

KLAUS-BERND BÖRNER *), CLAUStÖLZER **)
und ARTHUR SIMON †

Fluorphosphorverbindungen, IX¹⁾

Die katalytische Hydrierung
von Fluorophosphorsäure-phenylestern

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 5. Dezember 1962)

Die Phenylester von Monofluoro-monophosphorsäure, $P(O)(OC_6H_5)_2F$, und *symm.* Difluoro-diphosphorsäure, $(C_6H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(OC_6H_5)(F)$, lassen sich katalytisch hydrieren, wobei die den Estern zugrundeliegenden freien Säuren entstehen. Diese werden u. a. durch Darstellung ihrer Salze identifiziert. — Die Synthese der Phenylester und der als Ausgangsprodukte erforderlichen Ester vom Typ $P(O)(OAr)(F)Cl$ wird beschrieben.

In unserer IV. Mitteil.²⁾ berichteten wir über die Darstellung eines Gemisches von Fluorophosphorsäuren, das u. a. die *symm.* Difluoro-diphosphorsäure enthielt. Da diese Säure eine der Grundverbindungen der in dieser Reihe beschriebenen Fluorodiphosphorsäurederivate ist, versuchten wir, sie auf andere Weise in größerer Reinheit zu gewinnen. Als erfolgversprechender Weg bot sich die katalysierte Hydrogenolyse des Phenyl- oder Benzylesters der Säure an. Die katalytische Hydrierung derartiger Ester wurde in vielen Fällen mit Erfolg zur Darstellung von halogenfreien (substituierten) Phosphorsäuren u. a. 3-6), von Amido- und Hydrazidophosphorsäure^{7a)} sowie auch zur Synthese von Mono- und Dichloro-monophosphorsäure^{7b)} angewendet. Fluorophosphorsäureester wurden dieser Reaktion bisher noch nicht unterworfen. — Für unsere Untersuchungen benutzten wir die Diphenylester von Monofluoro-monophosphorsäure und von *symm.* Difluoro-diphosphorsäure.

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN

Der Diphenylester der Monofluoro-monophosphorsäure $P(O)(OC_6H_5)_2F$ (I) fiel als Nebenprodukt bei der Darstellung der Verbindung $P(O)(OC_6H_5)(F)Cl$ (II) an.

*) Neue Anschrift: Institut für Leichtbau und ökonomische Verwendung von Werkstoffen, Dresden.

**) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, 56 Wuppertal-Elberfeld.

1) VIII. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON †, Chem. Ber. **96**, 902 [1963].

2) C. STÖLZER und A. SIMON †, Chem. Ber. **96**, 288 [1963].

3) E. BAER und M. KATES, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1394 [1948].

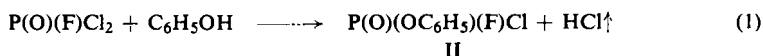
4) L. ZERVAS und I. DILARIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5354 [1955].

5) J. G. MOFFAT und H. G. KHORANA, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3741 [1957].

6) V. M. CLARK, G. W. KIRBY und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3039.

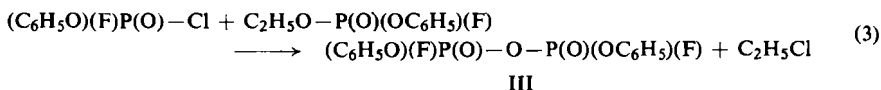
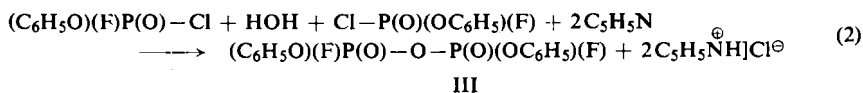
7) a) M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, Chem. Ber. **90**, 2075 [1957]; b) J. SAMBETH und M. BECKE-GOEHRING, Angew. Chem. **70**, 594 [1958].

Nach Reinigung durch Vakuumdestillation war der Ester ein farbloses, unangenehm riechendes Öl, löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Die analytischen Befunde entsprachen den theoretischen Werten. — Der Ester II, als Ausgangsprodukt zur Synthese des Diphenylesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure (III) erforderlich, wurde analog den Angaben in unserer I. Mitteil.⁸⁾ erhalten, jedoch mußte gegenüber der Darstellung entsprechender aliphatischer Ester höhere Temperatur angewendet werden.



Auch dann wurden zunächst trotz sehr langen Siedens unter Rückfluß nur mäßige Ausbeuten an II erzielt. Außerdem bildete sich stets der Ester I in etwa gleicher Menge als Beiprodukt. Erst ein Zusatz von geglühtem und gepulvertem KCl als Katalysator⁹⁾ lieferte — zudem in wesentlich kürzerer Zeit — gute Ausbeuten des gewünschten Esters II. Die Bildung von I wurde unterdrückt. In gleicher Weise konnte der β -Naphthylester dargestellt werden. — Die Ester ließen sich durch Vakuumdestillation leicht rein erhalten. Es waren farblose, stark lichtbrechende Öle, die sich in organischen Solventien leicht lösten, in Wasser aber äußerst leicht zersetzten. Der Ester II roch unangenehm nach Benzolsulfochlorid, der Naphthylester roch aromatisch. Die analytischen Werte entsprachen den Berechnungen. Der Ester II wurde außerdem mit Äthanol und Pyridin (als HCl-Acceptor) in den gemischten Phenyl-äthylester $\text{P(O)(OC}_6\text{H}_5\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)F}$, ein aromatisch riechendes, farbloses Öl, übergeführt.

Verbindung II wurde nach zwei bereits an analogen aliphatischen Estern erprobten Verfahren¹⁰⁾ zum entsprechenden Diphosphorsäurederivat III kondensiert:



Das Verfahren nach Gl. (2) lieferte ein Produkt, das sich auf Grund seines Gehaltes an sauren Stoffen bei der Destillation weitgehend zersetzte. Hingegen ergab die Reaktion nach Gl. (3) — zunächst in nur geringer Ausbeute — destillierbaren Ester III. Wiederum durch Zusatz von etwas geglühtem und gepulvertem KCl als Katalysator¹¹⁾ konnte schließlich auch die Ausbeute auf etwa 70% gesteigert und die Reaktionszeit wesentlich verkürzt werden. — Verbindung III war ein farbloses, stark lichtbrechendes und etwas lichtempfindliches Öl, löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. In nucleophilen Agenzien wie Wasser, Alkoholen und prim. und sek. Aminen zersetzte sich der Ester jedoch unter Spaltung der P—O—P-Brücke.

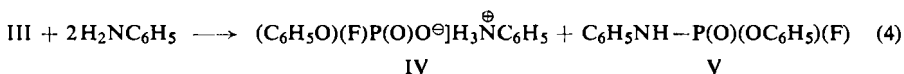
⁸⁾ C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 1323 [1960].

⁹⁾ W. W. KATYSCHKINA und M. JA. KRAFT, Shurn. Obschtsch. Khim. 26, 3060 [1956]; C. A. 51, 8028^a [1957].

¹⁰⁾ C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 2578 [1960].

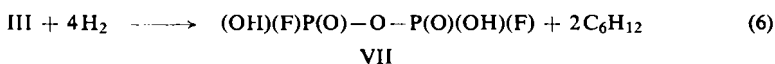
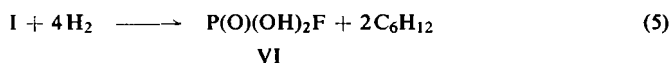
¹¹⁾ M. BAUDLER und W. GIESE benutzten zum gleichen Zweck ZnCl_2 , Z. anorg. allg. Chem. 290, 258 [1957].

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen entsprachen der angenommenen Formel. Eine mit Anilin ausgeführte Aminolyse lieferte nahezu quantitative Ausbeuten der beiden zu erwartenden Spaltprodukte IV und V:



Versuche zur Darstellung eines Dibenzylesters der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure verliefen unbefriedigend. Zwar ließ sich ein dem Ester II analoges Benzyllderivat herstellen, dessen Analyse annähernd den geforderten Werten entsprach und das mit Cyclohexylamin ins entsprechende Amid übergeführt werden konnte. Es war ein hellgelbes, durchdringend riechendes und bis 0° beständiges Öl. Die Kondensation zum Diphosphorsäureester nach Verfahren (2) verlief aber trotz Variation der Versuchsbedingungen und des tert. Amins nicht komplikationslos. Dies dürfte auf die starke benzylierende Wirkung des Esters zurückzuführen sein, die zu Nebenreaktionen Anlaß gibt.

KATALYTISCHE HYDRIERUNG DER PHENYLESTER I UND III



Bei der Hydrierung der Ester I und III mit Platinkatalysator nach ADAMS¹²⁾ hielten wir uns im wesentlichen an die Angaben von SAMBETH und BECKE-GOEHRING^{7b)}. Während jedoch der Ester I, wie l. c.^{7b)} beschrieben, in wasserfreiem, gereinigtem Tetrahydrofuran umgesetzt werden konnte, mußte für den Ester III absol. Äther als Lösungsmittel verwendet werden. Tetrahydrofuran zersetzte sich zum Teil und hinterließ beim Eindunsten eine braune, mit Festanteilen verunreinigte Säure. — Die Hydrierung konnte leicht durch die Wasserstoffaufnahme, die nahezu theoretische Werte erreichte, verfolgt werden. — Monofluoro-monophosphorsäure wurde nicht isoliert, die Hydrierlösungen wurden unmittelbar umgesetzt (s. u.). — Die *symm.* Difluoro-diphosphorsäure war nach dem Abdunsten des Äthers ein fast farbloses, viskoses und sehr hygroskopisches Öl. Spuren Wasser wirkten sofort hydrolysierend. Die Säure hielt hartnäckig etwa 0.5 Mol Äther pro Mol Säure fest, wie aus der etwas zu hohen Ausbeute, aus den Analysen und dem IR-Spektrum und weiterhin aus der direkten Beobachtung beim alkalisch-wäßrigen Aufschluß hervorging.

Zur Charakterisierung wurden die Säuren in Tetrahydrofuran- oder Ätherlösung mit berechneten Mengen Cyclohexylamin und Natriumäthylat bzw. Kaliumäthylat umgesetzt. Die anfallenden Cyclohexylammonium-, Natrium- und Kaliumsalze wurden — ebenso wie die freien Säuren — u. a. papierchromatographisch²⁾ geprüft. Die *symm.* Difluoro-diphosphorsäure und ihre Salze zeigten hierbei, soweit letztere vorher nicht umkristallisiert waren, stets einen Gehalt an Monofluoro-monophosphat. Dieses könnte durch Hydrolyse entstanden sein. Da sich in der Säure nach mehrtägigem

¹²⁾ S. L. GATTERMANN und H. WIELAND, „Die Praxis des organischen Chemikers“, 35. Aufl., S. 330, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1953.

Stehenlassen chromatographisch jedoch auch Difluoro-*monophosphat* nachweisen ließ, muß auch die Möglichkeit einer Reorganisation¹³⁾ als Quelle der Monophosphorsäurederivate offengelassen werden. — Die Infrarotspektren der Alkalisalze waren mit den Spektren der auf anderem Wege²⁾ dargestellten Verbindungen identisch.

Bemerkenswert ist noch, daß der als Lösungsmittel verwendete Äther bei Anwesenheit von *symm.* Difluoro-diphosphorsäure und Platinkatalysator sowie Sauerstoff zu etwa 4% zu Essigsäure oxydiert wird. Mit Monofluoro-monophosphorsäure tritt dieser Effekt erst nach sehr langer Zeit nur schwach, mit Schwefelsäure und Phosphorsäure gar nicht ein.

Für die Anfertigung der C,H- und N-Bestimmungen danken wir Herrn Dr. GUTBIER vom Mikrochemischen Labor der Technischen Hochschule Dresden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden entsprechend den Angaben in unserer I.⁸⁾ und II.¹⁰⁾ Mitteil. ausgeführt. L. c.⁸⁾ finden sich auch die Angaben über die Herstellung des Ausgangshalogenids POFCl_2 .

Darstellung von P(O)(OC₆H₅)₂F (I) und P(O)(OC₆H₅)(F)Cl (II)

Versuch a): 94,1 g frisch dest. *Phenol* werden in 205,0 g POFCl_2 (50% Überschuß) eingetragen. Die Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die HCl-Entwicklung ab etwa 70° einsetzt. Nach 20 bis 25 Stdn. hört die Gasabgabe auf. Nach dem Abkühlen wird das braune Rohprodukt durch Einleiten trockenen Stickstoffs von restlichem Chlorwasserstoff weitgehend befreit. Man destilliert das überschüssige POFCl_2 ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Es werden zwei Fraktionen gewonnen und für sich durch Redestillation gereinigt. — Isolierte Produkte:

$\text{P(O)(OC}_6\text{H}_5)_2\text{F (I)}$ ^{14,15)}: Sdp._{0,3} 118—120°, n_D^{20} 1.5203, d_{20}^{20} 1.2722, Ausb. 85,0 g (50,3% d. Th., bez. auf den berechneten Verbrauch von POFCl_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FO}_3\text{P}$ (252,2) Ber. F 7,53 P 12,28 Gef. F 7,4, 7,6 P 12,10, 12,18

$\text{P(O)(OC}_6\text{H}_5)(\text{F)Cl (II)}$: Sdp.₁₀ 81—82°, Sdp.₇₆₀ 205°, n_D^{20} 1.4793, d_{20}^{20} 1.3756. Ausb. 63,4 g (43,7% d. Th., bez. auf den berechneten Verbrauch von POFCl_2).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClFO}_2\text{P}$ (194,5) Ber. Cl 18,23 F 9,77 P 15,92
Gef. Cl 18,18, 18,24 F 9,6, 9,8 P 16,02, 16,06

Versuch b): Die Ausführung erfolgt wie unter a) beschrieben, nur setzt man etwas geglühtes und gepulvertes KCl zu. In nur 4,5 Stdn. wird so aus 52,0 g *Phenol*, 100,0 g POFCl_2 (30% Überschuß) und 0,5 g KCl vollständige Umsetzung erzielt. Die HCl-Abgabe setzt bereits bei 65° ein; das Rohprodukt ist farblos und klar. Bei der Fraktionierung wird nur der *Ester II* gefunden. Ausb. 92,0 g (85,6% d. Th., bez. auf den berechneten Verbrauch von POFCl_2).

Darstellung von P(O)(OC₁₀H₇)(F)Cl: Aus 14,4 g β -*Naphthol* und 20,5 g POFCl_2 (50% Überschuß) mit 0,15 g KCl, wie oben unter Versuch b) beschrieben. Reaktionsdauer 5 Stdn. Das braune Rohprodukt ergibt nach dem Fraktionieren 20,5 g des gewünschten Esters (83,5% d. Th.). Sdp.₁₂ 161°, n_D^{20} 1.5652, d_{20}^{20} 1.3701.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClFO}_2\text{P}$ (244,6) Ber. Cl 14,50 F 7,77 P 12,66
Gef. Cl 14,50, 14,55 F 7,5, 7,5 P 12,61, 12,66

¹³⁾ D. P. AMES, S. OHASHI, C. F. CALLIS und J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6350 [1959].

¹⁴⁾ G. SCHRADER, Beiheft 62 zur Angew. Chem. **63** [1951], 2. Aufl., 1952, S. 20f.

¹⁵⁾ N. B. CHAPMAN und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1014.

Darstellung von $P(O)(OC_6H_5)(OC_2H_5)F^{14}$: 19.4 g *II* werden in einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Feuchtigkeitssicherung versehenen Dreihalskolben mit 100 ccm absol. Äther verdünnt. Man tropft unter Kühlung auf 0° ein Gemisch aus 4.6 g absol. Äthanol, 7.9 g wasserfreiem Pyridin und 50 ccm wasserfreiem Äther unter starkem Rühren ein. Nach Ende der Pyridin-hydrochlorid-Abscheidung rührt man noch 30 Min. bei Raumtemperatur, frittet vom ausgeschiedenen Salz ab, wäscht mit absol. Äther nach und destilliert das Lösungsmittel — zuletzt i. Vak. — ab. Das Rohprodukt wird i. Hochvak. fraktioniert. Eine leichte Symmetrifizierung ist hierbei nicht zu vermeiden, wie die Prüfung des Vor- und Nachlaufes zeigte. Ausb. 18.0 g (88.2% d. Th.). Sdp._{0.05} 64–65°, n_D^{20} 1.4640, d_{20}^{20} 1.2247.

$C_8H_{10}FO_3P$ (204.2) Ber. F 9.31 P 15.18 Gef. F 8.9, 9.1 P 15.02, 15.10

Darstellung von $(C_6H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(OC_6H_5)(F)$ (III)

Versuch a): Aus 38.9 g *II*, gelöst in 250 ccm absol. Äther, und einem Gemisch aus 1.8 g Wasser, 15.9 g wasserfreiem Pyridin und 100 ccm absol. Äther bei 0°, wie für die analogen aliphatischen Ester beschrieben¹⁰). Nach der Hochvakuumdestillation des Rohproduktes werden nur 11.0 g (33.0% d. Th.) des wenig reinen Esters *III* isoliert. Während der Destillation tritt partielle Zersetzung ein. Sdp.₁ 155–157°, n_D^{20} 1.4915.

Gef. F 10.2, 10.5 P 18.20, 18.26 (Ber. Werte s. u.)

Versuch b): In einem mit KPG-Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und daran angeschlossener Kühlfalle (Trockeneis/Alkohol) samt Feuchtigkeitssicherung versehenen Dreihalskolben wird ein Gemisch aus 15.5 g *II*, 20.5 g $P(O)(OC_6H_5)(OC_2H_5)F$ und 0.2 g geglühtem und gepulvertem *KCl* unter Rühren im Ölbad erhitzt. Bei 140° beginnt die Äthylchloridentwicklung, bei 145–150° perlt ein regelmäßiger Gasstrom aus dem Reaktionsgemisch. Nach 3 Stdn. klingt die Reaktion ab. Man steigert die Temperatur im Verlaufe einer Stde. auf 170° und läßt dann abkühlen. Das gelbbraune Rohprodukt wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit über Glaswolle filtriert und i. Hochvak. destilliert. Ausb. 22.7 g (68.0% d. Th.), Sdp._{0.05} 140–144°, n_D^{20} 1.4928, d_{20}^{20} 1.3881.

$C_{12}H_{10}F_2O_5P_2$ (334.2) Ber. C 43.12 H 3.02 F 11.37 P 18.54
Gef. C 43.46, 43.75 H 3.19, 3.38 F 11.2, 11.3 P 18.55, 18.66
Mol.-Gew. 329, 333 (in Dioxan)

Falleninhalt: Äthylchlorid, Sdp.₇₆₀ 12–13°, mit grünesäumter Flamme brennbar. Ausb. 5.6 g (85.4% d. Th.).

Unterläßt man den Zusatz von *KCl* als Katalysator, so wird bei 150–160° in 10 Stdn. ein Umsatz von nur 20–30% erzielt.

Umsetzung des Esters III mit Anilin: 3.4 g *III* werden in 75 ccm absol. Äther gelöst. Man tropft unter Rühren eine Lösung von 1.9 g frisch dest. Anilin in 25 ccm absol. Äther zu. Es tritt leichte Erwärmung auf. Im Verlaufe einiger Stdn. scheidet sich ein nadelförmiges Kristallinat ab. Man filtriert es und wäscht es mit absol. Äther. Nach dem Trocknen wird es aus wenig Äthanol unter Zusatz von Äther in der Kälte umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (100.0% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 106°: $P(O)(OC_6H_5)(F)O^{\ominus}H_3\overset{\oplus}{N}C_6H_5$ (IV).

$C_{12}H_{13}FNO_3P$ (269.2) Ber. F 7.05 N 5.20 P 11.51
Gef. F 7.0, 7.1 N 5.13, 5.25 P 11.49, 11.74

Das Ätherfiltrat wird i. Vak. eingedunstet. Es hinterbleiben gelbbraune Kristallkrusten. Diese werden aus mäßig warmem wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (88.0% d. Th.). Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 80.5°: $P(O)(OC_6H_5)(F)(NHC_6H_5)$ (V).

$C_{12}H_{11}FNO_2P$ (251.2) Ber. F 7.56 N 5.58 P 12.33
Gef. F 7.4, 7.5 N 5.78, 5.98 P 12.28, 12.31

Zum Vergleich wurde das Anilid auf anderem Wege durch Umsetzung von II mit Anilin im Molverhältnis 1 : 2 gewonnen: Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 80–81°. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Darstellung von P(O)(OCH₂·C₆H₅)(F)Cl: In einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter und P₄O₁₀-Trockenrohr versehenen Dreihalskolben werden 14.0 g POFC₂ (2% Überschuß) in 150 ccm absol. Äther gelöst. Man kühlt auf –35° und tropft im Verlaufe von 2 Stdn. eine Mischung aus 10.8 g Benzylalkohol, 10.7 g Lutidin (oder 14.3 g Chinaldin) und 50 ccm absol. Äther ein. Nach Reaktionsende wird der farblose, flockige Niederschlag von Lutidin- (bzw. Chinaldin-)hydrochlorid mittels G2-Fritte abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Vom Filtrat trennt man den Äther i. Vak. mit Kapillare, zuletzt i. Ölpumpenvak. ab. Bei allen Operationen ist für wirksamen Feuchtigkeitsausschluß Sorge zu tragen. Die Temperatur darf – auch bei der Aufbewahrung des Endproduktes – 0° nicht übersteigen, da sich die Verbindung dann zersetzt. Eine Reinigung durch Destillation ist aus diesem Grunde nicht möglich. Ausb. 20.8 g (100.0% d. Th.).

C ₇ H ₇ ClFO ₂ P (208.6)	Ber. Cl 17.0	F 9.11	P 14.85
	Gef. Cl 16.04, 16.20	F 8.9, 9.0	P 14.23, 14.34
	Atomverhältnis Cl : F : P 0.98 : 1.01 : 1.00		

Isolierte Salze: 14.0 g Lutidin-hydrochlorid (97.7% d. Th.) als farblose Nadeln vom Schmp. 230° (aus Äthanol) bzw. 17.2 g Chinaldin-hydrochlorid (96.0% d. Th.) als fast farblose Nadeln vom Schmp. 224–226° (aus Äthanol/Äther).

Charakterisierung des Chlorfluorophosphorsäure-benzylesters als Cyclohexylamid: 2.1 g P(O)(OCH₂·C₆H₅)(F)Cl werden in 25 ccm gekühltem absol. Äther gelöst. Bei 0° tropft man unter Rühren eine Mischung aus 2.0 g Cyclohexylamin und 10 ccm absol. Äther zu. Das ausgefallene Cyclohexylamin-hydrochlorid wird abgefrittet und mit absol. Äther gewaschen. Nach dem Eindunsten des Filtrates i. Vak. erhält man das Cyclohexylamid als gelbliches, viskoses Öl, das erst nach längerer Zeit erstarrt. Es kann mit Wasser aus äthanol. Lösung umgefällt werden, scheidet sich aber hierbei zunächst wiederum als Öl ab. Ausb. 2.4 g (87.6% d. Th.) einer gelblichen Kristallmasse vom Schmp. 105–106° (zweimal mit sehr wenig Methanol digeriert und im Exsikkator getrocknet).

C ₁₃ H ₁₉ FNO ₂ P (271.3)				
Ber. C 57.56	H 7.06	F 7.00	N 5.16	P 11.42
Gef. C 57.47, 57.51	H 6.99, 7.03	F 6.7, 6.9	N 4.92, 5.11	P 11.25, 11.32

Cyclohexylamin-hydrochlorid: 1.35 g (100.0% d. Th.) farblosler Blättchen vom Schmp. 206–207° (aus Methanol/Äther).

Darstellung von P(O)(OH)₂F (VI) durch katalytische Hydrierung des Diphenylesters I: 0.45 g PtO₂·2H₂O nach ADAMS¹²⁾ werden in 50 ccm wasserfreiem, gereinigtem Tetrahydrofuran vorhydriert, wobei fein verteiltes, schwarzes Platin entsteht. Das feuchte Tetrahydrofuran wird dekantiert, der Katalysator zweimal mit frischem Lösungsmittel ausgewaschen und i. Hochvak. von gegebenenfalls noch anhaftenden Wasserresten befreit. Nach weiterem Zugabe von etwas wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man eine Lösung von 3.0 g I in 100 ccm des gleichen Lösungsmittels zu. Nach Verdrängen der Luft in der Apparatur durch Wasserstoff hydriert man bei Raumtemperatur unter mechanischem Schütteln. Im Verlauf von 10 Stdn. werden 2300 ccm H₂ aufgenommen, davon 2100 ccm innerhalb von 5 Stdn. Die berechnete Menge unter den Versuchsbedingungen beträgt 2365 ccm. Es wurde somit ein Umsatz von 97.3% erzielt. — Die klare Tetrahydrofuranlösung wird vom Katalysator dekantiert und für weitere Reaktionen verwendet.

Darstellung von (HO)(F)P(O)—O—P(O)(F)(OH) (VII) durch katalytische Hydrierung des Diphenylesters III: Man verfährt wie beim vorstehenden Versuch beschrieben, benutzt jedoch absol. Äther als Lösungsmittel. In 15—18 Stdn. wird (bei Raumtemperatur) quantitative Hydrierung erzielt (3.0 g III verbrauchten 1740 ccm H₂ gegenüber 1750 ccm laut Berechnung, d. s. 99.4% Umsatz). Die Ätherlösung wird i. Vak., zuletzt i. Hochvak. unter Feuchtigkeitsausschluß eingedunstet. Man gewinnt 2.0 g Säure als kaum gelbliches Öl (123.0% d. Th.). Die Mehrausbeute ist auf festgehaltenen Äther zurückzuführen (s. allgem. Teil). — Durch Zusatz von CCl₄ zur Ätherlösung kann die Säure ebenfalls z. T. abgeschieden werden.

H₂F₂O₅P₂ (182.0) bzw. H₂F₂O₅P₂·¹/₂ (C₂H₅)₂O (219.0)

Für reine Säure: Ber. F 20.88 P 34.04

Für ätherhaltige Säure: Ber. F 17.35 P 28.28

Gef. F 16.8, 16.8 P 27.07, 27.12

Atomverhältnis F : P = 1.01 : 1

Papierchromatographie²⁾: P₂O₅F₂^{2⊖}, wenig PO₃F^{2⊖}, nach einigen Tagen auch Spuren PO₂F₂^{1⊖} und PO₄^{3⊖}.

Schüttelt man ein Gemisch aus 10 ccm absol. Äther, 0.025 g der Säure VII und sehr wenig Pt-Katalysator 15 Stdn. mit Luft, so erhält man eine saure Lösung, aus der durch Eindunsten 0.5 g *Essigsäure* (4.2% d. Th.) isoliert werden. Diese wird durch Ester- und Kakodylprobe sowie als Acetanilid charakterisiert: 0.5 g farblose Blättchen (40.0% d. Th.) vom Schmp. 114° (aus heißem Wasser).

Umsetzung der Säuren VI und VII mit Cyclohexylamin: 85 ccm einer Tetrahydrofuranlösung, die 1.0 g VI enthalten, werden mit dem doppelten Volumen absol. Äthers verdünnt. Man setzt eine Lösung von 1.98 g *Cyclohexylamin* in 50 ccm absol. Äther zu, filtriert das ausgeschiedene Salz (2.9 g) ab und kristallisiert es aus siedendem absol. Äthanol um. Ausb. 2.7 g (90.0% d. Th.), Schmp. 236—240° (Zers.), farblose Blättchen.

C₁₂H₂₈FN₂O₃P (298.4) Ber. F 6.37 N 9.39 P 10.38

Gef. F 6.6, 6.7 N 9.50, 9.65 P 10.27, 10.32

Papierchromatographie²⁾: PO₃F^{2⊖}, Spur PO₄^{3⊖} (durch Hydrolyse).

56 ccm einer Ätherlösung, enthaltend 0.91 g VII, werden mit 0.99 g *Cyclohexylamin* umgesetzt, wie für die Säure VI beschrieben. Man erhält 1.8 g Rohsalz, die sich mit einigen Verlusten aus Äthanol/Äther umkristallisieren lassen²⁾. Ausb. 1.4 g (73.7% d. Th.). Schmp. 181—183°, farbloses Kristallpulver.

C₁₂H₂₈F₂N₂O₅P₂ (380.3) Ber. F 9.99 N 7.37 P 16.29

Gef. F 9.7, 10.0 N 7.38, 7.52 P 15.92, 16.06

Papierchromatographie²⁾: P₂O₅F₂^{2⊖}, wenig PO₃F^{2⊖}.

Umsetzung der Säuren VI und VII mit Natrium- bzw. Kaliumäthylat: Die Säuren werden mit Äthanollösungen der Alkalimetalläthylate umgesetzt, wie für die Reaktionen mit Cyclohexylamin beschrieben. Im Falle der Säure VII geht man jedoch auch von einer äthanol. Säurelösung aus. Die Umsetzungen verlaufen quantitativ. Die Salze fallen als farblose Kristallite an, die papierchromatographisch geprüft werden²⁾. Die Salze der Säure VII enthalten Anteile von PO₃F^{2⊖}, wie hierbei nachgewiesen wurde.