

## CLAUS STÖLZER\*) und ARTHUR SIMON †

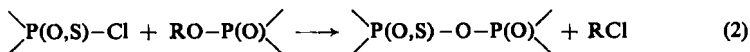
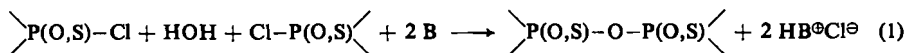
Fluorophosphorverbindungen, VI<sup>1)</sup>Alkylamide von Fluoro-diphosphorsäuren<sup>2)</sup>

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden,  
und aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie  
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 16. August 1962)

Verbindungen der Formel  $P(O,S)(NR_2)(F)Cl$  lassen sich mit Wasser und tert. Aminen unter Austritt von Aminhydrochlorid oder durch Erhitzen mit substituierten Phosphorsäure-alkylestern unter Alkylchloridabspaltung zu Derivaten von Fluoro-diphosphorsäuren kondensieren. Die  $P-O-P$ -Brücke der Fluoro-diphosphorsäurealkylamide ist gegenüber nucleophilen Agentien stabiler als die der analogen Ester. Verschiedene der gewonnenen *unsymm.* substituierten Derivate neigen beim Erhitzen zur Symmetrisierung. Die Hydrolysenkurven einiger Vertreter werden mitgeteilt und diskutiert. Außerdem wird über die Darstellung und Charakterisierung des Diäthylthioesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure berichtet.

In der II. Mitteil.<sup>3)</sup> dieser Reihe wurden Darstellung und Eigenschaften von Fluoro-diphosphorsäureestern beschrieben. Die  $P-O-P$ -Brücke dieser Verbindungen hatte sich als sehr empfindlich gegenüber solvolytischem Angriff erwiesen. Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten versuchten wir nun, in die Grundgerüste von Mono- und Difluoro-diphosphorsäure und ihrer Thionohomologen geeignete andere Gruppen einzuführen mit dem Ziel, solvolysenstabilere Vertreter dieser Stoffklasse zu erhalten. Nach bereits vorliegenden Erfahrungen<sup>4)</sup> sollten substituierte Aminogruppen hierzu besonders zweckmäßig sein. Zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate von Fluoro-diphosphorsäuren benutzten wir die bereits bei der Synthese der Ester erprobten nachstehenden Reaktionen (B: tert. Amin, R: niederer Alkylrest):



Über die hierfür erforderlichen Ausgangsprodukte  $P(O,S)(NR_2,NHR)(F)Cl$  und  $P(O)(NR_2)(OR)F$  wurde in unserer I. Mitteil.<sup>5)</sup> berichtet.

\*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld.

1) V. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON†, Chem. Ber. 96, 453 [1963].

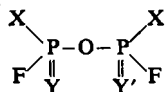
2) Vgl. unsere Kurzmittel.: C. STÖLZER und A. SIMON, Naturwissenschaften 46, 377 [1959].

3) C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 2578 [1960].

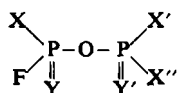
4) G. SCHRADER, Angew. Chem. 63 [1951], Beiheft 62, 2. Auflage [1952], S. 19 und 25 sowie S. 35.

5) C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 1323 [1960].

Folgende Derivate von Fluoro-diphosphorsäuren wurden dargestellt:



Verbindung	X	Y	Y'	nach Gl.
I	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	O	O	(1), (2)
II	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	S	S	(1), (2) *)
III	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	S	O	(2) *)
IV	NH(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	O	O	(1)



Verbindung	X	X'	X''	Y	Y'	nach Gl.
V	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	O	O	(2)
VI	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	O	(2)
VII	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	S	O	(2)
VIII	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	(2)
IX	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	O	O	(2)

#### DIE DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Zur Darstellung nach Gl. (1) wurden 2 Moll. des Ausgangshalogenids P(O,S)(X)(F)Cl mit 2 Moll. Pyridin und 1 Mol. Wasser unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen umgesetzt.

Trotz der milden Reaktionsbedingungen verliefen die Versuche zur Darstellung prim. Amide der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure unbefriedigend. Als einziger mit Sicherheit identifizierter Vertreter wurde das Bis-cyclohexylamid IV, eine farblose, feste Substanz, in geringer Reinheit erhalten. Versuche zur Synthese des Dianilids der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure führten nicht zum Erfolg, obwohl ein entsprechendes Tetraanilid der (fluorfreien) Diphosphorsäure auf demselben Wege leicht erhältlich ist<sup>6)</sup>. — Versuche zur Synthese des Bis-monoäthylamids der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure verliefen ebenfalls nicht komplikationslos.

Zur Darstellung nach Gl. (2) wurde 1 Mol. des Ausgangshalogenids P(O,S)(X)(F)Cl (i) mit 1 Mol. des betreffenden Phosphorsäureesters (ii) unter Rühren erhitzt, wobei unter Alkylchloridabspaltung Kondensation eintrat. Das Rohprodukt wurde durch Fraktionierung i. Hochvak. rein erhalten.

Nach Beobachtungen von G. M. KOSOLAPOFF<sup>7)</sup> sowie M. BAUDLER und W. GIESE<sup>8)</sup> sind Kondensationen nach Gl. (2) vom Vorhandensein einer P=O-Gruppe im Estermolekül (ii) abhängig. Man sollte deshalb bei Verwendung von Thionophosphorsäureestern (ii) keine Umsetzung erwarten. Demnach dürfte Verbindung II nach

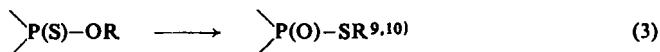
\*) Verbindung III kann auch, anders als in Gl. (2) angegeben, aus P(O)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F)Cl und P(S)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)F dargestellt werden. Die Reaktion verläuft jedoch dann sehr langsam und das Produkt ist wenig rein. Auch bei der Darstellung von II nach Gl. (2) wird in langsamer Reaktion ein nur unreines Produkt erhalten.

6) K. ZEILE und W. KRUCKENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1127 [1942].

7) Science [New York] 108, 485 [1948].

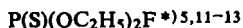
8) Z. anorg. allg. Chem. 290, 258 [1957].

Gl. (2) gar nicht, Verbindung III nur unter Verwendung des schwefelfreien Esters (ii) zusammen mit dem Thionophosphorsäurehalogenid (i) (und nicht bei bezüglich des Schwefels umgekehrten Substitutionsverhältnissen, vgl. Fußnote S. 882) darstellbar sein. Trotzdem fanden in beiden Fällen Reaktionen statt; sie verliefen jedoch langsamer und die gewonnenen Produkte waren weniger rein. Die Erklärung ist in der für Thionophosphorsäureester typischen Thiono-Thiolschwefel-Umlagerung zu suchen:

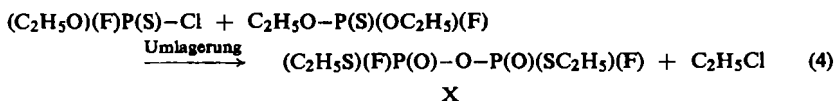


Erst die hierdurch entstehenden P=O-Gruppen ermöglichen die Kondensation<sup>\*)</sup>. Diese Auffassung wird von der Tatsache gestützt, daß alle Versuche, den erwiesenermaßen nicht isomerisierenden<sup>\*)</sup> Bis-diäthylamido-thionophosphorsäure-äthylester, P(S)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (ii), mit einem Phosphorsäurehalogenid (i) zu kondensieren, völlig negativ verliefen.

Hingegen ging der Monofluorothionophosphorsäure-diäthylester,

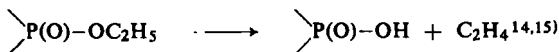


die Reaktion ein: Mit P(S)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(F)Cl<sup>5,13</sup> entstand unter Umlagerung an beiden Monophosphorsäurederivaten der Diäthylthioester der *symm.* Difluorodiphosphorsäure:



Verbindung X ließ sich analog dem entsprechenden schwefelfreien Ester<sup>3)</sup> u. a. mit Diäthylamin leicht an der P—O—P-Brücke spalten. Sowohl X als auch die Diäthylaminspaltprodukte wurden analytisch und infrarotspektroskopisch als Thioester identifiziert (P=O-Valenzschwingung: Banden bei 1320 bzw. 1280/cm, P—S—C-Schwingungen: Banden zwischen 600 und 640/cm bzw. zwischen 560 und 660/cm).

Alle Kondensationsreaktionen nach Gl. (2), die erst nach vorhergegangener Umlagerung stattfinden, verlaufen demzufolge außergewöhnlich langsam. Die dadurch erforderliche lange Hitzebehandlung führte hierbei in merklichem Maße zu einer Äthylenabspaltung nach



Die so gewonnenen Kondensationsprodukte enthielten saure Stoffe. In geringem Maße dürfte diese Nebenreaktion auch bei den glatt verlaufenden Kondensationen nach Gl. (2)

\*) Die Umlagerungsfähigkeit der Ester P(S)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)F und P(S)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F kann infrarotspektroskopisch an den reinen Substanzen durch Beobachtung u. a. der P=O-Bande nachgewiesen werden. Auf dem gleichen Wege läßt sich zeigen, daß P(S)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) nicht isomerisiert.

9) A. HENGLEIN und G. SCHRADER, Z. Naturforsch. 10b, 12 [1955]; dort weitere Literatur.

10) G. HILGETAG und Mitarbb., J. prakt. Chem. [4] 8, 90 [1959], und folgende Mitteilungen.

11) W. H. WHITE und A. HOOD, J. Amer. chem. Soc. 74, 853 [1952].

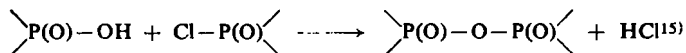
12) FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. G. SCHRADER), D. A. S. 1006416 [1955], C. 1958, 10189; und Engl. Pat. 786013 [1957], C. 1959, 12676.

13) G. OLÁH und A. OSWALD, Liebigs Ann. Chem. 602, 118 [1957].

14) F. KLAGES, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. I, 1, S. 86, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, 1952.

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

stattfinden. Hierauf ist es zurückzuführen, daß in den Rohprodukten der stickstoffhaltigen Derivate stets kleine Mengen Dialkylaminhydrochlorid vorhanden sind. Dessen Bildung ist mit einer P—N-Spaltung durch Chlorwasserstoff<sup>16)</sup> zu erklären, der seinerseits durch Reaktion der erwähnten sauren Phosphorsäurederivate mit den im Ansatz vorhandenen substituierten Phosphorsäurechloriden nach



entsteht.

#### DIE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN

Die Verbindungen I—III und V—IX waren farblose, klare Öle, IV eine feste Substanz. — Lediglich die schwefelhaltigen Stoffe hatten einen charakteristischen, eigentümlichen Geruch; die anderen waren fast geruchlos. — Die Verbindungen VIII und IX färbten sich nach mehrtägigem Aufbewahren gelb, waren aber durch Destillation leicht wieder farblos zu erhalten. VII färbte sich erst nach sehr langem Aufbewahren gelb. — Die schwefelhaltigen Stoffe zeigten sich gegenüber Sauerstoff beständig, gaben aber ihren Schwefel beim Kochen mit verdünnten Säuren in Form von H<sub>2</sub>S ab. — Die Verbindungen lösten sich gut in den üblichen organischen Solventien mit Ausnahme von II, III und VII, die in Wasser, Äthylenglykol und Formamid unlöslich bzw. sehr schwer löslich waren, sowie I und VIII, die sich nur in viel Wasser lösten. IV löste sich nur gut in Alkoholen, Aceton, Dimethylformamid und Chloroform. — Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigten die angenommenen Formeln.

Die Beständigkeit der P—O—P-Brücke gegenüber nucleophilem Angriff war erwartungsgemäß bedeutend größer als bei den Estern<sup>3)</sup>. So trat beim Lösen in Wasser, Alkoholen, prim. und sek. Aminen keine Wärmetönung auf. Quantitative Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen lassen sich aus den Hydrolysenkurven (s. S. 886) entnehmen. Die schwefelhaltigen Stoffe waren allerdings zu wenig löslich für derartige Untersuchungen. Sie dürften aber hinsichtlich der Beständigkeit der P—O—P-Brücke zu den stabileren Vertretern zählen.

An Hand der Verbindung I haben wir die Reaktionen der ganzen Stoffgruppe etwas eingehender studiert. — Alkali läßt die P—N- und P—F-Bindungen intakt, spaltet jedoch die P—O—P-Bindung. Durch Anwendung stöchiometrischer Mengenverhältnisse konnte auf diesem Wege das auch aus P(O)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F)(Cl,Br) herstellbare<sup>5)</sup> Kaliumsalz XI in großer Reinheit gewonnen werden:



Ließ man I offen an der Luft stehen, so verwandelte sich die Substanz im Verlaufe einiger Tage unter Aufnahme von 2 Moll. Wasser in eine Kristallmasse. D. h., es fand nicht nur eine Spaltung der P—O—P-Brücke, sondern auch eine partielle P—F-Hydrolyse statt. Vor allem wurden aber unter der Einwirkung der gebildeten Säuren P—N-Bindungen gelöst. Die Säuren lagen dann zum Teil als Diäthylammoniumsalze vor. — Papierchromatographisch ließen sich im Kristallprodukt die Ionen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,

<sup>16)</sup> Z. SKROWACZEWSKA und P. MASTALERZ, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 29, 415 [1955].

$\text{PO}_3\text{F}_2^\ominus$  und auch  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2\ominus}$  (Difluoro-diphosphat) nachweisen. Im öligen Reaktionsgemisch fand also auch am noch ungespaltenen I-Molekül eine Ablösung von Diäthylaminogruppen durch die gebildeten Säuren statt. Die  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2\ominus}$ -Ionen sind gegenüber hydrolytischen Einflüssen relativ stabil<sup>17)</sup>. — In saurer wäßriger Lösung erfolgte Totalhydrolyse. Papierchromatographisch konnten nur noch  $\text{PO}_4^{3\ominus}$ -Ionen und je nach Hydrolysendauer unterschiedliche Mengen  $\text{PO}_3\text{F}_2^\ominus$ -Ionen nachgewiesen werden.

Aminogruppenhaltige organische Phosphorsäurederivate sind mit wasserfreien Halogenwasserstoffen in die entsprechenden Halogenophosphorsäureverbindungen überführbar; Aminhydrohalogenid wird ausgeschieden<sup>16)</sup>. Ließ man auf I Chlorwasserstoff bei 120° einwirken, so war in guter Ausbeute  $\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2](\text{F})\text{Cl}$  erhältlich. Außerdem fiel ein Kristallisat an, das neben Diäthylaminhydrochlorid auch salzartige Stoffe mit anorganisch gebundenem Phosphor enthält. Die Umsetzung fand also im wesentlichen unter Sprengung der  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Brücke statt; das Dichlorid der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure,  $\text{ClFP}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{ClF}$ <sup>18)</sup>, konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Bemerkenswerterweise zeigte aber die chromatographische Untersuchung des Kristallisats auch das Vorhandensein des Difluoro-diphosphations, dessen Entstehung allerdings schwierig deutbar ist. Eigentlich sollte man hier das  $\text{PO}_2\text{FCl}^\ominus$ -Ion bzw. dessen Hydrolysenprodukt, das  $\text{PO}_3\text{F}_2^\ominus$ -Ion, erwarten. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch die Versuche zur Herstellung von Salzen der Chlorofluoro-monophosphorsäure aus den entsprechenden Estern und Natriumjodid<sup>17)</sup> bzw. Thioharnstoff<sup>1)</sup> fehlschlagen. Auch hier konnte nur das Difluoro-diphosphation chromatographisch nachgewiesen werden.

Mit Ausnahme der Verbindungen I, II und IV sind alle beschriebenen stickstoffhaltigen Fluoro-diphosphorsäurederivate *unsymm.* substituiert, d. h., mindestens ein Substituent ist am *anderen* Phosphoratom *desselben* Moleküls nicht noch einmal vorhanden. Allgemeinen Erfahrungen<sup>19–21)</sup> zufolge neigen *unsymm.* substituierte Diphosphorsäureverbindungen besonders bei erhöhten Temperaturen zur Symmetrisierung. Nach J. R. VAN WAZER und Mitarbb.<sup>22)</sup> ist darüber hinaus ganz allgemein mit einem Austausch der Substituenten und mit einer Bildung unterschiedlich langer  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Ketten zu rechnen; d. h. es tritt eine statistische Gleichverteilung aller beteiligten Bindungen (randomness) ein. Die Kernresonanzspektroskopie, das geeignetste Mittel zum Studium derartiger Vorgänge, stand uns nicht zur Verfügung. Aus der Beobachtung des Destillationsverlaufes hinsichtlich Schlieren- und Rückstandsbildung, aus der Messung der Brechungsexponenten aller Destillationsfraktionen, aus dem Hydrolysenverhalten, aus den hier nicht beschriebenen biologischen und spektroskopischen Eigenschaften und in einigen Fällen aus papierchromatographischen Untersuchungen<sup>23)</sup> kann jedoch, ohne auf Einzelheiten einzugehen, folgendes zur Symmetrisierungstendenz der hergestellten Fluoro-diphosphorsäure-

17) IV. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 96, 288 [1963].

18) C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 94, 1976 [1961].

19) N. S. CORBY, G. W. KENNER und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1952, 1234.

20) G. M. KOSOLAPOFF und R. M. WATSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5466 [1951].

21) R. A. MCIVOR, G. D. MCCARTHY und G. A. GRANT, Canad. J. Chem. 34, 1819 [1956].

22) J. Amer. chem. Soc. a) 82, 5305 [1960]; b) 82, 6009 [1960].

23) C. STÖLZER und A. SIMON, J. Chromatogr. [Amsterdam], 9, 224 [1962].

derivate festgestellt werden: Als sehr stabil erwiesen sich die Verbindungen V und VI; die Verbindung VII neigte geringfügig zur Symmetrisierung. Eine etwas stärkere Symmetrisierung wurde bei den stellungsisomeren Verbindungen VIII und IX sowie bei III beobachtet.

Die bei Synthese und Isolierung von III und VII stattfindenden Symmetrisierungsvorgänge konnten auch getrennt von der Darstellung der Verbindungen nachgewiesen werden: Erhitzt man die nachfolgend aufgeführten Gemische einige Stunden auf 150°, so sind im Chromatogramm außer den Flecken der eingesetzten Substanzen auch die Flecke der jeweiligen Symmetrisierungsprodukte nachzuweisen:

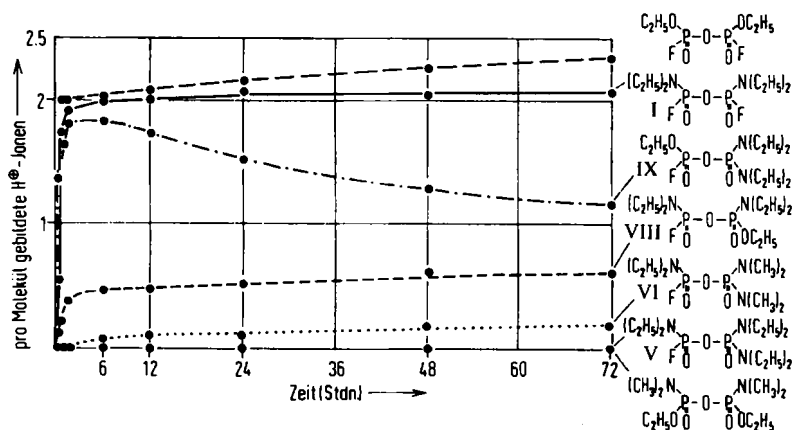
- I + II; beim Erhitzen bildet sich III  
 I + P(S)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F)Cl; beim Erhitzen bildet sich III  
 V + P(S)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F)Cl; beim Erhitzen bildet sich III und/oder VII

Es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen den Symmetrisierungspartnern einzustellen.

Eine Verbindung (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(F)P(O)—O—P(O)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F) (XII) schließlich konnte garnicht erhalten werden. Bei der Destillation des Rohproduktes wurden nur Gemische isoliert, die auf Grund ihrer analytischen Werte große Anteile des Diäthylesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure und von I enthielten.

#### DAS HYDROLYSEVERHALTEN STICKSTOFFHALTIGER FLUORO-DIPHOSPHORSÄUREDERIVATE

Die Abbild. zeigt die Hydrolysenkurven, erhalten durch alkalimetrische Titration verdünnter Lösungen der Substanzen in geeigneten Zeitabständen. Quantitative Aussagen sind allerdings wegen des Ineinandergreifens mehrerer Hydrolysenreaktionen nicht möglich.



Hydrolysenkurven von Fluoro-diphosphorsäurederivaten, Konz. 0.01 Mol/l, Temperatur 37°

#### ZUR P—O—P-HYDROLYSE

Auch die qualitative Auswertung der Kurven erfordert die Kenntnis wenigstens der relativen Geschwindigkeiten von P—O—P- und P—F-Hydrolyse: Da beide Re-

aktionen  $H^{\oplus}$ -Ionen liefern, können beide zur Gestaltung der Hydrolysenkurven beitragen. Demgegenüber bewirkt die P—N-Hydrolyse keine Änderung der  $H^{\oplus}$ -Ionenkonzentration: Sie kann demzufolge (mit einer Ausnahme, s. u.) für die Interpretation der Hydrolysenkurven außer Betracht gelassen werden. — Die relative Geschwindigkeit von P—O—P- und P—F-Hydrolyse wurde durch papierchromatographische Versuche ermittelt. Eine Lösung von I in Wasser wurde nach 15 stündigem Stehenlassen chromatographiert, wobei mit saurem Laufmittel<sup>17)</sup> das Ion  $PO_3F^{2\ominus}$  und mit ammoniakalischem Laufmittel<sup>5)</sup> in geringer Menge das Ion  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)O^{\ominus}$  nachweisbar war. Daraus geht hervor, daß die P—F-Spaltung wesentlich langsamer als die P—O—P-Spaltung verläuft.

Da bei der Hydrolyse von I, über lange Zeit konstant bleibend, fast genau  $2H^{\oplus}$ -Ionen pro Molekül Ausgangsverbindung gefunden werden, kann man schließen, daß die steilen Kurvenanstiege bei der Zersetzung von I und IX fast ausschließlich auf die P—O—P-Spaltung zurückzuführen sind.

Man kann nach diesen Befunden vermuten, daß auch der geringe Kurvenanstieg bei der Hydrolyse von VIII durch die P—O—P-Spaltung bewirkt wird. Möglicherweise ist er auf einen gewissen, durch Symmetrisierung entstandenen Gehalt an I zurückzuführen (s. S. 886). Die P—O—P-Bindung der reinen Verbindung VIII wäre dann hydrolytisch verhältnismäßig stabil. Der nach anfänglichem Anstieg weiterhin waagrecht verlaufende Kurvenzug scheint hierfür zu sprechen.

Die Verbindung V und Diphosphorsäure-symm.-bis-dimethylamid-diäthylester zeigen schließlich gar keine P—O—P-Hydrolyse mehr.

*Sterische Faktoren:* Die Tatsache, daß die P—O—P-Brücke in V ebenso wie in  $[N(CH_3)_2](C_2H_5O)P(O)—O—P(O)[N(CH_3)_2](OC_2H_5)$  und auch in Diphosphorsäure-tetrakis-dimethylamid<sup>22b)</sup> in neutraler Lösung unter den gewählten Bedingungen völlig stabil ist, macht die Einflußnahme sterischer Faktoren auf die Hydrolyse wahrscheinlich. Anderenfalls sollte man für V auf Grund des Fluoratoms und für Diphosphorsäure-symm.-bis-dimethylamid-diäthylester auf Grund der beiden Äthoxylgruppen eine größere Reaktionsfähigkeit erwarten. Auch der Nachweis einer geringen P—O—P-Hydrolyse bei VI (im Gegensatz zu V) paßt zu diesen Vorstellungen.

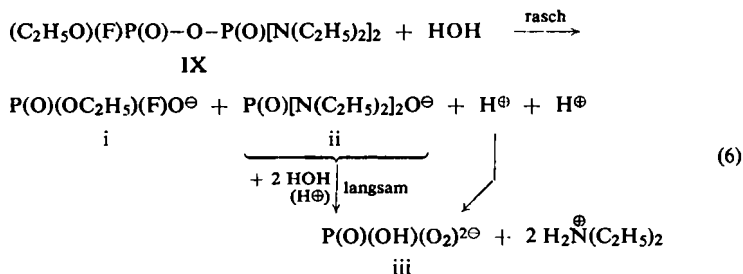
#### ZUR P—F-HYDROLYSE

Die P—F-Hydrolyse kann, wie gezeigt wurde, nur an den Produkten der vorangegangenen P—O—P-Spaltung studiert werden, und auch hier nur in alkalischer Lösung, da das Ion  $P(O)(NR_2)(F)O^{\ominus}$  in saurer Lösung rasch unter P—N-Spaltung zerfällt. Im Alkalischen ist es aber sehr stabil: 7minütiges Kochen des Salzes  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)OK$  in viertelkonz. Natronlauge bewirkt nur eine geringfügige Zersetzung, wie wiederum chromatographisch<sup>5)</sup> nachgewiesen wurde.

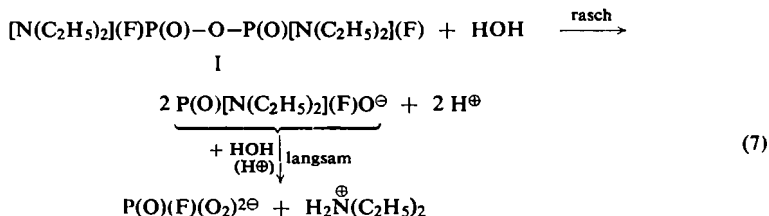
#### ZUR P—N-HYDROLYSE

Bemerkenswert ist die für die einzelnen Verbindungen unterschiedliche Geschwindigkeit von P—O—P- und P—N-Hydrolyse. Aus der Hydrolysenkurve von IX (Abbild.) geht hervor, daß eine P—N-Spaltung noch stattfindet, nachdem die P—O—P-

Hydrolyse längst beendet ist. Dies läßt sich mit dem ab etwa 6 Stdn. Hydrolysendauer beginnenden Kurvenabfall nachweisen. Es finden folgende Reaktionen statt:



Die nur schwach saure OH-Gruppe in iii ist gegen Phenolphthalein nicht mehr titrierbar, so daß die Kurve mit fortschreitender P–N-Hydrolyse wieder abfällt. Die P–O–P-Hydrolyse verläuft somit rascher als die P–N-Hydrolyse\*). – Ähnlich liegen die Dinge bei der Hydrolyse von I. Hier finden folgende Vorgänge statt:



Die P–N-Hydrolyse von I ist maßanalytisch nicht nachweisbar, da sie keine Änderung der  $\text{H}^\oplus$ -Ionenkonzentration bewirkt. Daß sie dennoch erfolgt, geht aus papierchromatographischen Versuchen und aus der Tatsache hervor, daß die Hydrolysenlösung beim Versetzen mit Alkalilauge Diäthylamin entwickelt. Auch hier verlaufen jedoch P–O–P- und P–N-Hydrolyse mindestens mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Verliefe die P–N-Spaltung rascher als die P–O–P-Hydrolyse, dann sollte man im Hydrolysat größere Mengen Difluoro-diphosphat  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2\ominus}$  vorfinden. Dies konnte aber weder papierchromatographisch noch maßanalytisch bestätigt werden: Da das Difluoro-diphosphation unter vergleichbaren Bedingungen hydrolytisch wesentlich stabiler ist als Verbindung I<sup>17)</sup> dürfte die Hydrolysenkurve bei Vorhandensein von viel  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2\ominus}$  ihren Maximalwert erst bedeutend später erreichen. Geringe Mengen von  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2\ominus}$  können infolge der katalytischen Beschleunigung der P–N-Hydrolyse durch die während der P–O–P-Spaltung gebildeten  $\text{H}^\oplus$ -Ionen entstehen.

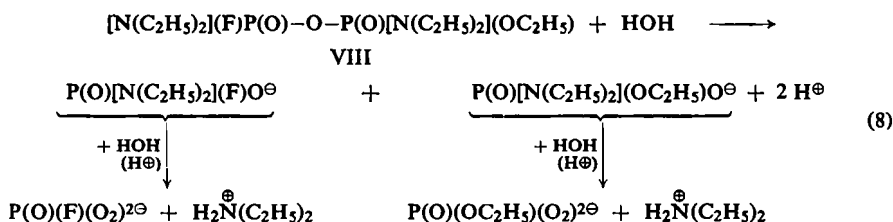
Gewisse substituierte Amide von Fluoro-diphosphorsäuren verhalten sich also hydrolytisch prinzipiell anders als analoge Derivate fluorfreier Polyphosphorsäuren. Bei diesen verläuft die P–O–P-Hydrolyse wesentlich langsamer als die P–N-Spaltung, wie VAN WAZER und Mitarbb.<sup>22b)</sup> fanden.

\*) Die P–F-Hydrolyse von (i) verläuft sehr viel langsamer. Sie kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Kurve nicht ganz auf den eigentlich zu erwartenden Wert von  $1 \text{H}^\oplus$ -Ion pro Molekül IX abfällt.



Ähnlich den von VAN WAZER und Mitarbb. untersuchten Verbindungen lassen das Amid V und auch der fluorfreie Diphosphorsäure-symm.-bis-dimethylamid-diäthylester bei der Hydrolyse im Verlaufe des betrachteten Zeitraumes keine P—O—P-Spaltung erkennen (Abbild.). Auf dieselbe Weise wie für I kann jedoch eine (langsame) P—N-Spaltung nachgewiesen werden, die demnach bei diesen beiden Verbindungen bevorzugt abläuft. — Läßt man V und Diphosphorsäure-symm.-bis-dimethylamid-diäthylester in 0.1 *n* chlorwasserstoffsaurer Lösung hydrolysieren, so ist maßanalytisch auch eine P—O—P-Spaltung nachweisbar.

Auch bei der Hydrolyse von VIII hat die P—N-Spaltung keine Änderung der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration zur Folge:



Auf die beschriebene Weise läßt sich jedoch auch für VIII nachweisen, daß neben der P—O—P-Hydrolyse ebenfalls eine P—N-Spaltung stattfindet (Abgabe von Diäthylamin aus der alkalisierten Hydrolysenlösung, papierchromatographische Versuche).

Das Hydrolysenverhalten von IV glich dem von I.

Der eine von uns (St.) dankt der Firma ISIS-CHEMIE, Zwickau, für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Dr. G. GUTBIER vom Mikrochemischen Labor der Techn. Hochschule Dresden sind wir für die Ausführung der Stickstoffbestimmungen ebenfalls zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden entsprechend den Angaben in unserer I. Mitteil.<sup>5)</sup> ausgeführt.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung stickstoffhaltiger Fluoro-diphosphorsäurederivate durch Kondensation von 2 Moll. P(O,S)(X)(F)Cl mit 1 Mol. Wasser und 2 Moll. Pyridin nach Gl. (1):* In einem mit Thermometer, KPG-Rührer und Trockenrohr versehenen Dreihalskolben wird das Ausgangshalogenid unter starkem Rühren rasch mit der Pyridin/Wasser-Mischung versetzt. Die Temperatur steigt anfangs sehr langsam, später aber schnell und wird durch Wasserkühlung unter Kontrolle gehalten. Gegen Ende der exothermen Reaktion wird mittels Infrarotlampe noch 30 Min. auf die im einzelnen angegebenen Temperaturen nachgeheizt. Hierauf läßt man den Kolbeninhalt unter Rühren erkalten, wobei das erst ölige Pyridinhydrochlorid kristallisiert. Das Reaktionsgemisch wird in Äther, Petroläther oder Benzol aufgenommen, abgefrittet und mit Wasser zwecks Entfernung von Pyridinhydrochlorid-Resten zweimal gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung mit einigen Pastillen Natriumhydroxyd destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und fraktioniert den Rückstand i. Hochvak.

*[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F)P(O)—O—P(O)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F) (I):* Aus 48.7 g P(O)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>](F)Cl, 2.53 g H<sub>2</sub>O und 22.2 g wasserfreiem Pyridin. Reaktionstemperatur 75°. Nachheiztemperatur 75°. Ausb. 32.0 g (78.1 % d. Th.). Sdp.-0.001 93—97°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4190, *d*<sub>20</sub><sup>20</sup> 1.1944.

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (292.1) Ber. F 13.00 N 9.59 P 21.20  
 Gef. F 13.1, 13.3 N 9.32, 9.64 P 21.33, 21.52  
 Mol.-Gew. 278, 280, 289 (in Benzol)

Beim Trocknen der Ätherlösung mit Natriumhydroxyd schied sich in größerer Menge ein leichtes Kristallpulver ab, analytisch und papierchromatographisch als Gemisch aus  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)ONa$ , etwas Natriumchlorid und wenig Natriumphosphat nachweisbar. Die Entstehung dieser Stoffe dürfte auf eine Reaktion von I und von Resten des Ausgangschlorides mit dem im Äther zunächst noch vorhandenen Wasser zurückzuführen sein<sup>5)</sup>.

$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(S)[N(C_2H_5)_2](F)$  (II): Aus 86.3 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$ , 4.10 g  $H_2O$  und 36.0 g *Pyridin*. Reaktionstemperatur 130°; Nachheiztemperatur 120°. Ausb. 15.6 g (21.1% d. Th.). Sdp.<sub>0.001</sub> 95–100°,  $n_D^{20}$  1.4817,  $d_{20}^{20}$  1.2039.

$C_8H_{20}F_2N_2OP_2S_2$  (324.3) Ber. F 11.72 N 8.64 P 19.10 S 19.77  
Gef. F 11.9, 11.8 N 8.75, 8.57 P 19.30, 19.10 S 19.82, 19.58  
Mol.-Gew. 308, 302, 312 (in Benzol)

Die Darstellung des Bis-cyclohexylamids IV folgt, anders als die der sek. Amide, der Synthesevorschrift des Diäthylesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure<sup>3)</sup>.

$[NH(c-C_6H_{11})](F)P(O)-O-P(O)[NH(c-C_6H_{11})](F)$  (IV): Man löst 20.0 g  $P(O)[NH(c-C_6H_{11})](F)Cl^{**)}$  in 280 ccm absol. Äther und läßt ein homogenes Gemisch aus 0.90 g  $H_2O$ , 10.14 g  $N(C_2H_5)_3$  und einigen ccm absol. Aceton unter Rühren und Kühlung mit Eis/Salz-Bad auf 0° eintropfen. Aufgearbeitet wird wie für den Diäthylester beschrieben. — Nach dem Eindunsten der Ätherlösung hinterbleibt ein farbloser, fester Rückstand, für den kein zum Umkristallisieren geeignetes Lösungsmittelgemisch gefunden werden konnte. Ausb. 16.5 g (95.7% d. Th.). Schmp. 83–84°.

$C_{12}H_{24}F_2N_2O_3P_2$  (344.3) Ber. Cl 0.00 F 11.04 N 8.14 P 17.99  
Gef. Cl 0.00 F 11.1, 11.3 N 7.71, 7.99 P 17.60, 17.70  
Mol.-Gew. 324, 368, 413 (in hochreinem Dioxan)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung durch Kondensation von 1 Mol.  $P(O,S)(X)(F)Cl$  mit 1 Mol. eines Esters einer substituierten Phosphorsäure auf dem Wege der Äthylchloridabsplattung nach Gl. (2):* Das Gemisch der Ausgangsstoffe wird in einem mit Thermometer, KPG-Rührer, Rückflußkühler und daran angeschlossener Kühlfalle (Trockeneis/Alkohol) versehenen Kolben unter Rühren auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt. Nach Ende der Gasentwicklung entfernt man das Ölbad, rührt bis zum Erkalten, filtriert zur Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten Diäthylaminhydrochlorids über Glaswolle und destilliert das ölige Rohprodukt i. Hochvak., gegebenenfalls nach dem Kurzweg-Dünnschicht-Verfahren. — Der Inhalt der Kühlfalle wird zur Ausbeutebestimmung gewogen. Er verdunstet bei Raumtemperatur fast quantitativ und brennt mit grünesäumter Flamme:  $C_2H_5Cl$ .

$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2](F)$  (I): Aus 25.0 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 26.4 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)F$ . Reaktionstemperatur 160–165°. Ausb. 30.8 g (73.2% d. Th.). Sdp.<sub>0.001</sub> 93–97°,  $n_D^{20}$  1.4190,  $d_{20}^{20}$  1.1945.

Gef. F 13.1, 13.3 N 9.68, 9.41 P 21.34, 21.26 Mol.-Gew. 293, 288, 276 (in Benzol)

Falleninhalt 8.2 g (88.3% d. Th.) Äthylchlorid\*\*).

$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(S)[N(C_2H_5)_2](F)$  (II): Aus 14.3 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 15.0 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)F$ . Reaktionstemperatur 195–200°. Die Reaktion verlief sehr langsam. Ausb. 3.5 g (14.3% d. Th.). Sdp.<sub>0.001</sub> 95–100°,  $n_D^{20}$  1.480,  $d_{20}^{20}$  1.184.

Gef. F 10.1, 10.6 P 18.21, 18.01 S 15.32, 15.37 Mol.-Gew. 280, 284 (in Benzol)

Falleninhalt 3.4 g (69.8% d. Th.) Äthylchlorid. Außer der (hier infolge partieller Zersetzung) verunreinigten Verbindung II wurde bei der Destillation ein gelbes, kristallines Sublimat isoliert, das einen Phosphorgehalt von P 46.37, 46.79 zeigte. Außerdem war qualitativ ein

<sup>\*)</sup> Bereitet wie das entsprechende Anilid<sup>5)</sup>; Sdp.<sub>0.3</sub> 98–100°, Schmp. 52°.

<sup>\*\*) Bei allen beschriebenen Synthesen bleibt ein Teil des Äthylchlorids im Rohprodukt gelöst und wird erst beim Evakuieren (Destillation) abgegeben.</sup>

größerer Schwefelgehalt nachweisbar. Fluor war nicht enthalten. Möglicherweise handelt es sich um ein Phosphorsulfid.

$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2](F)$  (III): a) Aus 10.4 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 10.1 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)$ . Reaktionstemperatur 185–190°. Ausb. 8.4 g (49.7% d. Th.). Sdp.-0.001 95–100°,  $n_D^{20}$  1.450,  $d_{20}^{20}$  1.200.

$C_8H_{20}F_2N_2O_2P_2S$  (308.3) Ber. F 12.33 N 9.09 P 20.10 S 10.40  
Gef. F 11.8, 11.6 N 8.66, 8.98 P 20.60, 20.74 S 10.25, 10.13  
Mol.-Gew. 301, 296, 308 (in Benzol)

Falleninhalt 2.5 g (70.6% d. Th.) Äthylchlorid.

b) Aus 13.5 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 15.5 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)F$ . Reaktionstemperatur 195–200°. Die Reaktion verläuft sehr langsam. Ausb. 8.1 g (33.8% d. Th.). Sdp.-0.001 95–100°,  $n_D^{20}$  1.440,  $d_{20}^{20}$  1.195.

Gef. F 11.6, 12.1 P 20.13, 19.96 S 7.01, 6.93 Mol.-Gew. 280, 293, 283 (in Benzol)

Falleninhalt 1.9 g (37.9% d. Th.) Äthylchlorid.

$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2]_2(V)$ : Aus 12.0 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 16.3 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2]_2(OC_2H_5)^{24)}$ . Reaktionstemperatur 110–115°. Ausb. 15.5 g (64.9% d. Th.). Sdp.-0.001 133–138°,  $n_D^{20}$  1.4479,  $d_{20}^{20}$  1.1053.

$C_{12}H_{30}FN_3O_3P_2$  (345.3) Ber. F 5.50 N 12.17 P 17.94  
Gef. F 5.4, 5.4 N 12.09, 12.36 P 18.09, 18.02  
Mol.-Gew. 351, 344, 359 (in Benzol)

Falleninhalt 3.9 g (87.4% d. Th.) Äthylchlorid.

$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(CH_3)_2]_2(VI)$ : Aus 12.0 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 12.5 g  $P(O)[N(CH_3)_2]_2(OC_2H_5)^{24)}$ . Reaktionstemperatur 105–115°. Ausb. 11.0 g (55.0% d. Th.). Sdp.-0.001 108–113°,  $n_D^{20}$  1.4415,  $d_{20}^{20}$  1.1687.

$C_8H_{22}FN_3O_3P_2$  (289.2) Ber. F 6.57 N 14.53 P 21.42  
Gef. F 6.1, 6.1 N 13.49, 13.88 P 21.21, 21.30  
Mol.-Gew. 284, 288, 290 (in Benzol)

Falleninhalt 2.9 g (65.0% d. Th.) Äthylchlorid.

$[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2]_2(VII)$ : Aus 10.0 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 12.5 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2]_2(OC_2H_5)$ . Reaktionstemperatur 140–145°. Ausb. 10.0 g (52.4% d. Th.). Sdp.-0.001 132–136°,  $n_D^{20}$  1.4736,  $d_{20}^{20}$  1.1142.

$C_{12}H_{30}FN_3O_2P_2S$  (361.4) Ber. F 5.26 N 11.63 P 17.14 S 8.87  
Gef. F 5.3, 5.5 N 11.61, 11.63 P 17.47, 17.67 S 8.38, 8.37  
Mol.-Gew. 359, 373, 359 (in Benzol)

Falleninhalt 2.7 g (79.4% d. Th.) Äthylchlorid.

$[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)(VIII)$ : Aus 15.4 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 18.6 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](OC_2H_5)^{24)}$ . Reaktionstemperatur 128 bis 130°. Die Reinigung erfolgt zweckmäßig mittels Kurzweg-Dünnschicht-Destillation bei 100–105°/10<sup>-3</sup> Torr. Ausb. 21.0 g (74.4% d. Th.). Sdp.-0.001 115–118° (Symmetrisierung),  $n_D^{20}$  1.4325,  $d_{20}^{20}$  1.1453.

$C_{10}H_{25}FN_2O_4P_2$  (318.3) Ber. F 5.97 N 8.80 P 19.46  
Gef. F 6.4, 6.2 N 8.61, 8.72 P 19.50, 19.63  
Mol.-Gew. 313, 302, 306 (in Benzol)

Falleninhalt 4.7 g (82.2% d. Th.) Äthylchlorid.

<sup>24)</sup> A. MICHAELIS, Liebig's Ann. Chem. 326, 129 [1902].

$(C_2H_5O)(F)P(O)-O-P(O)[N(C_2H_5)_2]_2$  (IX): Aus 25.0 g  $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$  und 40.3 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2]_2(OC_2H_5)$ . Reaktionstemperatur 70–80°. Die Reinigung erfolgt zweckmäßig mittels Kurzweg-Dünnschicht-Destillation bei 80–85°/10<sup>-3</sup> Torr. Ausb. 41.3 g (76.0% d. Th.). Sdp.<sub>0.001</sub> 100–105° (Symmetrisierung),  $n_D^{20}$  1.4378,  $d_{20}^{20}$  1.1240.

$C_{10}H_{25}FN_2O_4P_2$  (318.3) Ber. F 5.97 N 8.80 P 19.46  
Gef. F 6.2, 6.2 N 8.41, 8.71 P 19.43, 19.85  
Mol.-Gew. 300, 302, 296 (in Benzol)

Falleninhalt 6.8 g (61.8% d. Th.) Äthylchlorid.

Versuch zur Darstellung von  $[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(O)(OC_2H_5)(F)$  (XII): Aus 11.1 g  $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$  und 13.9 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2]_2(OC_2H_5)F$ . Reaktionstemperatur 135–145°. Wie aus der Untersuchung der Destillationsfraktionen hervorgeht, tritt weitgehende Symmetrisierung ein:

Frakt.-Nr.	Sdp.°C/Torr	$n_D^{20}$	$d_{20}^{20}$	Mol.-Gew. (in Benzol)	F gef.	N gef.	P gef.	somit angenäherte Zusammensetzung
1	55–65/10 <sup>-3</sup>	1.3840	1.263	260, 259	13.7, 13.7	2.46, 2.50	23.94, 23.93	A*) + XII
2	65–78/10 <sup>-3</sup>	1.3921		273, 280	13.8, 13.2		24.28, 24.11	A + XII
3	80–90/10 <sup>-3</sup>	1.4014		288, 290	13.4, 13.7		23.26, 23.55	I + XII
4	90–102/10 <sup>-3</sup>	1.4125		304, 305	13.6, 13.6	7.97, 8.00	21.79, 21.75	vorwiegend I

Ber. Werte für

I (292.1) F 13.00 N 9.59 P 21.20; Sdp.<sub>0.001</sub> 93–97°,  $n_D^{20}$  1.4190,  $d_{20}^{20}$  1.1944

XII (265.1) F 14.33 N 5.28 P 23.37

A (238.1) F 15.96 N 0.00 P 26.02; Sdp.<sub>0.001</sub> 60–65°,  $n_D^{20}$  1.3724,  $d_{20}^{20}$  1.3512

Falleninhalt 3.3 g (67.5% d. Th.) Äthylchlorid.

Versuch zur Darstellung der Verbindung  $[N(C_2H_5)_2](F)P(S)-O-P(S)[N(C_2H_5)_2]_2$ : Aus 8.0 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 10.7 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2]_2(OC_2H_5)$ . Erst bei Temperatursteigerung auf 220–225° kondensiert sich 1.0 g Äthylchlorid (36.8% d. Th.) in der Kühlfalle. Das Reaktionsgemisch zersetzt sich jedoch dabei völlig. Isoliert wird nur Diäthylaminhydrochlorid und ein zäher, dunkler, undestillierbarer Rückstand. Außerdem fällt in geringer Menge ein rotes, pulveriges Produkt an, das in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es zeigt einen Phosphorgehalt von P 57.12, 57.20. — Beim Versuch der Destillation des Rückstandes werden außerdem wieder geringe Anteile eines gelben Sublimats erhalten (s. S. 890).

Versuch zur Darstellung von  $[N(C_2H_5)_2](F)P(O)-O-P(S)[N(C_2H_5)_2]_2$ : Aus 8.8 g  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$  und 12.8 g  $P(S)[N(C_2H_5)_2]_2(OC_2H_5)$ . Erst bei 220–225° können 2.0 g Äthylchlorid (61.2% d. Th.) erhalten werden. Gleichzeitig zersetzt sich das Reaktionsgemisch. Isoliert wird nur Diäthylaminhydrochlorid, ein gelbes, pulveriges, stark phosphorhaltiges Produkt (s. S. 890 und oben) und ein undestillierbarer Rückstand.

#### Reaktionen der Verbindung I

Umsetzung von I mit KOH: 1.0 g I werden unter heftigem Rühren und Wasserkühlung zu einer Lösung von 0.38 g KOH in 15 ccm Wasser getropft. Durch Zusatz kleiner Mengen

\*) A: Diäthylester der symm. Difluoro-diphosphorsäure.

verd. Kalilauge oder I wird auf neutrale Reaktion eingestellt. Man dunstet die klare Lösung i. Vak. bei Raumtemperatur zur Trockne, entfernt Spuren Feuchtigkeit im Vakuumexsikkator über  $P_4O_{10}$  und kristallisiert das Rohsalz aus Aceton/Methanol um. Es werden 1.0 g (69.8% d. Th.) traubenförmig angeordneter, kompakter Kristalle vom Schmp.  $95^\circ$  erhalten.  $R_F$ -Wert im ammoniakalischen Chromatogramm 0.70<sup>5)</sup>.

$KC_4H_{10}FNO_2P \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$  (209.2)<sup>5)</sup> Ber. F 9.08 N 6.70 P 14.80  
Gef. F 9.1, 9.5 N 6.66, 6.91 P 14.71, 14.50

*Umsetzung von I mit Luftfeuchtigkeit:* 0.3017 g I werden in einer flachen Schale der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Durch Wägung wird die jeweils angezogene Feuchtigkeitsmenge ermittelt. Nach einigen Tagen wird hierbei schließlich ein nur noch gering entsprechend der veränderten Temperatur und Luftfeuchtigkeit nach oben oder unten schwankendes Gewicht gefunden. Daraufhin trocknet man die Substanz, eine feuchte Kristallmasse, in einem mit  $P_4O_{10}$  beschickten Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz und erhält ein farbloses Kristallpulver. Die papierchromatographische Untersuchung nach dem l. c.<sup>5)</sup> beschriebenen Verfahren (ammoniakalisches Laufmittel) zeigt die Abwesenheit an Phosphor gebundener organischer Gruppen: Es wird nur ein Fleck am Start gefunden. Die Chromatographie mit saurem Laufmittel<sup>17)</sup> zeigt die Ionen  $PO_4^{3-}$ ,  $PO_3F^{2-}$  und  $P_2O_5F_2^{2-}$  an. Die Flecke werden durch Mitlaufenlassen reiner Substanzen identifiziert.

Insgesamt aufgenommenes Wasser,

(chemisch und physikalisch gebunden): 0.1460 g (7.856 Mol pro 1 Mol I)

Nur chemisch gebundenes Wasser: 0.0488 g (2.626 Mol pro 1 Mol I)

$C_8H_{20}F_2N_2O_3P_2 \cdot 2.626H_2O$  (339.5) Ber. F 11.19 N 8.25 P 18.25  
Gef. F 11.0, 11.3 N 8.64, 8.96 P 18.17, 18.47

*Umsetzung von I mit Chlorwasserstoff:* a) 3.0 g I werden in den Kolben einer kleinen Destillationsapparatur gebracht. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff erwärmt sich die Substanz auf etwa  $35^\circ$ , die Erwärmung klingt jedoch bald wieder ab. Nach 1 Stde. wird das Einleiten beendet. Gelöster Chlorwasserstoff wird unter Benutzung einer Siedekapillare i. Vak. entfernt, wobei starke Verdunstungskälte auftritt und eine geringe Menge kristalliner Substanz sich abscheidet. Diese wird nach Filtration und Waschen mit absol. Äther als Diäthylaminhydrochlorid (Schmp.  $216^\circ$ ) identifiziert. Das als Filtrat anfallende flüssige Produkt ist praktisch chlorfrei und erweist sich als unumgesetztes I ( $n_D^{20}$  1.4188). —

b) 3.0 g I werden 3 Stdn. mit Chlorwasserstoff behandelt wie bei a) beschrieben, jedoch wird mittels Ölbad auf  $120^\circ$  erwärmt. Innerhalb der ersten 30 Min. destillieren etwa 1.5 ccm Destillat über. Beim Erkalten kristallisiert der Rückstand im Destillationskolben teilweise; beim Entfernen von HCl-Resten i. Vak. erstarrt er völlig. Das Destillat erweist sich nach Refraktionierung, u. a. auch auf Grund seines Geruchs, als Diäthylamid der Chlorofluorophosphorsäure,  $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)Cl$ . Ausb. 1.3 g (73.0% d. Th.). Sdp.<sub>12</sub>  $65-66^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4144.

$C_4H_{10}ClFNO_P$  (173.6) Ber. Cl 20.43 F 10.95 P 17.85  
Gef. Cl 21.80, 21.90 F 11.0, 10.6 P 16.83, 16.83

Infolge der geringen Menge können HCl-Reste nicht völlig abgetrennt werden.

Der kristalline Rückstand liefert aus Methanol/absol. Äther Diäthylaminhydrochlorid mit Schmp.  $216-217^\circ$ . Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen wird ein zum Teil noch aus Diäthylaminhydrochlorid bestehendes hygroskopisches Mischkristallisat isoliert, das bereits ohne Aufschluß eine positive Reaktion auf Phosphor gibt. Es dürfte sich hierbei um Diäthylammoniumsalze der Säure  $P(O)(F)(Cl)OH$  oder ihrer Umwandlungsprodukte handeln (s. S. 885).

Im sauren Chromatogramm<sup>17)</sup> werden die Ionen  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3\text{F}_2^-$  und  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$  nachgewiesen.

Gef. Cl 20.68, 20.43 F 4.5, 4.4 P 5.81, 5.53

*Symmetrisierung von thionoschwefelhaltigen mit thionoschwefelfreien Fluorophosphorsäure-äthylamiden:* Die nachfolgenden Kombinationen aus je 0.1 g der Verbindungen werden unter Stickstoff in kleine Ampullen eingeschmolzen und 7 Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Danach werden die Gemische mit dem l. c.<sup>23)</sup> angegebenen System chromatographiert. Folgende Flecke sind nachzuweisen:

Gemisch aus I und II: 4 Flecke mit den  $R_F$ -Werten 0.05 (II), 0.36 und 0.42 (III), 0.84 (I).

Gemisch aus I und  $\text{P(S)[N(C}_2\text{H}_5)_2\text{](F)Cl}$ : 3 Flecke mit den  $R_F$ -Werten 0.36 und 0.44 (III), 0.81 (I).

Gemisch aus V und  $\text{P(S)[N(C}_2\text{H}_5)_2\text{](F)Cl}$ : Meist nur 2 Flecke mit den  $R_F$ -Werten 0.50 (III und/oder VII), 0.84 (V); in einigen Fällen traten 2 weitere Flecke mit den  $R_F$ -Werten 0.05 (II?) und 0.41 (III und/oder VII) auf.

Niedermolekulare Verbindungen relativ großer Flüchtigkeit, wie hier  $\text{P(S)[N(C}_2\text{H}_5)_2\text{](F)Cl}$ , werden bei dem angewendeten Entwicklungsverfahren<sup>23)</sup> nicht erfaßt, da sie vorher verdunsten. — Erhitzt man die Ausgangsverbindungen für sich allein auf 150°, so sind keine zusätzlichen Flecke nachweisbar.

*Hydrolysenversuche mit stickstoffhaltigen Derivaten von Fluoro-diphosphorsäuren:* 0.01 m wäßr. Lösungen der Verbindungen in Vinidurgefäßen werden im Thermostat auf 37° gehalten. Man entnimmt in geeigneten Abständen je 10 ccm Lösung mit Vollpipette und titriert aus einer Mikrobürette mit 0.1 n NaOH gegen Phenolphthalein. Die verbrauchten ccm 0.1 n NaOH geben unmittelbar die pro Molekül Ausgangsverbindung gebildeten  $\text{H}^+$ -Ionen an (Abbild.). — Nach Abschluß der Versuche kann in den Hydrolysenlösungen durch Versetzen mit kalter Natronlauge freies Alkylamin nachgewiesen werden. — Die papierchromatographische Untersuchung der Lösungen mittels ammoniakalischen Laufmittels<sup>17)</sup> erweist das Vorhandensein der Ionen  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3\text{F}_2^-$  und (in einigen Fällen) wenig  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ . — Ein 15 Stdn. altes wäßr. Hydrolysat von I zeigt mit ammoniakalischem Laufmittel<sup>5)</sup> das Ion  $\text{P(O)[N(C}_2\text{H}_5)_2\text{](F)O}^-$  in geringer Menge und mit saurem Laufmittel<sup>17)</sup> das Ion  $\text{PO}_3\text{F}_2^-$ . Die Flecke wurden durch Mitlaufenlassen reiner Vergleichssubstanzen identifiziert.

Über die P—F-Hydrolyse in  $\text{P(O)[N(C}_2\text{H}_5)_2\text{](F)OK}$  wurde bereits im allg. Teil berichtet.

*Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien:* Beim Versuch, für die P—O—P-Spaltung in I bei 20 und 37° die Geschwindigkeitskonstanten und aus diesen die Aktivierungsenergien zu berechnen, wurden Werte erhalten, die einer Reaktion 1. Ordnung und damit — für den vorliegenden Fall — einer pseudomonomolekularen Reaktion entsprechen. Die Ergebnisse schwanken jedoch aus den im allg. Teil genannten Gründen zu stark, um verbindliche Werte angeben zu können.

*Darstellung und Reaktionen des S,S-Diäthylesters der symm. Difluoro-dithiol-diphosphorsäure (X)*

In der oben beschriebenen Apparatur wird ein Gemisch aus 23.6 g  $\text{P(S)(OC}_2\text{H}_5\text{)(F)Cl}$  und 25.0 g  $\text{P(S)(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{F}$  unter Rühren erhitzt. Bei einer konstant auf 185–195° gehaltenen Ölbadtemperatur beträgt die Temperatur im Reaktionsgefäß zunächst etwa 140°, steigt jedoch im Verlauf von  $3\frac{1}{2}$  Stdn. langsam auf 185°. Gleichzeitig läßt der erst sehr lebhaft Rückfluß nach und hört schließlich ganz auf. In der Kühlfalle haben sich einige ccm Kondensat angesammelt. — Man läßt unter Rühren erkalten und fraktioniert das klare,

kaffeebraune, übelriechende Rohprodukt i. Hochvak. — Alle Operationen werden in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Ausb. 20.0 g (51.0% d. Th.). Sdp.<sub>0.001</sub> 80–85°,  $n_D^{20}$  1.478,  $d_4^{20}$  1.388.

$C_4H_{10}F_2O_3P_2S_2$  (270.2) Ber. F 14.06 P 22.93 S 23.73

Gef. F 14.0, 14.0 P 22.60, 22.54 S \*) 25.29, 25.58 \*\*)

Mol.-Gew. 291, 286, 280 (in Dioxan); Neutr.-Äquiv. \*\*\*) 265.3, 263.9

Falleninhalt 8.6 g (91.5% d. Th.). Die Substanz verdunstet bei Raumtemperatur fast rückstandslos und brennt mit grünesäumter Flamme:  $C_2H_5Cl$ .

Das gewonnene Endprodukt, eine farblose Flüssigkeit, reagiert mit Wasser unter Wärmetönung und Abscheidung öligler Tröpfchen. Auch mit Alkoholen, prim. und sek. Aminen findet Reaktion unter Wärmetönung statt. In den üblichen organischen Solventien löst sich die Substanz leicht, nur in Petroläther und Benzin etwas schwerer.

*Umsetzung von X mit Diäthylamin:* 2.2 g X werden unter heftigem Rühren mit etwas mehr als der berechneten Menge wasserfreiem Diäthylamin tropfenweise versetzt, bis Amingeruch im Reaktionsgemisch wahrnehmbar ist. Hierbei wird mittels Eis/Salz-Bad gekühlt. Danach entfernt man das überschüss. Amin an der Wasserstrahlpumpe und fraktioniert den Rückstand im trockenen Stickstoffstrom. Isolierte Produkte:

$P(O)(N(C_2H_5)_2)(SC_2H_5)F$ , Ausb. 1.0 g (62.5% d. Th.). Sdp.<sub>11</sub> 102–105°,  $n_D^{20}$  1.4566.

$C_6H_{15}FNOPS$  (199.2) Ber. F 9.54 N 7.03 P 15.55 S 16.09

Gef. F 9.7, 10.0 N 7.15, 7.35 P 15.57, 15.62 S +) 16.48, 16.41

$P(O)(SC_2H_5)(F)O^{\oplus}H_2N(C_2H_5)_2$ , gelbes, wasserlösliches Öl. Ausb. 1.8 g (100.0% d. Th.).

$C_6H_{17}FNO_2PS$  (217.3) Ber. F 8.75 P 14.26 S 14.76

Gef. F 8.4, 8.3 P 14.42, 14.18 S ++)) 18.08, 18.80

\*) Schmelzaufschluß mit  $Na_2O_2$ . Bei Aufschluß mit konz. Salpetersäure<sup>25)</sup> wird nur S 3.84, 3.53 gefunden.

\*\*) Ein bei der Darstellung weniger lange erhitztes Präparat liefert etwas niedrigere Schwefelwerte: S 24.95, 24.37.

\*\*\*)) Man löst die Substanz hierzu in überschüss. eingestellter Natronlauge, fügt das gleiche Vol. Methanol hinzu und ermittelt dann den Verbrauch durch Rücktitration mit Salzsäure. Der Verbrauch an Lauge ergibt sich aus der Entstehung zweier Moleküle Säure infolge Hydrolyse der P—O—P-Brücke.

+) Eine Bestimmung nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure liefert einen Wert von nur S 1.37.

++) Nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure wird gefunden S 4.89, 5.28.

25) M. DELÉPINE, Bull. Soc. chim. France [4] 11, 576 [1911].