28

Mol.-Gew. 234, 235 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. 235.5, 236.5

Nach Gl. (4): Eine Lösung von 18.9 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ in 100 ccm absol. Äther wird unter Rühren mit einer Lösung von 8.8 g *Dicyclohexylcarbodiimid*²³⁾ in 30 ccm absol. Äther im langsamen Gusse versetzt. Nach wenigen Augenblicken trübt sich die Reaktionsflüssigkeit unter Abscheidung von Dicyclohexylharnstoff. Es tritt nur schwache Wärmetönung auf. Man rührt noch 60 Min. weiter, frittet dann den Harnstoff ab und wäscht mit absol. Äther. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das nur schwach gefärbte Rohprodukt destilliert. Ausb. 7.0 g (69.1% d. Th.). Ausb. an Dicyclohexylharnstoff 8.8 g (92.1% d. Th.). Die Harnstoff-Ausbeute konnte trotz verschiedener Änderungen der Reaktionsbedingungen nicht vergrößert werden. Man muß deshalb annehmen, daß ein Teil der Ausgangs-Säure unumgesetzt bleibt. Sdp. $_{10-2}$ 59–63°. n_D^{20} 1.3723.

Gef. F 16.0, 15.9 P 26.32, 26.20 Mol.-Gew. 203, 205 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. 233.7, 234.7

Versuch zur Darstellung von II nach Gl. (2) ohne tertiäre Base: In einem mit Thermometer, Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehenen Kolben werden 30.0 g $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ vorgelegt. Bei –15° läßt man unter starkem Rühren langsam 1.84 g *Wasser* zutropfen. Hiernach wird zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs 45 Min. lang ein feiner

*) Die Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind etwas abhängig von der Art der Beheizung, der Kondensationsgeschwindigkeit und anderen Faktoren. Sie können deshalb wie bei vielen anderen höheren Verbindungen nicht mehr als unveränderliche Stoffkonstanten betrachtet werden. — Die exakte Abtrennung von Vorfraktionen ist aus diesem Grunde schwierig. Bei allen beschriebenen Verbindungen wurden reichliche Vorfraktionen abgenommen, die zum größten Teil schon aus der gesuchten Substanz bestanden. Die tatsächlichen Ausbeuten liegen somit höher als angegeben.

²³⁾ E. SCHMIDT, F. HITZLER und E. LAHDE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1933 [1938].

Strom trockener Luft bei 15 Torr durch das Reaktionsgemisch gesaugt. Diese Operation wird weitere $3\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemperatur und schließlich noch 90 Min. bei 35–40° und 0.5 Torr fortgesetzt. Das Rohprodukt ist dann praktisch Cl-frei. — Die bei der Hochvakuumdestillation anfallenden Vorfraktionen enthalten neben der Säure V noch eine geringe Menge der gewünschten Verbindung II. Die Hauptfraktion stellt praktisch reine Säure V dar. Unumgesetztes $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ dürfte bei der Vakuumbehandlung mit entfernt worden sein. Tabelle 1 zeigt die Untersuchungsergebnisse der Destillationsfraktionen.

Tab. 1. Reaktionsprodukte nach Gl. (2), jedoch ohne tertiäre Base

| | Frakt. 1 | Frakt. 2 | Frakt. 3 (Hauptfrakt.) |
|-----------------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| Sdp. _{2·10⁻³} | 52–62° | 62–70° | 70–78° |
| n_D^{20} | 1.3707 | 1.3700 | 1.3676 |
| Mol.-Gew. (in Benzol) | 253; 258 | 280; 284 | > 300 |
| Neutr.-Äquiv. (ber. für V) | 135.5; 135.9 | 133.7; 131.6 | 128.3; 128.7 |
| Löslichkeit in CCl_4 | löslich | löslich | kaum löslich |
| F | 16.0; 16.1 | 15.4; 15.3 | 14.9; 14.8 |
| P | 25.38; 25.17 | 25.25; 25.51 | 24.04; 24.31 |
| (Ber. Werte für V s. w. u.) | | | |

Die Darstellung des Dimethylesters (I) und des Di-n-butylesters (III) der symm. Difluorodiphosphorsäure erfolgte in beiden Fällen nach Gl. (2) und, bis auf die genannten Änderungen, wie für II beschrieben.

Dimethylester der symm. Difluorodiphosphorsäure (I): Ausgangssubstanzen: 40.0 g $P(O)(OCH_3)(F)Cl$, gelöst in 300 ccm absol. Äther, sowie ein Gemisch aus 23.9 g wasserfreiem Pyridin und 2.72 g Wasser. — Die Temperatur muß zwischen –10 und –15° gehalten werden. Das gebildete Pyridinhydrochlorid wird sofort nach beendetem Eintropfen noch in der Kälte möglichst rasch und unter weitestgehendem Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Ausb. nach Destillation 17.4 g (54.9% d. Th.). Sdp._{0.3} 44–46°. n_D^{20} 1.3626. d_4^{20} 1.5181.

$C_2H_6F_2O_5P_2$ (210.0) Ber. F 18.09 P 29.50 Gef. F 18.4, 18.4 P 29.88, 29.63
Mol.-Gew. 226, 231 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. 206.2, 206.3

Di-n-butylester der symm. Difluorodiphosphorsäure (III): Ausgangssubstanzen: 40.0 g $P(O)(O-n-C_4H_9)(F)Cl$, gelöst in 300 ccm absol. Äther, sowie ein Gemisch aus 18.1 g wasserfreiem Pyridin und 2.06 g Wasser. — Das Produkt wird durch Kurzweg-Dünnschicht-Destillation nach UTZINGER bei 50° und $2 \cdot 10^{-3}$ Torr gereinigt. Ausb. 22.5 g (66.7% d. Th.). Sdp._{10⁻²} 70–80° (Zers.). n_D^{20} 1.3946. d_4^{20} 1.2016.

$C_8H_{18}F_2O_5P_2$ (294.2) Ber. F 12.92 P 21.06 Gef. F 13.7, 13.6 P 21.00, 21.11
Mol.-Gew. 294, 299 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. 282.7, 284.7

Darstellung des Triäthylesters der Monofluorodiphosphorsäure (IV)

Nach Gl. (1) a): In der beschriebenen Apparatur (II, nach Gl. (1)) werden 15.2 g $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ und 16.0 g $P(O)(OC_2H_5)_2OH$ in 200 ccm absol. Äther tropfenweise unter Rühren mit 8.2 g wasserfreiem Pyridin, gelöst in 50 ccm absol. Äther, bei etwa 0° versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls wie bei II (nach Gl. (1)). Das Rohprodukt wird mittels Kurzweg-Dünnschicht-Destillation bei 40–43° und 10^{-3} Torr gereinigt. Ausb. 22.5 g (82.1% d. Th.). Sdp._{2·10⁻³} 60–85° (Zers.). n_D^{20} 1.3992. d_4^{20} 1.2550.

$C_6H_{15}FO_6P_2$ (264.1) Ber. F 7.19 P 23.45 Gef. F 7.1, 7.1 P 23.38, 23.41
Mol.-Gew. 267, 262 (in Dioxan); 276, 278 (in Benzol); Neutr.-Äquiv. 257.8, 258.0

Nach Gl. (1) b): Die Darstellung erfolgt, wie bei a) beschrieben, aus 10.9 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ und 14.7 g $P(O)(OC_2H_5)_2Cl$, gelöst in 180 ccm absol. Äther und 6.7 g wasserfreiem

Pyridin, gelöst in 50 ccm absol. Äther. Das Pyridinhydrochlorid fällt anfangs in verklebter Form aus und wird erst nach längerem Rühren bei Raumtemperatur zum Teil flockig. Ausb. 9.8 g (43.6% d. Th.). n_D^{20} 1.4010. d_{20}^{20} 1.2552.

Gef. F 6.6, 6.8 P 23.36, 23.26 Mol.-Gew. 268, 269 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. 256.4, 256.1

Nach Gl. (5): 12.0 g $P(O)(OC_2H_5)_2[O-C(=CH-COOC_2H_5)(OC_2H_5)]^{10}$ werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit 5.2 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ versetzt. Die dabei auftretende Wärmetönung ist gering und wird durch Kühlen mit Leitungswasser abgeführt. Das Reaktionsgemisch bleibt 20 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wird der gebildete Malonester i. Hochvak. bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert. Hierbei ist eine leichte Symmetrifizierung der gewünschten Verbindung nur schwer zu vermeiden (s. u.). Der Rückstand wird durch Kurzweg-Dünnschicht-Destillation gereinigt. Ausb. 6.7 g (62.6% d. Th.). n_D^{20} 1.4017. d_{20}^{20} 1.248.

Gef. F 6.5, 6.2 P 22.93, 22.93 Mol.-Gew. 261, 267 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. 246.1, 246.3

Malonester: Sdp.₁₀ 77.5–78.5°. n_D^{20} 1.4142. Ausb. 5.7 g (87.8% d. Th.).

Beim Versuch, den Ester IV mittels normaler Hochvakuumdestillation zu reinigen, trat Symmetrifizierung zu II und Tetraäthyl-diphosphat (TEPP) ein. Dies geht aus den Brechungsindizes und den Molekulargewichten der Destillationsfraktionen hervor:

| | Frakt. 1 | Frakt. 2 | Frakt. 3 | für reines TEPP |
|-----------------------|----------|----------|----------|-----------------|
| n_D^{20} | 1.3880 | 1.3960 | 1.4159 | 1.4191 |
| Mol.-Gew. (in Dioxan) | 263 | 261 | 290 | 290.2 |

Umsetzung der Ester I, II, III, IV mit Wasser, Alkoholen und Aminen

a) *Umsetzung von II mit Wasser; Darstellung von $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ (V):* 25.0 g II werden unter starkem Rühren und Kühlung mit Eis/Salz-Mischung auf -10° mit 1.89 g Wasser tropfenweise versetzt. Hiernach entfernt man das Kältebad und rührt weiter, bis sich das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur erwärmt hat. Die Reinigung geschieht durch normale Hochvakuumdestillation oder durch Kurzweg-Dünnschicht-Destillation bei 55–60° und 10^{-3} Torr. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Sdp.₁₀₋₃ 75–85°. n_D^{20} 1.3677. d_{20}^{20} 1.3127.

$C_2H_5FO_3P$ (128.1) Ber. F 14.84 P 24.19 Gef. F 14.9, 15.2 P 24.20, 24.30
Neutr.-Äquiv. 127.6, 128.4

Das *Aniliniumsalz der Säure V* wurde nach l. c.¹⁾ gewonnen: Nadeln aus Methanol/Äther, Schmp. 84.5°. Der Misch-Schmelzpunkt mit einer authent. Probe zeigte keine Depression.

Kalium- und Ammoniumsalz von V wurden durch Neutralisation einer wäßrigen Lösung der Säure mit verd. KOH bzw. NH₄OH und anschließendes Eindunsten i. Vak. in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Das Kaliumsalz kann aus Methanol/Äther in Nadelchen erhalten werden, die bei 189° schmelzen. — Das Ammoniumsalz ist eine äußerst hygroskopische, farblose Substanz.

$KC_2H_5FO_3P$ (166.1) Ber. F 11.44 P 18.64 Gef. F 11.6, 11.5 P 18.43, 18.48

$NH_4C_2H_5FO_3P$ (145.1) Ber. F 13.10 N 9.66 P 21.35

Gef. F 13.2, 13.0 N 9.06, 9.14 P 21.37, 21.58

Darstellung von $P(O)(OC_2H_5)(OCH_3)F^4$: 10.0 g V, gelöst in 100 ccm absol. Äther, wurden bei 5 bis 10° teilweise zu einer äther. *Diazomethan*-Lösung gegeben. Danach wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 10.2 g (79.6% d. Th.). Sdp.₁₅ 53–54°. n_D^{20} 1.3650.

$C_3H_8FO_3P$ (142.1) Ber. F 13.37 P 21.80 Gef. F 13.5, 13.5 P 21.58, 21.84

b) *Umsetzung von II mit Äthanol*: 20.0 g II werden wie bei a) mit 3.87 g absol. Äthanol versetzt. Mittels der zur UTZINGER-Destillation gehörigen Vorentgasungsapparatur wird das gebildete Diäthyl-monofluorophosphat abgetrennt und gesondert redestilliert. — Der aus der Säure V bestehende Rückstand wird durch Kurzweg-Dünnschicht-Destillation gereinigt. — Isolierte Produkte: $P(O)(OC_2H_5)_2F^{4,24)}$. Sdp. 174–175°. n_D^{20} 1.3724. Ausb. 12.7 g (96.9% d. Th.).

$C_4H_{10}FO_3P$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.84 Gef. F 12.1, 12.3 P 20.10, 19.78

$P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ (V): n_D^{20} 1.3687. Ausb. 10.5 g (97.6% d. Th.).

Gef. F 14.7, 14.7 P 24.18, 24.12 Neutr.-Äquiv. 128.6, 125.7

Die Säure wurde außerdem wieder durch das *Aniliniumsalz* (s. o.) charakterisiert: Schmp. 84.5°.

c) *Umsetzung von II mit n-Propylalkohol*: 20.0 g II werden mit 5.05 g wasserfreiem Propylalkohol, wie bei b) beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Isolierte Produkte: $P(O)(OC_2H_5)(O-n-C_3H_7)F^{1,4)}$. Sdp.₁₁ 72–75°. n_D^{20} 1.3814. Ausb. 14.1 g (98.7% d. Th.).

$C_5H_{12}FO_3P$ (170.1) Ber. F 11.17 P 18.21 Gef. F 11.1, 11.1 P 18.36, 18.51

$P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ (V): n_D^{20} 1.3688. Ausb. 10.5 g (97.6% d. Th.).

Gef. F 15.1, 14.9 P 24.14, 24.45 Neutr.-Äquiv. 128.2, 126.1

Aniliniumsalz: Schmp. 84.5°.

d) *Umsetzung von II mit Diäthylamin*: 20.0 g II werden mit 12.3 g $HN(C_2H_5)_2$, wie bei a) beschrieben, zur Reaktion gebracht. Das Diäthylammoniumsalz von V scheidet sich ölig ab. Es ist auch durch Zusatz von absol. Äther nicht zur Kristallisation zu bringen.

Das gebildete Diäthylamid der Monoäthyl-monofluorophosphorsäure wird durch Ausschütteln mit Äther abgetrennt und nach Entfernen des Lösungsmittels fraktioniert. — Das in Äther unlösliche, viskose Diäthylammoniumsalz wird i. Vak. von Ätherresten befreit. Isolierte Produkte: $P(O)(OC_2H_5)[N(C_2H_5)_2]F^{1)}$. Sdp.₁₁ 83–85.5°. n_D^{20} 1.4043. Ausb. 12.4 g (80.6% d. Th.).

$C_6H_{15}FNO_2P$ (183.2) Ber. F 10.37 P 16.91 Gef. F 10.4, 10.2 P 17.20, 17.22

$P(O)(OC_2H_5)(F)O^{\oplus}H_2N(C_2H_5)_2$: gelbes Öl.

$C_6H_{17}FNO_3P$ (201.2) Ber. F 9.44 P 15.40 Gef. F 9.0, 9.3 P 15.48, 15.46

e) *Umsetzung von II mit Anilin*: 20.0 g II werden, wie bei a) beschrieben, mit 15.6 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Gegen Ende der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch fest. Man gibt 75 ccm absol. Äther und tropfenweise den Rest des Anilins zu. Zum Schluß entfernt man das Kältebad und rührt noch 30 Min. Hierbei scheidet sich das gebildete Aniliniumsalz pulvrig ab, während das Anilid in Lösung geht. Durch Filtrieren und Waschen mit absol. Äther werden Salz und Lösung getrennt. Das Salz wird aus Methanol/Äther umkristallisiert. — Von der Lösung entfernt man den Äther, preßt den in der Kälte erstarrenden Rückstand auf Ton ab und destilliert ihn i. Hochvak. Isolierte Stoffe: $P(O)(OC_2H_5)[NH(C_6H_5)]F^{1,25)}$. Sdp.₅₋₁₀₋₃ 143–143.5°. Schmp. 49°. Ausb. 11.5 g (67.4% d. Th.).

$C_8H_{11}FNO_2P$ (203.2) Ber. F 9.35 N 6.90 P 15.25

Gef. F 9.4, 9.6 N 6.79, 6.89 P 15.18, 15.15

$P(O)(OC_2H_5)(F)O^{\oplus}H_3NC_6H_5$: Schmp. 84.5° (Nadeln), Gemische mit auf anderen Wegen erhaltenen Proben des Salzes zeigten keine Schmp.-Depression. Ausb. 18.3 g (98.5% d. Th.).

$C_8H_{13}FNO_3P$ (221.2) Ber. F 8.59 N 6.33 P 14.01

Gef. F 8.7, 8.5 N 6.30, 6.30 P 13.92, 13.80

²⁴⁾ B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1948, 695.

²⁵⁾ H. G. COOK, J. D. ILETT, B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, H. G. WATSON, J. G. E. WILDING und S. J. WOODCOCK, J. chem. Soc. [London] 1949, 2921.

f) *Umsetzung von II mit Ammoniak*: In eine Lösung von 20.0 g II in 150 ccm absol. Äther wird unter Eiskühlung 60 Min. lang ein mit NaOH und Na getrockneter Ammoniak-Strom eingeleitet. Die Lösung trübt sich sofort. Kurz darauf scheiden sich ölige Tröpfchen ab, und nach einiger Zeit verfestigt sich das Öl zu einer teils kristallinen, teils viskosen Masse.

Aufarbeitung: Die ätherische Lösung wird dekantiert und i. Vak. eingedunstet. Es hinterbleibt eine geringe Menge einer schwach getrübbten Flüssigkeit (A). — Die ätherunlösliche, halbfeste Substanz wird scharf abgefrittet. Als Fritteninhalt bleibt eine uneinheitliche, verklebte Kristallmasse, die auf Ton trocken gepreßt wird (B). Als Filtrat fällt eine viskose Flüssigkeit an (C).

Zum Beweis der Tatsache, daß bei der Reaktion mehr NH_3 aufgenommen wird als einer einfachen Spaltung und Salzbildung entspricht, wurde ein Versuch ohne die oben angegebene Trennung durchgeführt. Der durch Eindunsten vom Äther befreite Rückstand (D) wurde analysiert. Tab. 2 enthält die Analysenergebnisse.

Tab. 2. Analysen der bei der Umsetzung von II mit Ammoniak erhaltenen Produkte

| Stoff | F | N | P | Ber. Werte |
|-------|------|-------|-------|--|
| A | 14.0 | 11.67 | 23.53 | Ber. f. $\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)(NH}_2\text{)F}$ (127.1) |
| | 13.9 | 12.06 | 23.85 | F 14.95 N 11.02 P 24.38 |
| B | 46.9 | 33.9 | 2.79 | Ber. f. NH_4F (37.0) |
| | 47.8 | 34.2 | 3.06 | F 51.30 N 37.82 |
| C | 8.8 | 13.59 | 22.82 | Ber. f. $\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)(F)O}^\oplus\text{NH}_4$ (145.1) |
| | 8.6 | 13.37 | 22.50 | F 13.10 N 9.66 P 21.35 |
| D | 12.8 | 17.57 | 19.76 | Ber. f. II + 2NH_3 (272.1) |
| | 12.9 | 17.67 | 19.80 | F 13.96 N 10.29 P 22.76 |

g) *Umsetzung von I mit Wasser; Darstellung von $\text{P(O)(OCH}_3\text{)(F)OH}$* : 6.8 g I werden mit 0.58 g Wasser, wie bei a) beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Sdp. $5 \cdot 10^{-3}$ 60–63°. n_D^{20} 1.3550. d_4^{20} 1.4417.

$\text{CH}_4\text{FO}_3\text{P}$ (114.0) Ber. F 16.67 P 27.17 Gef. F 16.6, 17.1 P 27.45, 27.71
Neutr.-Äquiv. 112.4, 110.9

Das Aniliniumsalz der Säure $\text{P(O)(OCH}_3\text{)(F)OH}$ erhält man in quantitativer Ausbeute analog dem der Säure V¹⁾. Es schmilzt nach Umkristallisieren aus Äthanol/Äther bei 67.5° (etwas hygroskopische, quadratische Blättchen).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{FNO}_3\text{P}$ (207.1) Ber. F 9.17 N 6.76 P 14.95
Gef. F 9.3, 9.5 N 6.53, 6.81 P 15.18, 15.24

h) *Umsetzung von III mit Wasser; Darstellung von $\text{P(O)(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)(F)OH}$* : 11.3 g III werden mit 0.69 g Wasser wie bei a) umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Kurzweg-Dünnschicht-Destillation bei 65–70° und $5 \cdot 10^{-4}$ Torr gereinigt. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. n_D^{20} 1.3908. d_4^{20} 1.1887.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_3\text{P}$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.84 Gef. F 12.2, 12.6 P 19.51, 19.66
Neutr.-Äquiv. 153.0, 151.8

Das Aniliniumsalz der Säure $\text{P(O)(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)(F)OH}$ erhält man analog dem der Säure V¹⁾. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 56.5° (etwas hygroskopische, weiche flache Nadelchen).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{FNO}_3\text{P}$ (249.2) Ber. F 7.62 N 5.62 P 12.43
Gef. F 7.6, 7.8 N 5.46, 5.60 P 12.48, 12.59

i) *Umsetzung von IV mit Anilin*: 6.0 g IV werden mit 4.1 g frisch destilliertem Anilin, wie unter e) beschrieben, umgesetzt. Das Endprodukt ist ein gelbliches Öl. Bei der Behandlung mit Äther fällt als unlöslicher Teil das *Aniliniumsalz von V* an. Als ätherlösliche Verbindung wird das *Anilid der Diäthylphosphorsäure* gewonnen.

Isolierte Stoffe: $P(O)(OC_2H_5)_2[NH(C_6H_5)]^{13, 16b, 26}$: Schmp. 96° (derbe Nadeln aus verd. Äthanol). Ausb. 5.0 g (98.2% d. Th.).

$C_{10}H_{16}NO_3P$ (229.2) Ber. N 6.11 P 13.51 Gef. N 6.26, 6.15 P 13.48, 13.73

$P(O)(OC_2H_5)(F)O^{\ominus}H_3\overset{\oplus}{N}C_6H_5$: Schmp. 84.5° (Nadeln); der Misch-Schmelzpunkt mit auf anderen Wegen erhaltenen Proben der Verbindung zeigte keine Depression. Ausb. 4.9 g (99.8% d. Th.).

Gef. F 8.6, 8.4 P 14.05, 13.92

Thermische Zersetzung des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure (II): 30.0 g II werden in einer Destillationsapparatur unter Normaldruck mittels Luftbads langsam erhitzt. Bei etwa 165° färbt sich die Substanz gelbbraun, und eine Gasentwicklung beginnt. Bei 170–175° wird ein regelmäßiger Gasstrom abgegeben, und nach einiger Zeit sammeln sich in der Vorlage 1 bis 2 ccm eines Destillates (Frakt. 1). Wird die Temperatur auf etwa 175° gehalten, so wird nur wenig weiteres Destillat abgegeben. Über 180° setzt die Bildung kondensierbarer Anteile wieder stärker ein, und über 200° kann in rascher Tropfenfolge eine zweite Fraktion (Frakt. 2) aufgefangen werden. Der Rückstand besteht aus einer schwarz-braunen, viskosen Masse, die bei entsprechend hoher Erhitzung noch weitere flüchtige Anteile abgibt. Beim Öffnen der Apparatur entweichen dichte, weiße, erstickende Dämpfe. Untersuchung der erhaltenen Produkte:

Frakt. 1: Die Substanz destilliert bei 72–80°/35 Torr und zeigt den typischen, mit Atembeklemmung verbundenen Geruch von *Diäthyl-monofluorophosphat*. n_D^{20} 1.3717.

$C_4H_{10}FO_3P$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.85 Gef. F 14.1, 14.5 P 21.35, 21.14

Es liegt somit eine Verunreinigung durch Frakt. 2 oder durch vom Gasstrom mit übergerissenes Ausgangsprodukt II vor.

Frakt. 2: Die Analysenergebnisse der Substanz entsprechen den Werten für *Difluoro-monophosphorsäure*.

HF_2O_2P (102.0) Ber. F 37.26 P 30.37 Gef. F 38.3, 37.8 P 30.66, 30.61

Neutr.-Äquiv. 107.3, 105.1

Zur weiteren Identifizierung der Verbindung erwies sich die Papierchromatographie als geeignetes Mittel. Hierzu wurde das l. c.²²⁾ angegebene Verfahren mit geringfügigen Abänderungen übernommen. Die Flecke wurden durch Mitlaufenlassen reiner Vergleichssubstanzen identifiziert. Auf dem Chromatogramm war das Ion $PO_2F_2^{\ominus}$ nachweisbar. Außerdem war noch in geringerer Menge das Ion $PO_3F_2^{\ominus}$ festzustellen, dessen Fleck mit dem des Difluorophosphates durch eine Zersetzungsspur verbunden war. Das Vorhandensein von $PO_3F_2^{\ominus}$ ist somit aus der Hydrolyse von $PO_2F_2^{\ominus}$ zu erklären²²⁾.

Aus einer neutralisierten wäßrigen Lösung von Frakt. 2 wurde mit Nitronacetatlösung Nitrondifluorophosphat ausgefällt²⁷⁾. Dieses wurde ebenfalls chromatographisch identifiziert.

Rückstand: Über die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung des Rückstandes wurde bereits im allg. Teil berichtet.

Gas: Das gebildete Gas erwies sich zufolge seiner Absorption durch Oleum als *Äthylen*.

²⁶⁾ H. McCOMBI, B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1945, 380.

²⁷⁾ W. LANGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 786 [1929].