

ROBERT KLEMENT und ALFRED WILD

Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Phosphorsäureester

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Februar 1963)

Alkyl- und Arylester von Mono- und Diphosphorsäure, sowie von Amidophosphorsäure, Thiophosphorsäure und phosphoriger Säure ergeben bei der Ammonolyse in flüssigem Ammoniak Produkte, die teils durch Spaltung einer C—OP-, teils durch die einer O—P-Bindung zustande kommen.

Während die Hydrolyse von Phosphorsäureestern ausführlich untersucht worden ist, weiß man über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf solche Ester bisher nichts.

Es sind nur einige Versuche über die Verwendung von Ammoniak in organischen Lösungsmitteln bekannt. So hat P. PISTSCHIMUKA¹⁾ Trialkylester der Monothiophosphorsäure mit einer Lösung von trockenem Ammoniak in Äthanol im Einschlußrohr umgesetzt, doch bedürfen die Ergebnisse dieses Autors der Korrektur. Das als Endprodukt beschriebene Diäthylphosphorsäureamid, inzwischen von mehreren Bearbeitern²⁾ und auch im Verlaufe dieser Arbeit dargestellt, hat sich als Verbindung mit ganz anderen Eigenschaften erwiesen. R. RÄTZ und E. THILO³⁾ haben Triphosphorsäure-pentaäthylester, $(\text{RO})_5\text{P}_3\text{O}_5$, durch Einwirkung von Ammoniak, das in Chloroform gelöst war, in Ammoniumäthylamidophosphat $\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{OR})(\text{NH}_2)$, Ammoniumdiäthylphosphat $\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{OR})_2$ und Diäthylphosphorsäureamid $\text{OP}(\text{OR})_2(\text{NH}_2)$ spalten können. Nur K. STOSIUS und E. PHILIPPI⁴⁾ haben *flüssiges* Ammoniak auf Zimtsäure-äthylester einwirken lassen und bei Raumtemperatur nach 4 Monaten Zimtsäureamid und Äthanol erhalten. „Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die ammonolytischen Reaktionen von großem Interesse namentlich für die präparative Chemie sind“ (G. JANDER⁵⁾), aber sie sind dennoch ohne Beachtung geblieben.

Ausgehend vom Befund der Spaltung der P—O—P-Ketten in Polyphosphorylchlorid $(\text{O}_2\text{PCl})_n$ durch flüssiges Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur unter Bildung von Diamidophosphat⁶⁾, haben wir uns die Aufgabe gestellt, das Verhalten von Estern verschiedener Phosphorsäuren bei Einwirkung von *flüssigem* Ammoniak zu untersuchen⁷⁾.

1) J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 [1911].

2) F. R. ATHERTON, H. T. OPENSHAW und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1945**, 660; B. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD und J. G. E. WILDING, J. chem. Soc. [London] **1948**, 699.

3) Z. anorg. allg. Chem. **272**, 333 [1953].

4) Mh. Chem. **45**, 569 [1924].

5) Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 62.

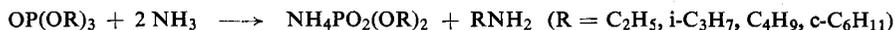
6) R. KLEMENT und A. JAKOB, Naturwissenschaften **47**, 14 [1960].

7) A. WILD, Dissertat. Univ. München 1963.

I. ESTER DER MONOPHOSPHORSÄURE

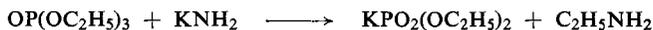
a) *Alkylester*

Trialkyl- und -cycloalkylester der Monophosphorsäure sind gegenüber flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr recht stabil. So enthält Triäthylphosphat nach 12stdg. Reaktion bei Raumtemperatur noch kein papierchromatographisch nachweisbares Umsetzungsprodukt. Eine merkliche Reaktion ist erst nach Tagen festzustellen, und nach 4 Wochen liegen etwa 20% des Esters als Ammoniumdiäthylphosphat vor⁸⁾. Ähnlich verhalten sich auch Tri-isopropyl- und Tributylphosphat. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 60–70°, so verläuft die Umsetzung rascher. Dabei entstehen die Ammoniumsalze der entsprechenden Dialkylphosphorsäuren und das entsprechende Alkylamin nach der Gleichung:



Die unter Substitution einer Alkylgruppe durch Hydroxyl entstehende Dialkylphosphorsäure reagiert mit überschüssigem Ammoniak zum Ammoniumsalz. Die Dialkylphosphate sind gegen Ammoniak stabil und fallen als Endprodukte der Ammonolyse an. Eine weitergehende Abspaltung von Alkylgruppen ist unter den angewendeten Bedingungen nicht beobachtet worden. Demnach verhalten sich Trialkylester der Monophosphorsäure gegenüber Ammoniak als Alkylierungsmittel.

Diese Ergebnisse stimmen überein mit Befunden von J. BILLMAN, A. RADIKE und B. W. MUNDY⁹⁾, die Anilin, α - und β -Naphthylamin durch Trialkylphosphate in die entsprechenden *N*-Dialkylverbindungen übergeführt haben. — O. SCHMITZ-DUMONT und H. RECKHARDT¹⁰⁾ haben Triäthylphosphat mit Kaliumamid (1:1) in flüssigem Ammoniak zu Kaliumdiäthylphosphat und Äthylamin umgesetzt:



Auch hier wird die P—O—C-Gruppe zwischen O und C aufgespalten.

Zur Identifizierung der Ammonolyseprodukte (Ammoniumsalze der Dialkylphosphorsäuren) ist die Papierchromatographie mit einem abgewandelten Laufmittel nach F. A. ISHERWOOD und C. S. HANES¹¹⁾ sehr gut brauchbar. Im Gemisch von Isopropylalkohol/konz. Ammoniak/Wasser (Vol. 6:3:1) wandern die Ammoniumsalze in Abhängigkeit von der Länge der Alkylreste. Am weitesten läuft die Butylverbindung. Die Anfärbung gelingt mit Molybdat-Sprühareagenz. Die Trialkylphosphate lassen sich nicht anfärben und sind daher im Papierchromatogramm nicht zu erkennen. Dieser Nachteil läßt sich durch Dünnschichtchromatographie nach E. STAHL¹²⁾, nach Ausarbeitung geeigneter Laufmittel, beheben. In wasserfreien organischen Laufmitteln verbleiben die Ammoniumdialkylphosphate am Start-

⁸⁾ Alle Ausbeuteangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die Menge Umsetzungsprodukt, die nach Ausarbeitung des Trennungsganges noch vorhanden war. Da zu Vorversuchen gewisse Anteile des Umsetzungsgemisches verbraucht wurden, liegen die tatsächlichen Ausbeuten höher.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 2978 [1942].

¹⁰⁾ Z. anorg. allg. Chem. **294**, 107 [1957].

¹¹⁾ Nature [London] **164**, 1107 [1949].

¹²⁾ Chemiker-Ztg. **82**, 323 [1958]; Angew. Chem. **73**, 646 [1961].

punkt, während Trialkylphosphate in Front laufen und sich mit Molybdat-Sprühreagenz, unter Beachtung besonderer Arbeitsbedingungen, anfärben lassen¹³⁾.

b) Arylester

Triphenylphosphat (und ebenso Trikresylphosphat) reagiert mit flüssigem Ammoniak anders als die Trialkylester: Hier werden alle drei Estergruppen unter Ausbildung von P—N-Bindungen abgespalten. Die Reaktion verläuft im Sinne einer Solvolyse, wobei die Gruppierung P—O—C zwischen P und O aufgespalten wird:



Als Endprodukt entsteht Phosphoryltriimid.

Die bei Raumtemperatur ausgeführte Umsetzung ist aber auch nach etwa 4 Wochen noch nicht quantitativ. Da im Reaktionsgemisch Diamidophenylphosphat papierchromatographisch nachweisbar ist, scheint die Ammonolyse stufenweise zu verlaufen.

Im Reaktionsgemisch finden sich: Phenol, Triphenylphosphat, Diamidophenylphosphat und Phosphoryltriimid. Die beiden letztgenannten Verbindungen können papierchromatographisch, Triphenylphosphat nur durch Dünnschichtchromatographie erfaßt werden.

Die Ammonolyse von Triarylestern der Phosphorsäure und von anderen, substituierten oder kondensierten Phosphorsäuren (s. unten) ermöglicht die Darstellung von Phosphoryltriimid bzw. Thiophosphoryltriimid. Allerdings ist dieses Verfahren weniger empfehlenswert, da beide Verbindungen leichter und mit besserer Ausbeute auf andere Weise zu erhalten sind¹⁴⁾.

II. ESTER SUBSTITUIERTER PHOSPHORSÄUREN

a) Phenylester von Amidophosphorsäuren

Die Phenylester der Monoamido- und der Diamidophosphorsäure schließen sich in ihrem Verhalten gegen flüssiges Ammoniak eng an Triphenylphosphat an. Bei der Ammonolyse werden die $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -Gruppen solvolytisch abgespalten, so daß wieder Phosphoryltriimid als Endprodukt entsteht:



Im Papierchromatogramm der Reaktionsgemische läßt sich Phosphoryltriimid nachweisen, dagegen ist Monoamido-diphenylphosphat nicht sichtbar zu machen. Wohl aber läßt sich im Umsetzungsprodukt des Monoamido-diphenylphosphats Diamidophenylphosphat nachweisen, d. h. auch hier erfolgt die Ammonolyse stufenweise.

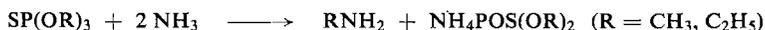
b) Ester von Thiophosphorsäuren

Setzt man tertiäre Alkylester der Monothiophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur um, so haben sich nach etwa 4 Wochen rund

¹³⁾ R. KLEMENT und A. WILD, Z. analyt. Chem., im Druck.

¹⁴⁾ a) R. KLEMENT und O. KOCH, Chem. Ber. 87, 333 [1954]; b) M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1768 [1956].

25% der Ester in die Ammoniumsalze der entsprechenden Dialkylthiophosphorsäuren verwandelt:



Diese Ester verhalten sich also völlig analog den tertiären Alkylestern der Phosphorsäure (s. S. 1917).

Obige Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Angaben von PISTSCHIMUKA¹⁾, der eine Lösung von $\text{SP(OC}_2\text{H}_5)_3$ und trockenem Ammoniak in absol. Äthanol 3 Tage bei 120° im Einschlußrohr reagieren ließ. Als Reaktionsprodukte werden Äthylamin und Diäthylphosphorsäureamid, $\text{OP(OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, beschrieben. Sowohl die Deutung des Reaktionsverlaufs durch PISTSCHIMUKA als auch die Reaktionsprodukte dürften als unzutreffend zu bezeichnen sein. Der von PISTSCHIMUKA angegebene Schmp. des Amids, 146°, konnte von anderen Autoren^{2,3)} und von uns nicht bestätigt werden. Diäthylphosphorsäureamid schmilzt bei 54.5 bis 56.5°. PISTSCHIMUKA dürfte also auch ein Ammoniumsalz bekommen haben.

Die Ammoniumsalze der Dialkylthiophosphorsäuren wandern im Papierchromatogramm mit hohen R_f -Werten fast mit der Front. Sie lassen sich gut anfärben, wobei die Flecke bei Verwendung von Molybdatlösung sofort sichtbar werden, während beim Besprühen mit 0.1 *m* Silbernitratlösung, die einige Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, einige Zeit bis zum Auftreten einer braunen Farbe vergeht. Als Laufmittel dient Isopropylalkohol/konz. Ammoniak/Wasser (6:3:1). Im Dünnschichtchromatogramm wandern die Salze in wasserfreien Laufmitteln nicht.

Auch die tertiären Arylester der Monothiophosphorsäure verhalten sich analog den Arylestern der Phosphorsäure. So entsteht aus Triphenylthiophosphat Thiophosphoryltri amid und Phenol:



Die Umsetzung scheint stufenweise, im Sinne einer Solvolyse, zu verlaufen, da Diamido-phenylthiophosphat im Papierchromatogramm des Reaktionsgemisches nachweisbar ist.

Zum papierchromatographischen Nachweis eignet sich das Laufmittel von G. BIBERACHER¹⁵⁾. Als Sprühreagens kann neben Molybdatlösung auch Silbernitratlösung dienen. Von den zu erwartenden Zwischenprodukten der Ammonolyse läßt sich nur Diamido-phenylthiophosphat nachweisen. Die Monoamidoverbindung ist ebenso wie unverändertes Triphenylphosphat nicht anfärbbar. Durch Dünnschichtchromatographie jedoch lassen sich $\text{SP(OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{SP(OC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}_2)$ und $\text{SP(OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2$ glatt auftrennen und sichtbar machen¹³⁾. Der Triphenylester läßt sich mit Molybdatreagens besser anfärben als mit Silbernitratlösung.

Thiophosphoryltri amid kann leicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden (s. S. 1925). Sein Pulverdiagramm entspricht der Vergleichssubstanz, die aus SPCl_3 und NH_3 nach KLEMENT und KOCH¹⁴⁾ zu erhalten ist.

Die Phenylester der Monoamido- und der Diamidothiophosphorsäure verhalten sich gegen flüssiges Ammoniak wie die tertiären Ester der Monothiophosphorsäure, d. h. die Phenylgruppen werden solvolytisch unter Bildung von Thiophosphoryltri amid abgespalten:



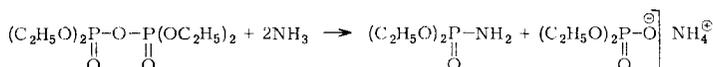
¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. **285**, 86 [1956].

Im Umsetzungsprodukt des Monoamidoesters läßt sich der Diamidoester papierchromatographisch nachweisen. Für die Dünnschichtchromatographie gelten die bei Triphenylthiophosphat gemachten Angaben.

III. ESTER DER DIPHOSPHORSÄURE

a) *Diphosphorsäure-tetraäthylester*

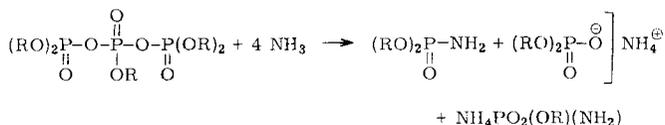
Diphosphorsäure-tetraäthylester reagiert mit flüssigem Ammoniak sofort unter Trübung, und im Einschlußrohr bei Raumtemperatur läßt sich nach etwa 6 Tagen kein unveränderter Ester mehr nachweisen. Die Reaktion verläuft quantitativ zum Ammoniumsalz und zum Amid der Diäthylphosphorsäure



Tetraäthylidiphosphat wird also nur an der P—O—P-Bindung gespalten, und die Spaltprodukte reagieren nicht weiter.

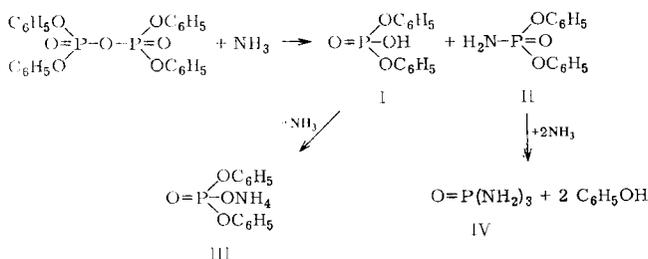
Die Reaktionsprodukte lassen sich leicht trennen, da das Amid in Chloroform löslich, das Ammoniumsalz unlöslich ist. Das Ammoniumsalz läßt sich papierchromatographisch nachweisen, nicht aber das Amid¹⁶⁾. Durch Dünnschichtchromatographie läßt sich jedoch auch das Amid erfassen. Bei Verwendung von wasserfreien Laufmitteln wandert nur das Amid, während das Ammoniumsalz am Startpunkt verbleibt¹³⁾.

Analog verläuft die Einwirkung von Ammoniak, das in Äthanol gelöst ist, auf Triphosphorsäure-pentaäthylester³⁾ unter ausschließlicher Spaltung der P—O—P-Brücken, wobei neben Amid und Ammoniumdiäthylphosphat noch Ammonium-amido-äthylphosphat entsteht:



b) *Diphosphorsäure-tetraphenylester*

Die Ammonolyse von Tetraphenylidiphosphat im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak liefert als Endprodukte Phosphoryltriämid und Ammoniumdiphenylphosphat. Die Umsetzung beginnt demnach wie bei dem Äthylester an der P—O—P-Brücke:



¹⁶⁾ H. HEPPLER, Diplomarbeit Univ. Heidelberg 1959.

Während das aus der primär gebildeten Diphenylphosphorsäure (I) mit Ammoniak entstehende Ammoniumdiphenylphosphat (III) gegen flüssiges Ammoniak stabil ist, reagiert der Monoamidphosphorsäure-diphenylester (II) mit Ammoniak weiter unter Abspaltung beider Phenylgruppen und Bildung von Phosphoryltriamid (IV). (Vgl. die analoge Erscheinung bei der Ammonolyse der Arylester der Monophosphorsäure, S. 1918.)

Auffallend ist, daß zwar II, nicht jedoch III mit flüssigem Ammoniak weiter zu IV reagiert. III verhält sich also wie die Ammoniumsalze entsprechender Dialkylphosphorsäuren. Der Grund für die Beständigkeit solcher Ammoniumsalze gegenüber flüssigem Ammoniak ist demnach nicht der Charakter der organischen Substituenten, sondern die Stabilisierung der Gruppierung $\begin{array}{c} \bar{\text{O}}=\text{P}-\bar{\text{O}}\text{I}^{\ominus} \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$ durch Mesomerie, die eine

Anlagerung von Ammoniak unter Ausbildung einer P—N-Bindung verhindert. In der freien Säure können dagegen die organischen Reste abhydrolysiert werden. Ähnlich ist auch bei Ersatz der OH-Gruppe durch die isostere NH₂-Gruppe eine weitere Ammonolyse möglich, wie die Bildung von IV aus den Amidophenylphosphaten beweist.

Die beiden, im Papierchromatogramm gut nachweisbaren Reaktionsprodukte lassen sich leicht isolieren, da IV in flüssigem Ammoniak nur wenig löslich ist und nach der Umsetzung von der ammoniakalischen Lösung von III abfiltriert werden kann. Nach Verdampfen des Ammoniaks wird letzteres Salz erhalten. Zur Reinigung wird das rohe IV mit Diäthylamin geschüttelt^{14a)}, wodurch beigemengtes III in Lösung geht. Der Rückstand wird aus Methanol, das Ammoniumsalz aus Butanol umkristallisiert.

IV. ESTER DER PHOSPHORIGEN SÄURE

a) Triäthylphosphit

Bei der Umsetzung von Triäthylphosphit mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur ist nach etwa 2 Monaten eine geringe Menge Ammoniumdiäthylphosphit in Form kleiner, glänzender, sehr hygroskopischer Blättchen entstanden. Die Reaktion verläuft daher in analoger Weise wie bei den tertiären Alkylestern der Phosphorsäure, also unter Spaltung der P—O—C-Bindung zwischen O und C:



b) Triphenylphosphit

Nach den Erfahrungen der bisherigen Untersuchungen sollte Triphenylphosphit mit flüssigem Ammoniak unter Abspaltung aller drei Phenylgruppen und Bildung von Phosphortriamid reagieren:



Die Umsetzung des Esters unter den üblichen Bedingungen liefert nach 8wöchigem Schütteln, nach Abdestillieren des Ammoniaks, eine farblose, hornartige, durchscheinende Substanz, die durch Waschen mit trockenem Benzol von Phenol befreit werden kann. Aus der Analyse (gef. 42.2% P, 43.5% N) errechnet sich das Atomverhältnis P:N = 1:2.29,

Die hornartige Masse ist sehr hart und läßt sich nur schwer pulvern. An der Luft riecht sie nach Ammoniak. Beim Aufbewahren im Exsikkator über P_4O_{10} verwittert sie, wobei die äußeren Schichten abblättern. Beim trockenen Erhitzen beginnt sie bei 158° zu schmelzen, und es entweicht Ammoniak. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, in Benzol unlöslich. In wäßriger Lösung fällen Silberionen Silberphosphit, das sich rasch dunkel färbt, Bleiionen ergeben einen farblosen Niederschlag. Mit Laugen wird Ammoniak entwickelt. Als Hauptprodukt der Hydrolyse mit Eiswasser entsteht phosphorige Säure, die papierchromatographisch einwandfrei nachweisbar ist. Außerdem tritt ein kleiner Fleck in der Nähe der Laufgrenze auf, der nicht identifiziert werden konnte (Chromatogramm siehe l. c. 7)).

Im wenig differenzierten IR-Spektrum der hornartigen Substanz fallen drei Absorptionsbanden auf, von denen die eine zwischen 930 und 965/cm liegt und ziemlich breit ist. Nach E. STEGER¹⁷⁾ zeigt das IR-Spektrum des Phosphams gleiche Absorption bei 950/cm, dessen Halbwertsbreite von 200–300/cm als Ausdruck der polymeren Struktur des Phosphams gedeutet und dessen Lage der Gruppierung P–NH–P zugeordnet werden kann. Die Bande bei 722/cm kann nach B. HOLMSTEDT und L. LARSSON¹⁸⁾ der P–N-Valenzschwingung entsprechen (s. Tab. 1).

Tab. 1. Vergleich der IR-Spektren des Phosphams und des hornartigen Reaktionsproduktes aus $P(OC_6H_5)_3 + NH_3$ (Frequenzen in cm^{-1})

Phospham (nach ¹⁷⁾)	$P(OC_6H_5)_3 + NH_3$	Zuordnungen
	1560	NH_2 -Deformation
1250		P=N–P
950	930–965	P–NH–P
	722	P–N-Valenz

Die hornartige Substanz kann vorläufig nur als polymeres Kondensationsprodukt des Phosphortriamid mit unbekannter Konstitution gedeutet werden. Die durch das IR-Spektrum nachgewiesene P–NH–P-Gruppierung läßt sich zwanglos durch intermolekulare Abspaltung von Ammoniak erklären. Die Substanz ist nicht identisch mit einem der von M. BECKE-GOEHRING und J. SCHULZE¹⁹⁾ beschriebenen Amide oder Imide der metaphosphorigen Säure.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei bestens gedankt für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. -- Fräulein H. HUMMEL danken wir für die Aufnahme des IR-Spektrums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Allgemeine Arbeitsweise

In der Apparatur gemäß Abbild. 1 wird NH_3 aus einer Stahlflasche über den mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler W und zwei mit festem KOH gefüllte, je 80 cm lange Trockenrohre T_1 und T_2 in die Falle F geleitet, in der es über einigen Stückchen Natriummetall kondensiert wird. Wenn genügend NH_3 kondensiert und das Natrium mit blauer Farbe gelöst ist, werden die Hähne 1 und 2 geschlossen. Dann wird bei geschlossenem Hahn 3 das inzwischen mit 3–10 g des umzusetzenden, gereinigten und getrockneten Esters beschickte Einschlußrohr B über Hahn 4 evakuiert. Das Manometer M schließt die Apparatur gegen die Außenluft ab. Nach Entfernen des Kühlgefäßes D_1 wird Hahn 3 vorsichtig geöffnet und die Apparatur mit

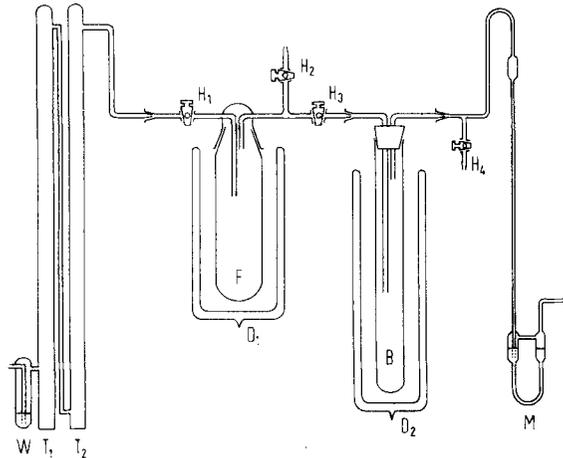
¹⁷⁾ Chem. Ber. **94**, 266 [1961].

¹⁸⁾ Acta chem. scand. **5**, 1179 [1951].

¹⁹⁾ Chem. Ber. **91**, 1188 [1958].

trockenem NH_3 durchgespült. Dann wird B durch das Kühlgefäß D_2 mit festem CO_2 /Trichloräthylen gekühlt und darin aus Falle F etwa 50 ccm = 35 g NH_3 kondensiert. Das Einschlußrohr soll etwa halb gefüllt sein, damit selbst bei höheren Reaktionstemperaturen noch genügend flüssiges NH_3 vorhanden ist. Um das gefüllte Bombenrohr von der Apparatur ab-

Abbild. 1
Apparatur zum Füllen
der Einschlußrohre



zunehmen, wird das Kühlgefäß D_2 entfernt. Sobald sich der Druck mit der Umgebung ausgeglichen hat und NH_3 über das Manometer M zu entweichen beginnt, wird das Bombenrohr rasch entfernt, mit einem Trockenrohr verschlossen und zugeschmolzen. Unter erneuter Kühlung wird der Rohrinhalt umgeschüttelt. Nach Einsetzen in ein eisernes Schutzrohr wird das Einschlußrohr bei Raumtemperatur mechanisch geschüttelt. Sind die Ester gut in NH_3 löslich, kann das Schütteln unterbleiben und die Umsetzung im Schießofen bei 60° ausgeführt werden (Schüttelzeiten s. Tab. 2).

Tab. 2. Übersicht über die ausgeführten Umsetzungen

Ester	Menge in g	Zeit in Wochen	Isolierte Reaktionsprodukte
$\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	10	4	$\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONH}_4$
$\text{OP}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$	10	$\frac{1}{2}$ *)	$\text{OP}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{ONH}_4$
$\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	10	2 *)	$\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{ONH}_4$
$\text{OP}(\text{Oc-C}_6\text{H}_{11})_3$	15	8	$\text{OP}(\text{Oc-C}_6\text{H}_{11})_2\text{ONH}_4$
$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	5	4	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	5	3	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$
$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2$	10	4	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$	5	3	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$	5	6	$\text{SP}(\text{OCH}_3)_2\text{ONH}_4$
$\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	10	6	$\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONH}_4$
$\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	5	8	$\text{SP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$	5	4	$\text{SP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2$	5	4	$\text{SP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{P}_2\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	5	1	$\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2,$ $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONH}_4$
$\text{P}_2\text{O}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$	5	8	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH},$ $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{ONH}_4$
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	3	8	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONH}_4$
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	3	8	Polymeres Kondensationsprodukt aus $\text{P}(\text{NH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

*) bei 60° , sonst bei Raumtemperatur unter Schütteln.

Tab. 3. Dargestellte Ammoniumsalze substituierter Phosphorsäuren

Salz und Aussehen	Schmp. °C	Formelgewicht	Analyse		
			N	P	S
NH ₄ PO ₂ (i-OC ₃ H ₇) ₂ farbl. Blättchen	163	199.2	Ber. 7.00 Gef. 7.01	15.55 16.34	— —
NH ₄ PO ₂ (OC ₄ H ₉) ₂ farbl. Blättchen	136	227.2	Ber. 6.16 Gef. 5.87	13.63 13.10	— —
NH ₄ PO ₂ (Oc-C ₆ H ₁₁) ₂ farbl. Blättchen	202	279.3	Ber. 5.01 Gef. 4.50	11.09 10.65	— —
NH ₄ POS(OCH ₃) ₂ farbl. Blättchen	134	159.1	Ber. 8.80 Gef. 8.91	19.47 19.24	20.15 18.90
NH ₄ POS(OC ₂ H ₅) ₂ farbl. Nadeln	152	187.2	Ber. 7.48 Gef. 7.61	16.55 16.76	17.12 17.40
NH ₄ PO(OC ₂ H ₅) ₂ farbl. Blättchen sehr hygroskopisch	117	155.1	Ber. 9.03 Gef. 8.37	19.97 19.21	— —

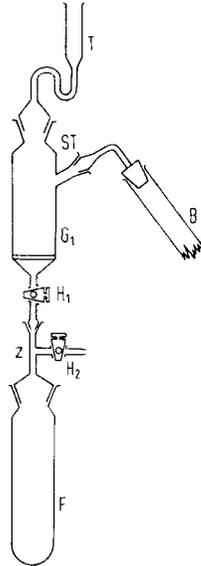
Zum Öffnen wird das Einschlußrohr mit Schutzrohr etwa 30 Min. auf -78° gekühlt. Dann wird es aus dem Schutzrohr herausgenommen, noch einige Zeit gekühlt und schließlich gefahrlos geöffnet. Die Aufarbeitung des Rohrinhaltes erfolgt je nach seiner Beschaffenheit. Sind Ausgangs- und Endprodukte in NH₃ klar gelöst, so wird das geöffnete Rohr wieder an die Apparatur der Abbild. 1 angeschlossen. Bei geschlossenen Hähnen 3 und 4 läßt man NH₃ langsam über das Manometer M abdestillieren. Reste von NH₃ werden bei 10 Torr entfernt. Aus dem nicht umgesetzten Teil des Esters kristallisiert das Ammoniumsalz bei 0° über Nacht aus. Es wird abgesaugt, mit Hexan oder Chloroform gewaschen und nach dem Trocknen i. Vak. umkristallisiert.

Befindet sich dagegen nach dem Öffnen des Reaktionsrohres ein Bodenkörper im flüssigen NH₃, so wird er von der überstehenden Lösung abgetrennt und diese gesondert behandelt. Bei nicht feuchtigkeitsempfindlichen Gemischen kann NH₃ aus dem gut gekühlten Rohr schnell in eine vorgekühlte Falle abgegossen werden. Diese wird sofort an die Apparatur der Abbild. 1 angesetzt und bei geschlossenen Hähnen 1 und 3 wird NH₃ über den mit einem Trockenrohr versehenen Hahn 2 vorsichtig abdestilliert. Um den im Einschmelzrohr zurückbleibenden Bodenkörper vom restlichen NH₃ zu befreien, wird das Rohr ebenfalls an die Apparatur angesetzt, bei geschlossenen Hähnen 3 und 4 NH₃ über das Manometer M abdestilliert und zum Schluß die gesamte Apparatur bei geschlossenen Hähnen 1 und 2 über die Hähne 3 und 4 mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Handelt es sich dagegen um feuchtigkeitsempfindliche Umsetzungsgemische, so wird der Bodenkörper zweckmäßig durch Abfiltrieren in der in Abbild. 2 gezeigten Apparatur abgetrennt. Sie besteht aus einer Glasfritte G, die einen seitlichen Einfüllstutzen St mit Schliff trägt und mit einem Trockenrohr T verschlossen werden kann. Unterhalb der Fritte ist ein Hahn 1 und die Falle F angebracht. Das zwischen Hahn 1 und Falle F befindliche Zwischenstück Z erlaubt die Evakuierung des unter Hahn 1 gelegenen Teiles der Apparatur über Hahn 2. Zum Abfiltrieren wird bei geschlossenem Hahn 1 die Falle F über Hahn 2 evakuiert und dieser dann geschlossen. Anschließend wird F auf -78° gekühlt. Das ebenfalls gut gekühlte Einschlußrohr B wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein abgewinkeltes Glasrohr mit Schliff trägt. Über diesen Schliff wird das Rohr B am Stutzen St angesetzt. Durch Drehen des Rohres wird der Inhalt auf die Fritte gebracht. NH₃ wird

anschließend nach Öffnen des Hahnes 1 in die gekühlte Falle F abgesaugt, aus der es mit Hilfe der Apparatur der Abbild. 1 abdestilliert werden kann.

Abbild. 2
Apparatur zum Absaugen
der ammoniakalischen Lösungen
unter Luftausschluß



II. Besondere Arbeitsweisen

a) *Isolierung von Phosphoryltriamid (IV)*: Bei der Ammonolyse von *Triarylestern* der *Phosphorsäure* besteht der in flüssigem Ammoniak unlösliche Bodenkörper zum größten Teil aus IV neben wenig Diamidophenylphosphat und unverändertem Ausgangsester. Die ammoniakalische Lösung hinterläßt nach Verdampfen des NH_3 Phenol, die Hauptmenge des nicht umgesetzten Triarylestern und nur geringe Mengen IV und Diamidophenylphosphat. — Aus dem erstgenannten Bodenkörper wird IV mit 10 ccm Eiswasser herausgelöst, die filtrierte Lösung sofort bei 1 Torr und 50° Badtemperatur eingedampft und der farblose Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Bei der Ammonolyse von Monoamido-diphenylphosphat bzw. Diamido-phenylphosphat enthält der Bodenkörper neben IV die unveränderten Ester. Diese werden zuerst durch mehrmaliges Schütteln mit warmem absol. Äthanol entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ccm Eiswasser geschüttelt und diese Lösung, wie zuvor beschrieben, aufgearbeitet.

b) *Zur Isolierung von Thiophosphoryltriamid*, das bei der Ammonolyse von *Arylestern* der *Thio-* bzw. der *Amidothiophosphorsäuren* entsteht, wird die nach der Umsetzung homogene, ammoniakalische Lösung gemäß den Angaben auf S. 1924 eingedampft. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 ccm absol. Benzol geschüttelt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt. Der fast farblose Rückstand wird i. Vak. vom Benzol befreit und mit 15 ccm Eiswasser geschüttelt. Weitere Verarbeitung wie zuvor beschrieben. Zur letzten Reinigung wird das *Thiophosphoryltriamid* aus absol. Methanol umkristallisiert.

c) *Ammonolyseprodukte von Diphosphorsäureestern*: Beim Abdampfen der homogenen Lösung der Ammonolyseprodukte von *Tetraäthylidiphosphat* (Apparatur s. Abbild. 1) scheiden sich dünne, farblose Kristallblättchen neben einem viskosen Öl ab, das allmählich zu langen, farblosen Nadeln erstarrt. Unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit wird aus

diesem Gemisch mit absol. Chloroform Diäthylphosphorsäureamid herausgelöst. Nach Abdestillieren des Chloroforms kristallisiert der ölige Rückstand bald zu Nadeln, die an der Luft sofort zerfließen und im zugeschmolzenen Röhrchen bei 54° schmelzen. Ammoniumdiäthylphosphat, in Chloroform unlöslich, kann aus Butanol umkristallisiert werden. — Ausb. (aus 5 g Ester): 2.4 g *Diäthylphosphorsäureamid* (91 %) und 2.3 g *Ammoniumdiäthylphosphat* (78 %).

Nach der Umsetzung von *Tetraphenyldiphosphat* besteht der kristalline Bodenkörper zum größten Teil aus Phosphoryltriimid (IV) neben etwas Ammoniumdiphenylphosphat (III). Nach Absaugen von der überstehenden ammoniakalischen Lösung wird der Bodenkörper mit Diäthylamin behandelt^{14a}), wobei IV zurückbleibt. Es wird nach Trocknen i. Vak. aus absol. Methanol umkristallisiert. — Nach Verdampfen der ammoniakalischen Lösung verbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, aus der sich nach mehreren Tagen farblose Kristalle von III abscheiden. Sie werden abgesaugt, zuerst mit absol. Benzol/Hexan, dann mit absol. Chloroform gewaschen. Schmp. 130°. — Ausb. (aus 5 g Ester): 380 mg *IV* (39 % d. Th.) und 1.7 g *III* (61 %).

III. Die verwendeten Ester

werden nach bekannten Vorschriften hergestellt oder käuflich erworben.

Tricyclohexylphosphat kann nach Angaben der Literatur²⁰⁾ oder durch Umsetzung von OPCl_3 mit Cyclohexanol unter Zusatz von Pyridin dargestellt werden²¹⁾. In einem 1-*l*-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit CaCl_2 -Trockenrohr), läßt man in 128 g trockenes Pyridin, 150 g absol. Cyclohexanol und 100 ccm absol. Benzol im Verlaufe von 80 Min. eine Lösung von 76 g OPCl_3 in 50 ccm absol. Benzol in dem Maße eintropfen, daß das Benzol nicht ins Sieden gerät; man rührt noch 90 Min. lang und läßt über Nacht stehen. Nach Absaugen des Pyridiniumchlorids wird die Lösung zweimal mit je 15 ccm 2*n* HCl, zweimal mit je 15 ccm 5-proz. NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit je 15 ccm dest. Wasser gewaschen. Nach 16stdg. Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Benzol bei 10 Torr abdestilliert. Das Rohprodukt (147 g = 85 % d. Th.) ist eine blaßgelbe, ölige, sehr viskose Masse, die über Nacht erstarrt, ohne zu kristallisieren. Zweimal fraktioniert aus Hexan umkristallisiert Schmp. 67—68°, Ausb. 12 g (aus 52 g).

$\text{OP}(\text{Oc-C}_6\text{H}_{11})_3$ (344.4) Ber. C 65.80 H 10.12 P 8.99 Gef. C 63.10 H 9.42 P 8.53

Die Arbeit wird fortgesetzt.

²⁰⁾ SH. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3093 [1962]; Amer. Viscose Company, Amer. Pat. 2770555, (Erf. R. T. K. CORNWELL), C. 1958, 6107.

²¹⁾ Ausgeführt von cand. chem. E. GRASSMANN.