

222. Zur Chemie des 5,10-Dihydro-phenophosphazins¹⁾ (5-Aza-10-phospho-5,10-dihydro-anthracen)

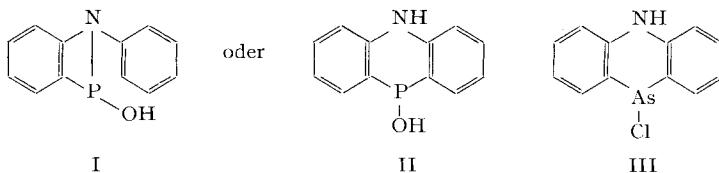
von Marc Häring

(19. VIII. 60)

Schon im Jahre 1890 erwähnte MICHAELIS²⁾ in einer Notiz, dass die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diphenylamin – nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser – zu einer Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}ONP$ führt, für welche er auf Grund ihrer Entstehungsweise eine der folgenden Strukturformeln I oder II annahm.

Er beschrieb die Verbindung als ungewöhnlich stabil; sie liess sich z. B. ohne Abspaltung des Phosphoratoms nitrieren.

Das entsprechende Arsenanalagon III, welches sich sehr leicht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Arsentrichlorid bildet³⁾ und dessen Struktur bewiesen ist⁴⁾, bildet eine Stütze der Formel II, welche übrigens auch der grossen Beständigkeit des Stoffes besser gerecht wird als Formel I.



Rund 50 Jahre später griffen russische Forscher⁵⁾ das Thema wieder auf, indem sie einige wenige Derivate von II herstellten, sowie mit Hilfe der ZEREWITINOFF-Reaktion zwei aktive H-Atome nachwiesen, was wieder für die Formel II spricht. Wir berichten nun über die rationelle Herstellung der Grundverbindung II, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegenüber einer Reihe von Reagentien, sowie über eine Anzahl ihrer Derivate.

Das IR.-Spektrum (s. Fig.) von II⁶⁾ (wasserfreie Form, siehe experimenteller Teil) zeigt Banden bei 3,06, 3,14 und 3,24 μ , welche der N-H-Valenzschwingung zuzuordnen sind⁷⁾, und ν_{C-H} bei 3,31 μ . Da bei 4,25 μ eine ν_{P-H} -Frequenz⁸⁾ auftritt,

¹⁾ Zur Bezifferung des Ringsystems siehe F. G. MANN in A. WEISSBERGER, «The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth & Silicon», p. 19 und 80, Interscience Publ., New York 1950.

²⁾ A. MICHAELIS & A. SCHENK, Liebigs Ann. Chem. 260, 1-39 (1890).

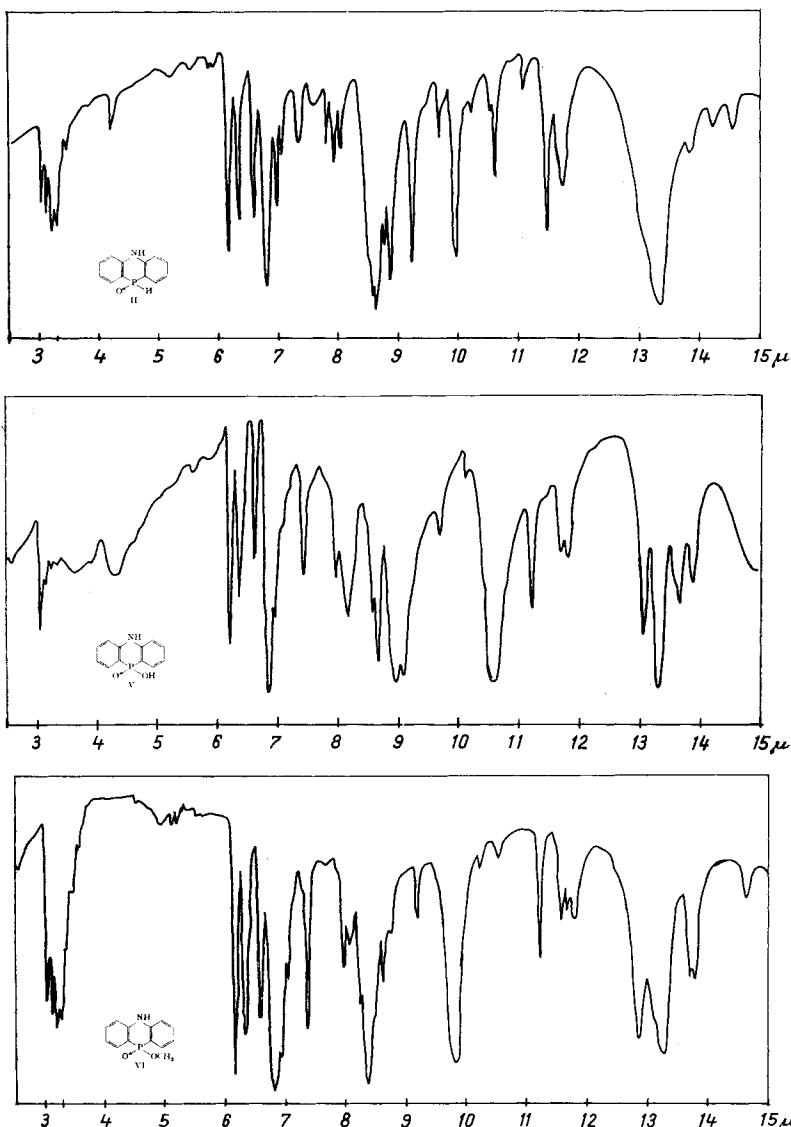
³⁾ H. BURTON & C. S. GIBSON, J. chem. Soc. 129, 450 (1926).

⁴⁾ C. S. GIBSON & J. D. A. JOHNSON, J. chem. Soc. 1927, 2499.

⁵⁾ P. G. SSERGEJEW & D. G. KUDRJASCHOW, Chem. Zbl. 1939, I, 4472.

⁶⁾ Alle IR.-Spektren wurden in Halocarbon (2,5-7,5 μ) bzw. Nujol (7,5-15 μ) aufgenommen. Einige der aufgenommenen Spektren sind abgebildet.

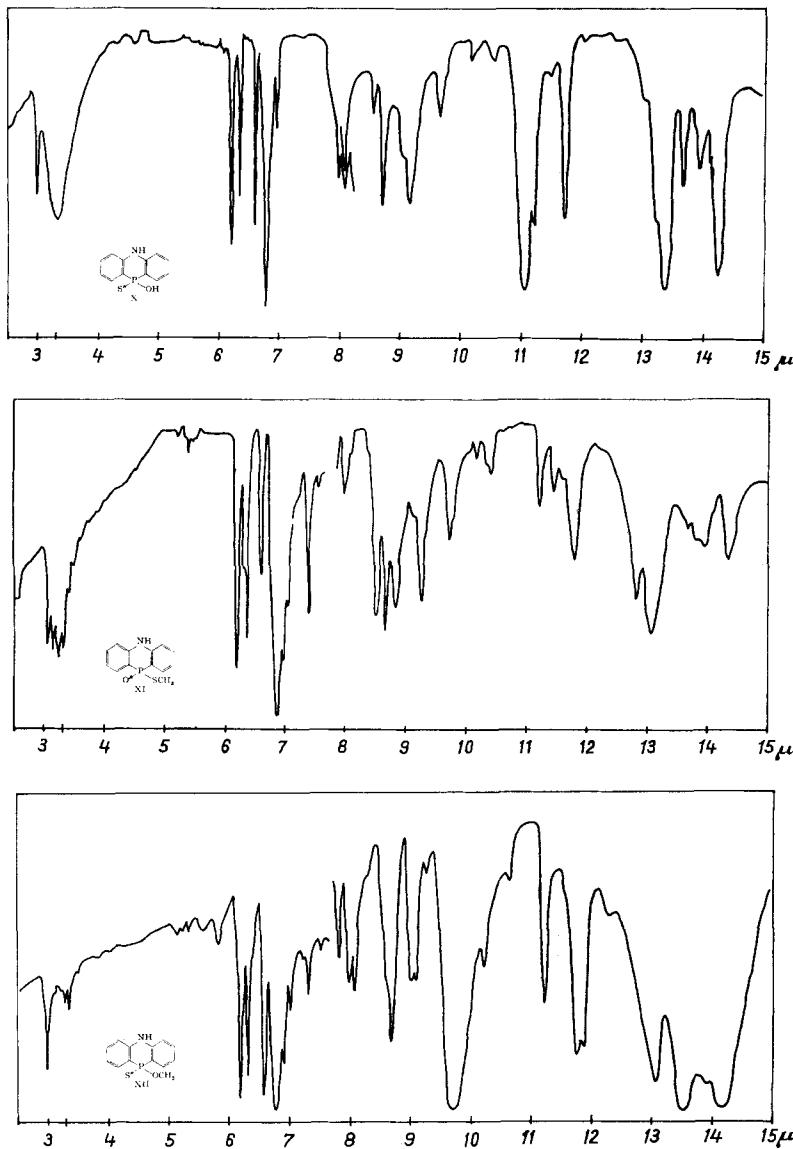
⁷⁾ Z. B. zeigt auch Pyrrol *drei* ν_{N-H} -Absorptionen: J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, p. 200 (Verlag Steinkopf, Darmstadt 1955); Diphenylamin absorbiert hingegen nach eigener Aufnahme nur bei 2,95 μ (ν_{N-H}).

IR-Spektren⁶⁾ einiger Derivate des 5,10-Dihydro-phenophosphazins

dürfte die Formel IIa die Struktur von II richtiger ausdrücken⁹⁾, zumal wir auch $\nu_{P \rightarrow O}$ ⁸⁾ erwartungsgemäss bei $7,38 \mu$ fanden. Die sehr starke Bande bei $13,4 \mu$ (out-of-plane-Schwingung der aromat. geb. H-Atome) beweist, da andere starke Banden in der Region $12-15 \mu$ fehlen, dass in II die Benzolringe *ortho*-substituiert sind. Die Hydratform von II zeigt zusätzlich Banden bei $2,95 \mu$ (ν_{O-H}) und $6,0 \mu$ ($\delta H-O-H$),

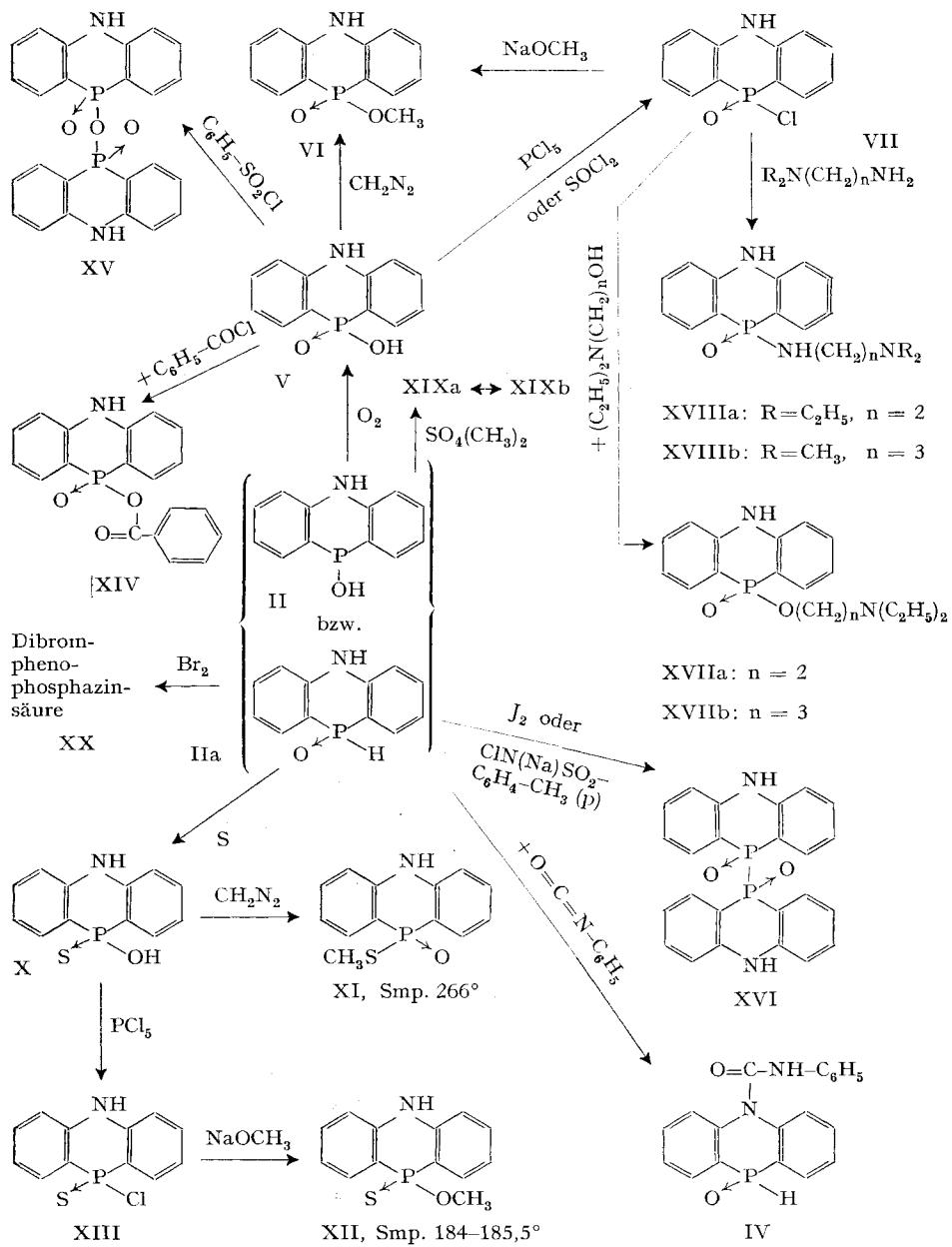
⁸⁾ D. E. C. CORBRIDGE, Chemistry & Ind. 1957, 197.

⁹⁾ Vgl. G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, p. 144, New York 1950, J. Wiley & Sons.



stimmt aber sonst weitgehend im übrigen Spektrum mit der wasserfreien Form überein. Die UV.-Spektren beider Formen sind nur in den Extinktionswerten unterscheidbar (Maxima: $273 \text{ m}\mu/\epsilon = 1780$, $311 \text{ m}\mu/\epsilon = 1154$, $337 \text{ m}\mu/\epsilon = 722$, $349 \text{ m}\mu/\epsilon = 674$; entsprechende ϵ -Werte der Hydratform: 1757, 1143, 701, 672; die Aufnahmen wurden in 95-proz. Alkohol gemacht).

Mit wasserfreiem HCl bzw. HBr in Eisessig bildet II Salze, die jedoch schon in 95-proz. Alkohol hydrolytisch unter Abscheidung von II wieder zerfallen. 1 Mol. Phenylisocyanat wird unter Bildung des Harnstoffderivates IV addiert.

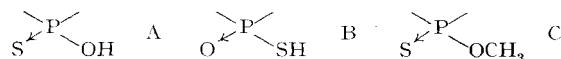


In siedendem Tetrahydronaphthalin bildet sich aus II mit Sauerstoff Phenophosphazinsäure⁵⁾ (V), welche auch mit der berechneten Menge Peressigsäure in Eisessig bei 100° entsteht. Das IR.-Spektrum von V (s. Fig.) ist demjenigen von II recht ähnlich, jedoch ist die Bande bei $3,08\ \mu$ im Verhältnis zu den Nachbarbanden wesentlich verstärkt ($\nu_{O-H} + \nu_{N-H}$, überlagert), außerdem zeigt sich eine breite, unregelmässige

Bandengruppe von etwa $3,5\text{--}5,5\ \mu$ (H-Brücken). V ist eine recht starke einbasische Säure vom ungefähreren pK'a-Wert 3. Mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln, z. B. mit $\frac{1}{2}$ Mol. Ameisensäure oder $\frac{1}{2}$ Mol. Äthylenglykol, bildet sie sehr stabile, gut krist. Solvate (vgl. die entsprechenden Solvate von XVI). Einwirkung von Diazomethan in Methanolösung ergibt den Methylester VI vom Smp. 224–225°.

SERGEJEW & KUDRJASCHOW⁵⁾ erhielten durch Methylierung des Ag-Salzes der Phenophosphazinsäure mit CH_3J eine Substanz vom Smp. 112–114°, die sie als Phenophosphazinsäure-methylester angesehen haben. Das IR.-Spektrum (Fig.) des von uns erhaltenen Methylesters VI zeigt im Gebiet von $3,0\ \mu$ bis $3,3\ \mu$ die drei $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ -Banden im genau gleichen Intensitätsverhältnis wie II; die bei V aufgetretene, überlagerte starke Bande bei $3,8\ \mu$ ist also erwartungsgemäß infolge der Methylierung verschwunden. Somit kann über die Struktur von VI kein Zweifel mehr bestehen, umso mehr, als wir VI auch durch Methylierung des K-Salzes von V mit Dimethylsulfat und durch Umsetzung von Phenophosphazinsäurechlorid (VII) mit Na-Methylat-Lösung darstellten und durch Smp. und Misch-Smp. identifizierten. Verseifung mit alkohol. KOH ergibt V zurück. Den Benzylester vom Smp. 179–180° (VIII) erhielten wir durch Umsetzung des K-Salzes von V mit Benzylbromid, den n-Butyl-ester (Smp. 139,5–141°) (XI) durch Einwirkung von Na-Butylat-Lösung auf das Säurechlorid VII. Letzteres bildet sich leicht aus der Säure V mit PCl_5 in POCl_3 oder mit SOCl_2 .

Wenn II mit elementarem Schwefel in Eisessig kurz gekocht wird, so scheidet sich die schwerlösliche Thiophenophosphazinsäure (X) vom Zersetzungspunkt 213° aus. Für X kommt eine Formel mit den Gruppierungen A und B in Betracht, bzw. ein Gleichgewicht beider Formen. Da im IR.-Spektrum die $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ -Bande, welche das



Sauerstoffanalogon V bei $7,45\ \mu$ aufweist, vollständig fehlt und dafür bei $8,10\ \mu$ eine neue Bande ($\text{P} \rightarrow \text{S}?$) erscheint, dürfte Formulierung A zutreffen. Die Methylierung der Thioverbindung mit Diazomethan ergibt indessen einen Methylester XI vom Smp. 266°, welcher sich offenbar von der Form B ableitet, denn dessen IR.-Spektrum zeigt einerseits die $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ -Bande (7,41), anderseits ist die $\nu_{\text{P}-\text{S}}$ zugeschriebene Bande bei $8,10\ \mu$ abwesend. Auch der hohe Smp. des Esters spricht eher für eine Formulierung mit der stark polaren $\text{P} \rightarrow \text{O}$ -Gruppe. Der isomere, von der Formel A abgeleitete Methylester XII schmilzt bei 184–185,5°. Er wird durch Einwirkung von Thiophenophosphazinsäurechlorid (XIII, aus X mit PCl_5 in POCl_3 erhalten) auf Na-Methylat-Lösung erhalten. Diese Bildungsweise spricht ebenfalls für die Zugehörigkeit zur A-Reihe. Das IR.-Spektrum weist erwartungsgemäß die $\nu_{\text{P}-\text{S}}$ -Bande ($8,10\ \mu$) auf, während bei $7,45\ \mu$ die $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ -Bande zwar fehlt, indessen eine (allerdings schwache) Bande bei $7,33\ \mu$ auftritt, deren Zuordnung fragwürdig ist. Jedoch weist die breite, sehr starke Bande bei $9,81\ \mu$ ($\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3}$), welche auch beim Methylester VI auftritt, beim isomeren Thioester XI jedoch fehlt, auf das Vorhandensein einer ($\text{O}-\text{CH}_3$)-Gruppierung⁸⁾ und ist damit eine weitere Stütze für die Formulierung von XII mit der Gruppe C. Die Verseifung von XII mit NaOH ergibt die Thiosäure X vom Zersetzungspunkt 213° zurück.

Das K-Salz der Phenophosphazinsäure (V) ergibt bei Umsetzung mit Benzoylchlorid einen in Alkali unlöslichen, gut kristallisierten Körper, welcher bis 340° nicht schmilzt und gegen verdünnte Ammoniaklösung beständig ist. Die Analyse führt zur Summenformel eines Benzoylierungsproduktes ($C_{19}H_{14}O_3NP$), welche einem gemischten Anhydrid der Phenophosphazinsäure und Benzoesäure (10-Oxo-10-benzoyloxy-5,10-dihydrophenophosphazin, XIV) zukommt. Das IR.-Spektrum stützt diese Formulierung vollständig: Im Bereich 3,0–3,3 μ (ν_{N-H}) sind die gleichen Banden mit gleicher Intensität wie bei II, bei 5,76 μ $\nu_{C=O}$ und bei 7,36 $\nu_{P \rightarrow O}$ zu beobachten. Eine Benzoylierung am N-Atom findet auch mit überschüssigem Benzoylchlorid bei 100° nicht statt.

Andersartig ist die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf das K-Salz von V, indem ein schwefelfreier Körper XV entsteht, der in verdünnten Alkalien unlöslich ist, durch konzentrierte Alkalien beim kurzen Erhitzen in Phenophosphazinsäure zurückgeführt wird, die Summenformel $C_{24}H_{18}O_3N_2P_2$ besitzt und bis 300° nicht schmilzt. Die der einen ν_{N-H} -Frequenz überlagerte starke O—H-Frequenz von V fehlt bei XV, die drei ν_{N-H} -Banden sind gleich wie bei II, $\nu_{P \rightarrow O}$ tritt bei 7,35 μ auf. XV ist somit unzweifelhaft das Anhydrid der Phenophosphazinsäure.

Brom in etwa 95-proz. Ameisensäure greift II schon bei 5° an, wobei gleichzeitig das Phosphoratom oxydiert und 2 Bromatome in den Kern substituierend eintreten (ihre Stellung wurde nicht bestimmt). Die Ausbeute ist nicht hoch, da niedriger und höher bromierte Produkte daneben entstehen. Die Dibromphenophosphazinsäure XX bildet sehr schöne Kristalle, die aussergewöhnlich schwerlöslich sind (wie überhaupt viele Derivate von II). Das IR.-Spektrum zeigt folgende Banden: ν_{PO-H} bei 3,04 μ (das eine ν_{N-H} überlagernd); ν_{NH} bei 3,20 μ und 3,30 μ : breite H-Brücken-Absorption von etwa 3,5–5,5 μ ; $\nu_{P \rightarrow O}$ bei 7,41 μ (schwach); im Gebiet der out-of-plane-Schwingungen der aromatisch gebundenen H-Atome findet man als einzige starke Bande eine solche bei 12,49 μ , was als ein Hinweis darauf gelten kann, dass die Br-Atome die ortho- oder para-Stellungen zum N-Atom einnehmen¹⁰⁾ (1,2,3- oder 1,2,4-Substitutionstyp).

Im Gegensatz zu Brom vermag Jod (in Dimethylformamid) das P-Atom in II nur partiell zu oxydieren; eine Kernsubstitution findet überhaupt nicht statt. Pro 2 Molekel II wird eine Molekel J_2 verbraucht unter Freisetzung von genau *zwei* Molekeln HJ; die entstandene Verbindung XVI ist keine P^V -Säure, denn sie ist in Alkalien unlöslich und im IR.-Spektrum ist die ν_{P-O-H} -Frequenz abwesend. Die BEILSTEIN-Probe auf Halogen fällt negativ aus. Beim Erhitzen im Schmelzröhrcchen zerfällt die Substanz unter Abgabe von Diphenylamin, das durch Smp. und Misch-Smp. identifiziert wurde.

XVI bildet mit $1/2$ Mol. Ameisensäure oder 1 Mol. Methanol pro P-Atom ungewöhnlich beständige Solvate, aus welchen wir das Solvens nicht abspalten konnten. Es ist bekannt¹¹⁾, dass gewisse Phosphorsäureester sowie Phosphinoxyde äusserst schwierig zerlegbare Hydrate bzw. andere Solvate bilden. Der Smp. der Verbindung

¹⁰⁾ J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution, p. 50, Verlag Steinkopf, Darmstadt 1955.

¹¹⁾ TH. WAGNER-JAUREGG, TH. LENNARTZ & H. KOTHNY, Chem. Ber. 74, 1513 (1941); 75, 178 (1942); G. M. KOSOLAPOFF & R. F. STRUCK, J. chem. Soc. 1959, 3950.

liegt über 340° . Das IR.-Spektrum (*Ameisensäure-Solvat*) zeigt bei $3,0\text{--}3,3\ \mu$ die freie NH-Gruppe an (gleiche Banden wie II), von etwa $3,5$ bis $4,5\ \mu$ erkennt man H-Brücken, die Carbonylabsorption der *freien* Ameisensäure fehlt, während $\nu_{P\rightarrow O}$ bei $7,36\ \mu$ liegt. Die einzige starke (wie bei II) C, H-out-of-plane-Schwingung absorbiert bei $13,43\ \mu$; mithin ist keine Kernsubstitution erfolgt. Das IR.-Spektrum des *Methanol-Solvates* zeigt bei $3,05\ \mu$ freies OH an, das Gebiet von $3,3\text{--}5,4\ \mu$ ist von einer starken H-Brückenabsorption überdeckt, $\nu_{P\rightarrow O}$ liegt bei $7,35\ \mu$. Im übrigen stimmen die Spektren beider Solvate weitgehend überein, mit Ausnahme einer starken Bande bei $10,3\text{--}10,4\ \mu$ (breit), die nur das Ameisensäure-Solvat besitzt. Wir ordnen XVI auf Grund dieser Ergebnisse die Struktur des Bis-phenophosphazinyl-dioxyds zu. Dieses bildet sich auch aus II mit Chloramin-T in Dimethylformamid. Die IR.-Spektren des Ameisensäure- und des Methanol-Solvates stimmen mit den Spektren der nach der obigen Jodmethode erhaltenen XVI-Solvate überein.

Phenophosphazinsäurechlorid (VII) reagiert mit Aminoalkoholen der Struktur $R_2N-(CH_2)_n-CH_2OH$ oder mit Diaminen der Struktur $R_2N-(CH_2)_nCH_2-NH_2$ unter Bildung der entsprechenden basischen Ester (XVIIa, b) bzw. basischen Amide (XVIIIa, b). Die ersteren sind in saurer Lösung stabil, während die Amide schon durch 2N Phosphorsäure innert wenigen Minuten verseift werden. Sowohl die Ester XVII als auch die Amide XVIII geben mit Wasser kristallisierte Hydrate von verschiedenem H_2O -Gehalt.

Undurchsichtig verläuft die Einwirkung von Dimethylsulfat auf II in Dimethylformamid. Zunächst entsteht ein leicht lösliches Primärprodukt XIXa vom Smp. 246° , welches nach den Analysen durch Einführung einer Methylgruppe pro P-Atom unter Beteiligung einer Molekel Dimethylformamid pro *zwei* P-Atome entsteht. Im IR.-Spektrum erkennt man eine Bande bei $2,91\ \mu$, welche wohl nur einer OH-Gruppe zukommen kann, bei $3,06$, $3,16$ und $3,24\ \mu$ die drei ν_{N-H} -Banden, keine ν_{P-H} -Bande, $\nu_{P\rightarrow O}$ bei $7,40\ \mu$. Beim Lösen in Dimethylformamid, Eisessig oder Methanol verwandelt sich das Primärprodukt in ein schön kristallines Sekundärprodukt XIXb, welches über 300° schmilzt, in allen Lösungsmitteln unlöslich und mit dem Primärprodukt isomer ist. Durch kurzes Schütteln mit Dimethylformamid, welches 10% Bromwasserstoffsäure (48%) enthält, wird das Sekundär- in das Primärprodukt (Smp. 246°) zurückgeführt (identifiziert durch Misch-Smp. und IR.-Spektrum). Das Sekundärprodukt enthält nach dem IR.-Spektrum eine P-H-Gruppe ($4,27\ \mu$), die OH-Absorption (beim Primärprodukt bei $2,91\ \mu$) ist verschwunden, dafür erscheint bei $6,0\ \mu$ eine Doppelbindungs-Absorption, die der Amidgruppe von Dimethylformamid entstammen dürfte; $\nu_{P\rightarrow O}$ liegt bei $7,38\ \mu$, die «Aromaten»-Bande (die in II bei $6,36$ liegt) ist verdoppelt ($6,31$ und $6,36\ \mu$, beide von exakt gleicher Intensität) wie dies öfters bei Konjugation von Doppelbindungen mit dem Benzolring beobachtet wird¹²⁾.

Bezüglich pharmakologischer Eigenschaften wurden besonders die basischen Ester und Amide, sowie deren quaternäre Salze geprüft; keine Verbindung zeigte interessante Wirkungen.

¹²⁾ J. BELLAMY, *l. c.* ¹⁰⁾, p. 70, 71; nach unveröffentlichten eigenen Aufnahmen besitzt z. B. auch p-Hydroxyzimtalkohol bei $6,23/2,29\ \mu$ eine verdoppelte Aromatenbande.

Experimenteller Teil¹³⁾¹⁴⁾

10-Hydroxy-5,10-dihydro-phenophosphazin (II): 676 g Diphenylamin werden innert 2 Std. portionsweise zu 578 g PCl_3 unter Röhren oder Umschwenken gegeben, wobei die Innentemperatur auf etwa 50° ansteigt. Man erwärmt mit aufgesetztem Rückflusskühler weiter. Ab 70° beginnt eine lebhafte HCl -Entwicklung, bei 140 – 150° ist eine klare Lösung entstanden. Man erhitzt allmählich weiter bis auf 200 – 210° und hält solange bei dieser Temperatur, bis die HCl -Entwicklung stark abgeklungen ist, was etwa 4 Std. dauert. Man zieht nun das Thermometer aus der Mischung heraus, lässt auf etwa 100 – 120° abkühlen und fügt dann 1 l Wasser zu, wobei häufig eine ungefährliche Flammenerscheinung auftritt, herrührend von selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffen. Man lässt über Nacht erkalten und zerschlägt dann die sehr harte, rötlich-braun gefärbte Masse, was in der Regel nicht ohne Zerstörung des Kolbens möglich ist. Mit Wasser zusammen pulverisiert man die Masse möglichst fein und erwärmt die wässrige Aufschämmung auf dem Dampfbad unter Röhren, bis sie sich zusammenzuballen beginnt. Dann wird abgekühlt und abgenutscht. Das scharf abgesaugte, sonst nicht weiter getrocknete Produkt wird aus 1,6–2 l Dimethylformamid unter Noritzusatz umkristallisiert. Die fast farblose Dimethylformamidlösung scheidet bei Eiskühlung das Produkt in sehr feinverteilter, farbloser Form aus. Durch Absaugen, wiederholtes Waschen mit Dimethylformamid, Aceton und zuletzt Äther erhält man ein noch nicht ganz reines, pulviges Produkt mit 40% Ausbeute (als Monohydrat⁵⁾ berechnet, nach Trocknung bei $100^\circ/3$ Torr). Der Smp. liegt, bei Vorheizung des Cu-Blockes auf 190° und ziemlich raschem Weiterheizen, bei 205 – 208° . Dabei schmilzt die Substanz unter starkem Aufbrausen zu einer klaren, dunkel goldgelben Schmelze. Bald danach wird die Schmelze wieder fest. Bei langsamem Anheizen kann kein Smp., sondern nur ein Sintern bei etwa 215° beobachtet werden, wie dies SSERGEJEW & KUDRJASCHOW⁵⁾ angeben. Durch Umkristallisation der erhaltenen 373 g aus 1800 ml Eisessig erhält man 214 g harter, schöner Prismen vom Smp. 214 – 216° , die gemäss Analyse kein Hydratwasser mehr enthalten. Die stark eingeengte Mutterlauge besitzt honigartige Konsistenz und scheidet bei langem Stehen noch 21,5 g reines Produkt vom Smp. $214,5$ – $216,5^\circ$ aus. Die Totalausbeute des aus Eisessig umkristallisierten (kristallwasserfreien) Produktes beträgt somit 235,5 g (27,3% d. Th.). Der Smp. ist nach unseren Erfahrungen von einer zur anderen Darstellung etwas schwankend, während die Ausbeute gut reproduzierbar ist.

10-Hydroxy-5,10-dihydro-phenophosphazin ist bei Raumtemperatur in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Ameisensäure, schwer löslich. In der Wärme lösen nur stark polare Solventien wie Methylcellosolve, Äthylenglykol, Dimethylformamid, Eisessig, Dimethylsulfoxid; Äthylcellosolve und Wasser lösen jedoch prakt. nicht. In heissem Alkohol löst sich 1 g in 60 ml. Aus stark wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. aus H_2O -Alkohol 1:1 kristallisiert das *Monohydrat* in sehr zarten Nadeln, welche schon beim Umkristallisieren aus Eisessig oder abs. Alkohol das Kristallwasser wieder verlieren. Unlöslich in verdünnten Alkalien und Säuren. Mit AgNO_3 in Dimethylformamid entsteht beim Erwärmen ein Silberspiegel, mit konz. H_2SO_4 beim Kochen eine tintenblaue Farbe unter SO_2 -Entwicklung. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals aus Dimethylformamid umkristallisiert:

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONP}$	Ber. C 67,0	H 4,7	N 6,5	P 14,9%
(215,1)	Gef. „	66,0	„ 4,9	„ 6,2 „ 13,9%

Hydrobromid von II: 3 g II werden in 7,5 ml Eisessig heiss gelöst, auf etwa 40 – 50° abgekühlt und mit 7,5 ml 33-proz. HBr in Eisessig versetzt. Die klare Mischung scheidet nach kurzer Zeit das Hydrobromid in gelb. Kriställchen ab. Schon beim Umkristallisieren aus 96-proz. Alkohol wird das Salz unter Abscheidung des Ausgangsmaterials (Smp. 212° , Misch-Smp. ohne Depression) gespalten. Zur Reinigung wird mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen. Smp. $156,5^\circ$ unter Aufbrausen und Dunkelfärbung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONP}, \text{HBr}$ (296,1)	Ber. Br 27,05%	Gef. 26,8%
--	----------------	------------

Hydrochlorid von II: Analog dem Hydrobromid mit HCl in Eisessig erhalten. Es wird aus Eisessig erst durch Ätherzusatz vollständig abgeschieden und durch Waschen mit Eisessig und Äther gereinigt. Smp. 146 – 147° , unter Aufbrausen und Dunkelfärbung. Das Salz bildet sich

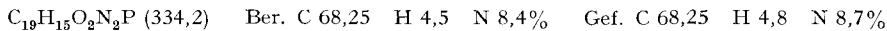
¹³⁾ Die Smp. sind im Kupferblock bestimmt und nicht korrigiert.

¹⁴⁾ Zur Mikro-C, H-Analyse wurde mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verbrannt, da mit V_2O_5 oder ohne Zusatz fast stets viel zu niedrige C-Werte erhalten wurden.

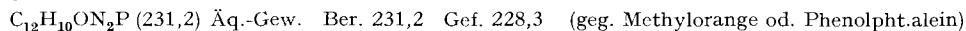
auch beim Auflösen von II in konz. wässriger HCl, wird jedoch beim Verdünnen wieder vollständig hydrolysiert.



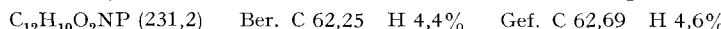
Reaktion von II mit Phenylisocyanat (→ IV): 1 g II wird in 10 ml Dimethylformamid heiss gelöst. Die Lösung wird etwas abgekühlt so, dass noch nichts auskristallisiert, dann wird mit 2 g Phenylisocyanat versetzt, zum Sieden erhitzt und sogleich wieder abgekühlt. Nach einiger Zeit kristallisieren 0,8 g farbloses, feinverteiltes Produkt aus. Aus wenig Dimethylformamid kleine, schöne Kriställchen vom Smp. 227° (Aufbrausen).



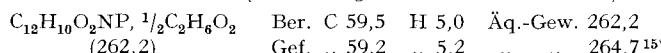
Phenophosphazinsäure (10-Oxo-10-hydroxy-5,10-dihydro-phenophosphazin; V). – a) Durch Oxydation von I mit O₂ in Tetralin⁵⁾: 50 g II werden staubfein pulverisiert, in 2,5 l techn. Tetralin suspendiert und unter Rühren und Erhitzen auf 200–205° 2 Std. mit Sauerstoff behandelt. Man lässt erkalten, kühlte einige Zeit mit Eis, saugt das kristalline Reaktionsprodukt ab, wascht mit Tetralin und dann mehrmals mit Äther. Die rohe Phenophosphazinsäure (41,8 g) wird zur Abtrennung von etwas unverändertem Ausgangsmaterial in etwas mehr als der berechneten Menge 0,5 N NaOH gelöst, von wenig Ungelöstem filtriert und durch Zusatz von 2 N HCl wieder ausgefällt. Man erhält 38,3 g farbloses, amorphes Pulver, welches, in einen auf 265° vorgeheizten Cu-Block gebracht, bei 274–275° schmilzt (unter baldiger Wiederverfestigung). Bei langsamem Aufheizen kann überhaupt kein Smp. beobachtet werden (bis 300°). Das Produkt ist praktisch rein und wird für alle späteren Reaktionen in dieser Form verwendet, da es durch Umkristallisation entweder schwierig zu erhalten ist oder dann mit Lösungsmitteln Solvate bildet, die sich nicht mehr zerlegen lassen (siehe unten). In heisser Eisessig wenig, in heisser Methylcellosolve ziemlich gut löslich.



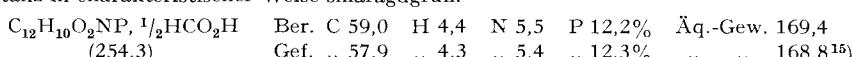
Aus *Alkohol* kann die Substanz lösungsmittelfrei kristallisiert werden, jedoch nur sehr langsam und unvollständig. Sie bildet dann farblose, schöne Prismen vom Smp. 277°.



Aus *Äthylenglykol* erhält man sehr schöne Blättchen, welche 1/2 Mol. des Lösungsmittels enthalten und bei 271–272° schmelzen (Vorheizung des Cu-Blockes auf 260°).



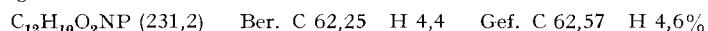
Aus *Ameisensäure* kristallisiert die Phenophosphazinsäure mit 1/2 Mol. Ameisensäure in harten, schönen Prismen vom Smp. 267,5–268°; aus 10 g V und 80–85 ml Ameisensäure erhält man unter Aufarbeitung der Mutterlauge 9,8 g reines Produkt. Beim Smp. verfärbt sich die Substanz in charakteristischer Weise smaragdgrün.



Die Phenophosphazinsäure ist, verglichen mit Carbonsäuren, eine relativ starke Säure. Ihr pK_{a'} beträgt 3,1–3,2; die Lösungen der Alkalosalze reagieren neutral.

Kaliumsalz von V: Durch Auflösen von V in der berechneten Menge methanolischer KOH und Zusatz von Äther bis zur beginnenden Kristallisation. Prachtvolle Blättchen vom Smp. >320.

b) *Oxydation von II mit Peressigsäure:* 5,0 g reines, 2mal aus Eisessig umkristallisiertes II werden in 35 ml Eisessig heiss gelöst und die Lösung wieder abgekühlt, wobei noch keine Kristallisation eintreten soll; danach setzt man 2,75 g 30-proz. H₂O₂ in 5 ml Eisessig zu und erhitzt 30 Min. auf dem Dampfbad. Die dunkelrote, klare Lösung wird in viel Eiswasser gegossen. Nach 1 Std. saugt man das rötliche Pulver (4,3 g lufttrockene Substanz) ab. In NaOH vollständig löslich (im Gegensatz zum Ausgangsmaterial). Durch Umkristallisation aus Alkohol erhält man ein stark rötlich gefärbtes, jedoch deutlich kristallines Produkt vom Smp. 277°, das mit der oben erhaltenen Phenophosphazinsäure keine Smp.-Depression gibt und ein identisches IR-Spektrum zeigt.



¹⁵⁾ Potentiometrisch bestimmt.

Aus Äthyenglykol erhält man Blättchen vom Smp. 272–273°, welche wiederum $\frac{1}{2}$ Mol. Äthyenglykol enthalten:

$C_{12}H_{10}O_2NP, \frac{1}{2}C_2H_6O_2$	Ber. C 59,5	H 5,0	N 5,3	P 11,8%
(262,2)	Gef. , , 59,4	, , 5,1	, , 4,7	, , 11,9%

Phenophosphazinsäure-methylester (VI): 10,3 g Phenophosphazinsäure werden in 200 ml Alkohol suspendiert und mit einem kleinen Überschuss einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Die Säure geht unter heftiger N_2 -Entwicklung in Lösung. Nach Zerstörung des geringen Diazomethanüberschusses durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig wird von Spuren von Schwebestoffen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrt bald kristallin (9,0 g vom Smp. 208–216°). Durch Umkristallisation aus der gerade nötigen Menge Isopropanol und Stehenlassen bei 0° während 24 Std. erhält man prachtvolle, grosse Prismen vom Smp. 223–224° (7 g). Dieselben sind in NaOH unlöslich, ebenso in Äther, Dioxan und Kohlenwasserstoffen. In Alkoholen ist der Ester beim Erwärmen leicht löslich.

$C_{13}H_{12}O_2NP$ (245,2)	Ber. P 12,6%	Gef. P 12,1; 12,2%
-----------------------------	--------------	--------------------

Verseifung des Esters zu Phenophosphazinsäure: 0,5 g des Methylesters werden mit 25 ml 95-proz. Alkohol, welcher 2,5 g KOH enthält, 8 Std. gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt, von Spuren von Ungelöstem filtriert und das Filtrat angesäuert: 0,32 g Phenophosphazinsäure vom Smp. 272–273°, die im Gemisch mit V keine Depression gibt.

Der Ester lässt sich – mit geringerer Ausbeute – auch durch Methylierung des K-Salzes der Phenophosphazinsäure mit Dimethylsulfat darstellen: 2,31 g Phenophosphazinsäure werden in 10 ml 1N methanolischem KOH gelöst, mit 1,9 g Dimethylsulfat versetzt und 5 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei sich Kristalle ausscheiden. Nach dem Erkalten wird Eis und verdünnte Ammoniaklösung zugesetzt, wobei sich die Kristalle lösen. Bei Zugabe von mehr H_2O fällt der gebildete Ester als Öl aus, das bald fest wird (0,9 g vom Smp. 216–219°). Aus Isopropanol etwas gefärbte Kristalle vom Smp. 221–222,5°; Misch-Smp. mit dem nach der Diazomethanmethode dargestellten Präparat ebenso.

Thiophenophosphazinsäure (10-Thiono-10-hydroxy-5,10-dihydro-phenophosphazin; X): 21,5 g II, 100 ml Eisessig und 10 g Schwefelblumen werden unter Röhren am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich die schwerlösliche Thiophenophosphazinsäure auszuscheiden. Nach 15 Min. lässt man erkalten, nutsch nach einigen Std. Stehens bei 15° ab und trennt die Thiophenophosphazinsäure durch Schütteln mit Sodalösung vom überschüssigen Schwefel und Spuren von Ausgangsmaterial ab. Aus der Sodalösung wird die Säure durch Ansäuern (unter Eiskühlung) mit 2N HCl ausgefällt: 18 g vom Smp. 213° (auf 205° vorheizen) unter Aufbrausen und Wiederverfestigung. In Äther im Gegensatz zum Ausgangsmaterial recht gut löslich, ebenfalls in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich dagegen in Benzol, Eisessig und Wasser. Aus Wasser-Alkohol ca. 1:1 sehr schöne kleine Doppelpyramiden, Smp. 213°. Der Schwefel wurde qualitativ nach LASSAIGNE nachgewiesen.

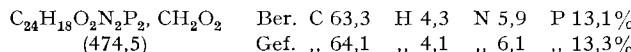
$C_{12}H_{10}ONPS$	Ber. C 58,3	H 4,9	N 5,7%	Äq.-Gew. 247,2
(247,2)	Gef. , , 57,9	, , 5,0	, , 5,5%	, , 246,0

Thiophenophosphazinsäure-methylester (Typus B) (10-Oxo-10-methylmercapto-5,10-dihydro-phenophosphazin; XI): 30 g Thiophenophosphazinsäure (X) werden in 100 ml abs. Alkohol gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Der Methyl-ester scheidet sich als farbloses Pulver aus und wird nach beendigter N_2 -Entwicklung abgenutscht. Smp. 262–265°, Ausbeute gut (aus der Mutterlauge werden ferner 2,2 g eines Nebenproduktes vom Smp. 179° isoliert, das wir nicht näher untersuchten, das aber vielleicht mit dem erst später dargestellten isomeren Ester XII [siehe weiter unten] identisch ist). Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man den Ester in gut ausgebildeten Kristallen, die bei 266° unter Zersetzung schmelzen. Schwefel und Phosphor wurden qualitativ nachgewiesen.

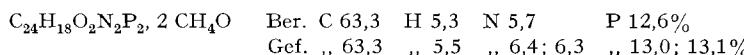
$C_{13}H_{12}ONPS$ (261,2)	Ber. C 59,7	H 4,7	N 5,4%	Gef. C 60,2	H 5,0	N 4,8%
----------------------------	-------------	-------	--------	-------------	-------	--------

10,10'-Bis-phenophosphazinyl-10,10'-dioxyd (XVI). – a) Jodmethode: Eine Lösung von 2,15 g II in 21,5 ml heissem Dimethylformamid wird auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Kristallbrei die Lösung von 2,5 g Jod in 21,5 ml Dimethylformamid unter Umschwenken bei 20–25° gefügt (leicht exotherme Reaktion). Nach Zusatz der Hälfte der Jodlösung ist alles II in Lösung gegangen, die zweite Hälfte der Jodlösung wird nicht mehr entfärbt, die Ausbeute ist jedoch bei

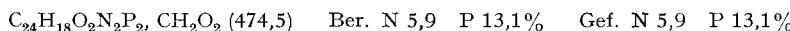
Anwendung dieses Überschusses besser. (Wenn nach Zusatz der ersten Hälfte der Jodlösung die gebildete Menge HJ titrimetrisch bestimmt wird, so findet man pro J 1 HJ; mithin kann keine Substitution stattgefunden haben.) Man lässt die vom Jodüberschuss dunkle Reaktionslösung 2 Std. stehen, entfärbt dann durch Zusatz von Eiswasser, welches 3 g Na-Sulfit (Heptahydrat) enthält und setzt solange weiteres Eiswasser zu, bis die Ausfällung des neuen Körpers beendigt ist. Nach Trocknung bei 80° wog dieser 1,75 g, Smp. > 300°. Durch Umkristallisation aus wenig Ameisensäure (in allen übrigen Lösungsmitteln ist die Verbindung praktisch unlöslich) erhält man gut ausgebildete Prismen. unlöslich in verd. NaOH; BEILSTEIN-Probe (Halogen) negativ. Beim vorsichtigen Schmelzen einer Probe destilliert neben sauren flüchtigen Dämpfen (Ameisensäure?) ein bald kristallisierender Stoff, der nach Aufstreichen auf Ton den Smp. 52–53,5° zeigt und durch Smp. und Misch-Smp. mit Diphenylamin identifiziert werden konnte. – Zufolge den Analysen enthält die Verbindung 1 Mol. HCOOH, welche selbst bei 180°/0,1 Torr nicht abgespalten werden kann:



Ameisensäure-freie, jedoch 2 Mol. Methanol enthaltende Form: Wenn man das nach dem Ausfällen mit Wasser (siehe oben) erhaltene rohe und nicht bei 80° getrocknete Bis-phenophosphazinyl-dioxyd in kaltem Methanol löst und *rasch* filtriert, so kristallisiert aus dem Filtrat nach kurzer Zeit kurze prismatische Stäbchen aus, *Smp.* > 340°.



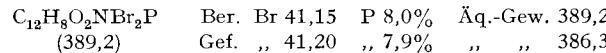
b) *Chloramin-T-Methode:* 2,15 g II werden in 21,5 ml Dimethylformamid heiss gelöst, dann wird auf 20° gekühlt und zum Kristallbrei 2,95 g Chloramin-T (N-Chlor-p-toluoisulfonamid-Na, Trihydrat) gefügt. Unter Rühren wird auf dem Dampfbad erwärmt, wobei eine bald wieder verschwindende Rotfärbung eintritt. Man hält 10 Min. bei 80–90°, kühlt ab, verdünnt mit viel Eiswasser, setzt 12 ml 1N HCl zu und isoliert das ausgeschiedene Bis-phenophosphazinyl-dioxyd (2,2 g). Aus Amcisensäure gut ausgebildete Prismen, welche 1 HCOOH enthalten und im IR.-Spektrum mit dem obigen Ameisensäure-Solvat übereinstimmen.



Die Ameisensäure-freie, 2 Mol. Methanol enthaltende Form kann aus dem Rohprodukt wie bei a) hergestellt werden. Das Präparat besitzt die gleichen Eigenschaften wie das obige Methanol-Solvat und stimmt im IR.-Spektrum damit überein.



x, x'-Dibromphenophosphazinsäure XX aus II: 10,5 g II, gelöst in 105 ml Ameisensäure + 5 ml H₂O, werden bei 5° ± 1° tropfenweise unter Rühren mit 25 g Brom (etwas mchr als 3 Mol. pro Mol. II) in 100 ml Eisessig versetzt. Man lässt 2 Std. bei Raumtemperatur stehen, setzt nochmals 100 ml Eisessig und dann 10 ml Aceton (zur Entfärbung vom restlichen Brom) zu. Das farblose, pulverige Produkt (15,8 g) wird mit verd. NH₃ geschüttelt, die Lösung von wenig Unge löstem filtriert, das Filtrat angesäuert und die ausgeschiedene Dibromphenophosphazinsäure getrocknet. Aus viel Äthylenglykol, in welchem XX wesentlich schwerer löslich ist als die nicht bromierte Säure, scheiden sich grosse glänzende Kristallblätter aus, die nach höchstens 1 Std. isoliert werden müssen, da sich bei den zuletzt auskristallisierenden Anteilen nach dem Bromgehalt ein niedriger bromiertes Produkt befindet (Gef. Br 39,2%). Zur Analyse wurde bei 100°/0,1 Torr getrocknet:



Phenophosphazinsäure-benzylester (VIII): 2,7 g Phenophosphazinsaures K (siehe oben) werden zur Mischung von 2 g Benzylbromid mit 10 ml Isopropanol gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren 30 Min. am Rückflusskühler gekocht, wobei der anfänglich dicke Brei dünnflüssig wird. Man kühlt ab, setzt Eis und verd. NH_3 zu und schüttelt mit Äther-Petroläther 1:4 kräftig durch, bis der anfänglich ölige Niederschlag pulverig geworden ist. Man wäscht das Produkt abwechselnd mit Petroläther und Wasser. Ausbeute 2,3 g (lufttrocken). Smp. 169–175°. Aus-

Isopropanol leicht gefärbte Blättchen vom Smp. 179–180°. In Äther im Gegensatz zum Methyl-ester VI etwas löslich.

$C_{18}H_{16}O_2NP$	Ber. C 71,0	H 5,0	N 4,4	P 9,7%
(321,3)	Gef. , , 70,85	, , 5,25	, , 3,9	, , 9,8%

Gemischtes Anhydrid von Phenophosphazinsäure und Benzoesäure (10-Oxo-10-benzoyloxy-5,10-dihydro-phenophosphazin, XIV): 2,7 g Phenophosphazinsäures K (siehe oben) werden mit 10 ml Benzoylchlorid 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Das Ganze wird auf Eis gegossen und mit Äther durchgeschüttelt, bis das ausgefällte Produkt pulverig geworden ist. Das isolierte Produkt wird zur Entfernung allfälliger saurer Verunreinigungen mit verdünntem NH_3 behandelt, dann wieder abfiltriert, getrocknet, in viel Eisessig heiß gelöst, die wiederum filtrierte Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung einiger Flocken vorsichtig eingeeengt, nochmals filtriert und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Es scheiden sich gut ausgebildete Kristalle aus. Trocknung bei 90°/0,1 Torr. Die Verbindung schmilzt über 340°. Ausbeute gut.

$C_{18}H_{14}O_3NP$	Ber. C 68,1	H 4,2	N 4,2	P 9,3%
(335,3)	Gef. , , 68,4	, , 4,6	, , 4,2	, , 9,1%

Einwirkung von Dimethylsulfat in Dimethylformamid auf II ($\rightarrow XIXa, XIXb$): Die Lösung von 8,6 g II in 60 ml heissem Dimethylformamid wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 5,5 g Dimethylsulfat in 20 ml Dimethylformamid versetzt und der Brei 5 Min. auf 80–85° unter Rühren erhitzt. Es entsteht bald eine klare Lösung, die auch beim Abkühlen nichts ausscheidet. Man setzt nun 200 g Eis-Wassergemisch, wobei die Mischung klar bleibt, und darauf 50 ml 10-proz. Sodalösung zu, wobei ein farbloser pulveriger Niederschlag ausfällt, der nach Zusatz von weiteren 100 ml Eiswasser und 10 ml 25-proz. NH_3 (letzteres verzögert die Umwandlung ins Sekundärprodukt) abgesaugt und an der Luft getrocknet wird. 7,4 g vom Smp. 242–243° (Braunfärbung, Gasentwicklung) (= XIXa, Primärprodukt); Trocknung bei 20°/0,1 Torr. Analyse siehe unten. In kaltem Dimethylformamid, Eisessig oder Methanol löst sich das Primärprodukt, geht jedoch rasch (in Methanol am schnellsten) in das schwerlösliche, schön kristallisierte Sekundärprodukt (XIXb) über (siehe unten). Ein Zusatz von NH_3 verzögert die Umwandlung.

Umwandlung des Primärproduktes in das Primärprodukt (XIXa \rightarrow XIXb): 6,1 g des obigen Primärproduktes XIXa werden in 100 ml Dimethylformamid so rasch als möglich gelöst, rasch durch eine Sinternutsche filtriert und das Filtrat einen Tag sich selbst überlassen. Die Ausscheidung des gut kristallisierenden isomeren Sekundärproduktes XIXb erfolgt schon nach kurzer Zeit, dauert jedoch bis zum Abschluss längere Zeit. Man erhält 5,4 g Material, das nicht schmilzt (bis 300°), sich jedoch zwischen 250–260° anscheinend (unter Verfärbung) umwandelt. Zur Analyse (s. unten) Trocknung bei 21° und 0,1 Torr¹⁶⁾.

Zurückführung des Sekundärproduktes in das Primärprodukt (XIXb \rightarrow XIXa): 1 g Sekundärprodukt wird mit 20 ml Dimethylformamid und 2 ml 48-proz. wässrigem HBr geschüttelt, wobei fast sofort eine klare Lösung resultiert. Nach 10 Min. wird mit Eiswasser verdünnt (klare Mischung) und durch Zusatz von 20 ml 10-proz. Sodalösung das gebildete Primärprodukt ausgefällt. Smp. 246°, Misch-Smp. mit obigem Primärprodukt (Smp. 242–243°) 243–244°. Die IR.-Spektren beider Präparate sind identisch.

$C_{13}H_{12}ONP, \frac{1}{2}C_3H_7ON$ (265,5)	Ber. C 65,6	H 5,9	N 7,9	P 11,7%
Primärprodukt	Gef. , , 64,1	, , 5,6	, , 7,9	, , 11,9%
Sekundärprodukt	, , 66,1	, , 5,9	, , 8,0	, , 11,7%
Regeneriertes Primärprodukt	, , 64,7	, , 5,8		, , 11,7%

Phenophosphazinsäure-anhydrid (XV): 5 g des Kaliumsalzes der Phenophosphazinsäure werden in 25 ml Benzolsulfochlorid eingetragen und 5 Min. auf 70–75° erhitzt, dann wird wieder abgekühlt und in Eis und Wasser eingerührt. Zur Entfernung des überschüssigen Benzolsulfochlorids wird die Mischung mit Äther ausgeschüttelt, in welchem das Anhydrid nicht löslich ist. Das Produkt bildet ein praktisch farbloses Pulver und wird abfiltriert. In verdünnten Laugen und

¹⁶⁾ Nach Trocknung bei 150°/0,1 Torr werden folgende Analysenwerte gefunden: C 65,7; H 5,5; P 11,9%; das IR.-Spektrum bleibt unverändert.

in 25-proz. Ammoniaklösung sowie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich; schwefelfrei (nach LASSAIGNE). Aus Ameisensäure gut ausgebildete Kristalle, die bis 300° nicht schmelzen.

$C_{24}H_{18}O_3N_2P_2$	Ber. C 64,8	H 4,1	N 6,2	P 14,0%
(444,4)	Gef. „ 64,2	„ 4,3	„ 6,0	„ 13,5%

Kurzes Kochen mit 5N NaOH verseift das Anhydrid zu Phenophosphazinsäure, identifiziert durch das charakteristische Ameisensäure-Solvat.

Phenophosphazinsäurechlorid (VII). – a) 46 g trockene Phosphazinsäure werden in 140 ml frisch destilliertes Phosphoroxychlorid eingetragen, wobei die Temperatur auf 35–40° ansteigt. Nach Klarwerden, was einige Min. erfordert, wird die Lösung auf einmal mit 46 g Phosphorpentachlorid versetzt und umgeschwenkt. Das PCl_5 geht unter exothermer Reaktion in Lösung, es findet eine stürmische HCl-Entwicklung statt, und bald fällt das gebildete Säurechlorid als körniges, gelbl. Pulver aus der Lösung aus. Man erhitzt noch 10 Min. auf 90–95° und lässt über Nacht stehen. Dann filtriert man durch eine Sinternutsche und wäscht wiederholt mit $POCl_3$, dann mit Benzol nach. 45,3 g (92%) vom Smp. 290°.

$C_{12}H_9ONClP$	Ber. C 57,8	H 3,6	Cl 14,2	P 12,4%
(249,6)	Gef. „ 57,2	„ 3,8	„ 15,7	„ 12,4%

Durch Kochen mit 5N NaOH geht das Säurechlorid noch rascher als das Anhydrid XV in Phenophosphazinsäure (wiederum durch ihr charakteristisches Ameisensäure-Solvat charakterisiert) über.

b) 5 g Phenophosphazinsäure werden mit 25 ml Thionylchlorid 20 Min. gekocht. Die Lösung wird abgekühlt, das schon in der Siedehitze ausgefallene gelblich gefärbte Säurechlorid auf einer Sinternutsche abgesaugt und zuerst mit Thionylchlorid, dann mit Benzol gewaschen: 4,6 g vom Smp. 290°; Misch-Smp. mit dem nach der $POCl_3/PCl_5$ -Methode erhaltenen Produkt (Smp. 290°) ebenso.

$C_{12}H_9ONClP$ (249,6)	Ber. P 12,4%	Gef. P 12,3%
--------------------------	--------------	--------------

Phenophosphazinsäure-methylester (VI) aus dem Säurechlorid VII: 2,5 g VII werden zur Lösung von 1,5 g Na-Methylat in 15 ml abs. Metanol gegeben (exotherme Reaktion) und 5 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird auf Eiswasser gegossen und das bald fest werdende, unlösliche Produkt mit Wasser gewaschen (2,0 g vom Smp. 224–225°). Durch Umkristallisation aus 16 ml Isopropanol erhält man Prismen vom Smp. 224–225°, Misch-Smp. mit dem nach der Diazomethan-Methode (siehe oben) gewonnenen Produkt (Smp. 223–224°) ohne Depression.

$C_{13}H_{12}O_2NP$ (245,2)	Ber. C 63,6	H 4,9	P 12,6%	Gef. C 63,1	H 5,1	P 12,2%
-----------------------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

Phenophosphazinsäure- β -diäthylaminoäthylester (XVIIa): 25 g Säurechlorid VII werden unter Röhren in 100 ml Diäthylamino-äthanol eingetragen. Die Temperatur beginnt nach einiger Zeit zu steigen und erreicht maximal 52°. Man röhrt 20 Min. weiter, wonach die Temperatur auf etwa 30° gesunken ist. Unter Eiskühlung tropft man nun 350 ml Wasser zu. Das ausgeschiedene Öl kristallisiert mit der Zeit (Impfkristalle aus Äther durch starke Abkühlung). Das Kristallisat wird abgenutscht, mit Wasser gut gewaschen und dann mit 200 ml eisgekühlter 1N HCl behandelt. Von einer geringen Menge Ungleistem wird abgetrennt und durch Zusatz von 120 ml 2N NaOH unter Eiszusatz die Base wieder gefällt: 29,4 g vom Smp. 80–83,5°. Durch Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verliert die Verbindung Hydratwasser und zerfliesst dabei zu einem zähnen Öl, das durch Anspritzen mit Wasser und Verreiben wieder das kristallisierte Hydrat ergibt. Auch beim Lösen in heißem Benzol wird das Hydratwasser abgegeben. Aus der Benzollösung scheidet Benzin die Base als schweres Öl ab, das auch beim Impfen nicht kristallisiert, sofort jedoch beim Schütteln mit etwas Wasser. Durch Lösen in etwas wasserhaltigem Aceton und Znsatz von etwa 1 Vol. Äther scheidet sich das Hydrat kristallin aus; Smp. 80–83,5°. Nach den Analysen entbält die Verbindung $2\frac{1}{2}$ Mol. Hydratwasser. Wird durch 2N HCl auch bei mehrstündigem Stehen nicht verseift, im Gegensatz zum entsprechenden Amid XVIIia (s. unten).

$C_{18}H_{23}O_2N_2P$ (330,3)	Ber. P 9,38%	Aq.-Gew. 330,3
$C_{18}H_{23}O_2N_2P, 2\frac{1}{2} H_2O$ (375,3)	Ber. „ 8,26%	„ 375,3

Methojodid von XVIIa: Smp. 163–164° (aus abs. Alkohol).

$C_{19}H_{26}O_2N_2P$ (472,3) Ber. J= 26,9% Gef. J= 26,8%

Phenophosphazinsäure- γ -diäthylamino-propylester (XVIIb): Analog XVIIa dargestellt. Smp. des Dihydrates 42–43,5°; die wasserfreie Base kristallisiert nicht.

$C_{19}H_{25}O_2N_2P$, 2 H_2O (380,4) Ber. P 8,15% Äq.-Gew. 380,4 Gef. P 8,18% Äq.-Gew. 381,9

Phenophosphazinsäure- β -diäthylaminoäthylamid (XVIIIa): 2,5 g Säurechlorid VII werden unter leichter Kühlung in 7,5 ml Diäthylamino-äthylamin unter Rühren eingetragen (Maximaltemperatur etwa 50°). Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von Eis und Wasser die gebildete Base als Öl ausgeschieden, das nach einigem Stehen zu sehr schönen Kristallen erstarrte: 3,3 g vom Smp. 192–197°. Aus Dioxan Kristalle vom Smp. 191–194° (2,2 g). Die Verbindung wird in saurer Lösung rasch hydrolysiert. Zur Analyse wurde bei 0,1–0,5 Torr getrocknet. Es handelt sich um ein Monohydrat.

$C_{18}H_{24}ON_3P$ (329,3) Ber. P 9,42% Äq.-Gew. 329,3
 $C_{18}H_{24}ON_3P$, 1 H_2O (347,3) Ber. , 8,92% , 347,4 Gef. P 9,07% Äq.-Gew. 347,2

Methojodid von XVIIIa: Smp. 205° (aus Methanol-Aceton).

$C_{19}H_{27}N_3OP$ (471,4) Ber. J= 26,9% Gef. J= 26,4%

Phenophosphazinsäure- γ -dimethylaminopropylamid (XVIIIb): Analog XVIIIa aus Phenophosphazinsäurechlorid und γ -Dimethylaminopropylamin dargestellt. Aus Dioxan Kristalle vom Smp. 185–186°, die zufolge der Analysen 1 H_2O enthalten:

$C_{17}H_{22}ON_3P$, H_2O (333,3) Ber. P 9,3% Äq.-Gew. 333,3 Gef. P 9,2% Äq.-Gew. 337,5

Thiophenophosphazinsäurechlorid (XIII): Die Suspension von 2,47 g Thiophenophosphazinsäure (X) in 25 ml $POCl_3$ wird mit 2,08 g PCl_5 versetzt und auf dem Dampfbad 5 Min. erwärmt, wobei HCl entwickelt wird. Nach längerem Stehen bei –5 bis 0° scheidet die klare, schwach gelbliche Lösung das kristalline, gelbliche Thiophenophosphazinsäurechlorid ab, Smp. 229,5–237,5°. Aus der Mutterlauge ist durch Einegen noch eine weitere Menge vom Smp. 219–228° erhältlich.

$C_{12}H_9NCIPS$ (265,7) Ber. Cl 13,4 P 11,7% Gef. Cl 13,6 P 12,2%

Thiophenophosphazinsäure-methylester (10-Thiono-10-methoxy-5,10-dihydro-phenophosphazin; XI): 2 g Säurechlorid XIII werden mit 2 g $NaOCH_3$ in 20 ml abs. Methanol einige Min. gekocht, dann wird abgekühlt, mit Eis und Wasser verrührt und das ungelöste Pulver (1 g vom Smp. 182°) aus Eisessig umkristallisiert. Nadeln vom Smp. 184–185,5°.

$C_{13}H_{12}ONPS$ Ber. C 59,75 H 4,64 N 5,36 P 11,87%
(261,2) Gef. , 59,20 , 4,8 , 5,43 , 11,57%

Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen; BEILSTEIN-Probe auf Halogen negativ. Durch 3-stündiges Kochen von 2 g dieses Esters mit 10-proz. alkoholisch-wässriger KOH erhält man 1 g Thiophenophosphazinsäure vom Smp. 213° zurück.

Phenophosphazinsäure-butylester (IX): Zur Lösung von 5 g Na in 100 ml trockenem n-Butanol fügt man unter Rühren 20 g Phenophosphazinsäurechlorid (VII) zu, wobei die Temperatur auf 62° ansteigt. Man erhitzt noch 5 Min. auf 95° und destilliert dann im Wasserstrahlvakuum das Butanol so vollständig als möglich ab (Badtemperatur 100–110°). Zum Rückstand setzt man Wasser und Äther, trennt nach Durchschütteln die organische Phase ab, trocknet und engt ein, wobei der gebildete Butylester als Pulver ausfällt. Man erhält nach Abnutschen und nochmaligem Einengen insgesamt 18,8 g vom Smp. 136–140°. Zur Analyse wird aus wenig Essigester umkristallisiert. Smp. 139,5–141°. (Aus 18,8 g Rohprodukt erhält man 15,1 g reines Produkt.)

$C_{16}H_{18}O_2NP$ (287,3) Ber. C 66,82 H 6,33 P 10,8% Gef. C 66,75 H 6,47 P 10,4%

Die P- und Cl-Analysen sowie die IR.-Spektren wurden in unserem analytischen Laboratorium (Leitung Dr. E. HÄBERLI) ausgeführt bzw. aufgenommen, den grösseren Teil der C, H, N-Analysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER).

ZUSAMMENFASSUNG

Eine verbesserte Darstellung, sowie eine Anzahl von Umsetzungen des 10-Hydroxy-5,10-dihydro-phenophosphazins (II, 5-Aza-10-phospha-5,10-dihydro-anthracens) werden beschrieben; für die erhaltenen Reaktionsprodukte werden Strukturen vorgeschlagen, die meist durch deren IR.-Spektren gestützt werden.

Aus der Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG, Zofingen

223. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXIII¹⁾.

Sur la préparation des acides carboxy-alcoylphosphoriques

par Emile Cherbuliez, E. A. Denzler, F. Hunkeler et J. Rabinowitz

(9 IX 60)

Nous avons déjà mentionné dans un précédent mémoire²⁾ que la phosphorylation des hydroxy-acides, quel que soit l'agent phosphorylant, ne peut se faire convenablement que lorsqu'on remplace le groupement $-\text{COOH}$ par un groupement non ionisé tel que $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$ ou $-\text{CN}$; autrement, c'est la condensation inter- ou intramoléculaire entre les groupements $-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$ (formation resp. d'esters et de lactones) qui est favorisée. Le produit de phosphorylation obtenu à partir des dérivés mentionnés est soumis à une hydrolyse sélective qui transforme le groupement $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$ ou $-\text{CN}$ en groupe $-\text{COOH}$ sans altérer - ou en n'altérant que très peu - la fonction ester phosphorique. On obtient alors les acides carboxy-alcoylphosphoriques avec des rendements acceptables.

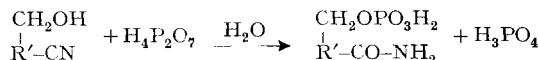
Mais la réaction entre hydroxy-esters (ou céto-esters) et hydroxy-nitriles avec les agents phosphorylants se complique souvent du fait que ces agents peuvent aussi réagir avec les fonctions $-\text{COOR}$ et $-\text{CN}$.

La réaction de l'acide polyphosphorique ou phosphorique avec une fonction ester, qui est une phosphorolyse³⁾ de cette fonction selon :



gêne la phosphorylation, puisque l'acide hydroxy-carboxylique mis en liberté ne se laisse pas phosphoryler (en dehors du fait que le dérivé phosphorique $\text{H}_3\text{RP}_2\text{O}_7$ ou H_2RPO_4 est difficilement séparable de l'hydroxy-ester phosphorylé et peut quelquefois se trouver même en quantité prédominante dans les produits isolés).

Quant à l'action de l'acide polyphosphorique sur le groupe $-\text{CN}$, elle constitue une hydratation⁴⁾ qui ne présente aucun inconvénient ni pour la phosphorylation (on obtient alors les acides carbamido-alcoylphosphoriques), ni pour l'hydrolyse subséquente du produit obtenu en acide carboxy-alcoylphosphorique.



¹⁾ XXII: Helv. 43, 1158 (1960).

²⁾ E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, Helv. 39, 1461 (1956).

³⁾ E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, Helv. 43, 458 (1960).

⁴⁾ E. CHERBULIEZ, G. CORDAHI & J. RABINOWITZ, Helv. 43, 864 (1960).