

JÜRGEN FALBE, RUDOLF PAATZ und FRIEDHELM KORTE

Zur Synthese phosphorsubstituierter Carbonsäureamide

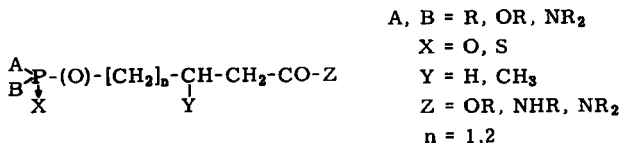
Aus der Shell Grundlagenforschungs-Gesellschaft mbH.,

Schloß Birlinghoven bei Bonn, Siegkreis

(Eingegangen am 17. April 1964)

γ -Lactone werden mit Thionylchlorid in γ -Chlor-butyrylchloride übergeführt. Die mit Aminen daraus erhältlichen γ -Chlor-butyramide reagieren mit Phosphiten zu [γ -Carbamoyl-propyl]-phosphonaten, mit Phosphoniten zu [γ -Carbamoyl-propyl]-phosphinaten, mit Phosphiniten zu [γ -Carbamoyl-propyl]-phosphin-oxiden und mit Na-Thiophosphiten zu [γ -Carbamoyl-propyl]-thiophosphonaten. -- Die aus den γ -Lactonen mit Aminen zugänglichen γ -Hydroxy-butyramide ergeben [γ -Carbamoyl-propyl]-phosphate.

Die Kombination der Phosphorsäure- und Carbonsäurefunktion in einem Molekül erscheint interessant im Hinblick auf das Verhalten dieser Verbindungen als Biocide oder als Zusätze zu Ölen oder Polymeren. Wir untersuchten deshalb Synthesemöglichkeiten für Verbindungen der allgemeinen Formel:



Die vorliegende Mitteilung berichtet zunächst über die Synthese von Phosphor enthaltenden Carbonsäureamiden (Z = NHR, NR₂; A = R, OR; B = R, OR; X = O, S; Y = H, CH₃; n = 1).

In der Literatur sind bereits einige Arbeiten zur Darstellung ähnlicher Carbonsäureamide beschrieben¹⁻⁵.

In einigen Fällen gelang es, γ -Carbamoyl-phosphorsäure-dialkylester durch direkte Umsetzung von Lactam und Phosphit darzustellen^{1,2}. Auch Addition von Dialkylphosphit an ungesättigte Säuren und ihre Derivate führte in einzelnen Fällen zu Verbindungen der beschriebenen Struktur⁵.

Da die genannten Methoden eine unbegrenzte Variation der Substituenten nicht zuließen, suchten wir nach einer allgemein anwendbaren Synthesemöglichkeit. Wir fanden, daß als Ausgangsverbindungen für eine glatte Synthese einer Vielzahl von

¹) R. L. McCONNELL und H. W. COOVER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4453 [1956].

²) EASTMAN KODAK CO (R. L. McCONNELL und H. W. COOVER), Amer. Pat. 2875 232 [1959], C. A. **53**, 11233^b [1959].

³) N. N. MELNIKOV, YA. A. MANDELBAUM und V. I. LOMAKINA, J. Gen. Chem. USSR **31**, 781 [1961], C. A. **55**, 23 555^b [1961].

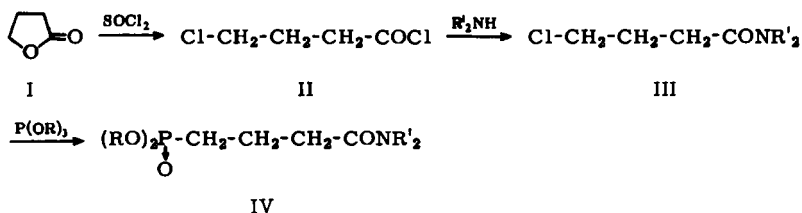
⁴) A. J. SPEZIALE und R. C. FREEMAN, J. org. Chemistry **23**, 1883 [1958].

⁵) UNION CARBIDE & CARBON CORP. (F. JOHNSTON), Amer. Pat. 2754 320 [1956], C. A. **51**, 466ⁱ [1957].

Verbindungen der genannten Struktur γ - und δ -Lactone geeignet sind. Lactone dieser Ringgröße sind durch Hydroformylierung von ungesättigten Carbonsäureestern leicht zugänglich⁶⁾.

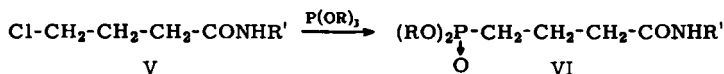
Zur Darstellung der ω -Carbamoyl-phosphonsäure-dialkylester wurden die Lactone zunächst nach W. REPPE⁷⁾ mit Thionylchlorid in ω -Chlor-carbonsäurechloride übergeführt und die mit Aminen daraus erhältlichen ω -Chlor-carbonsäureamide mit Phosphiten einer ARBUSOW-Reaktion⁸⁾ unterworfen. Auf diesem Wege wurden die [γ -(Dialkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dialkylester (IV) aus γ -Butyrolacton (I) über γ -Chlor-butrylchlorid⁷⁾ (II) und die *N,N*-Dialkyl- γ -chlor-butryamide (III) gewonnen.

Dabei verliefen die Phosphonylierungsreaktionen mit zunehmender Länge der Alkylreste am Stickstoff langsamer und mit schlechteren Ausbeuten.

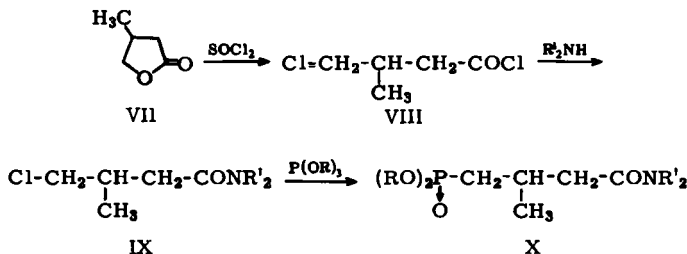


In Tab. 2 sind die von uns dargestellten [γ -(Dialkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dialkylester (IV) zusammengestellt.

Die aus γ -Butyrolacton (I) über γ -Chlor-butrylchlorid (II) erhältlichen *N*-Monoalkyl- γ -chlor-butryamide (V) reagieren mit Phosphiten analog zu [γ -(*N*-Monoalkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dialkylestern (VI), wie am Beispiel des [γ -(Isopropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-diisopropylesters gezeigt wurde.



β -Methyl- γ -butyrolacton (VII) ließ sich entsprechend dem unsubstituierten Lacton (I) mit Thionylchlorid in γ -Chlor- β -methyl-butrylchlorid (VIII) überführen. Weitere Umsetzung mit Dialkylamin und Phosphit führte zu [γ -(Dialkyl-carbamoyl)- β -methyl-propyl]-phosphonsäure-dialkylester (X).



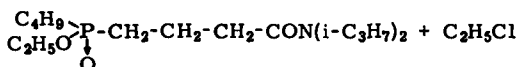
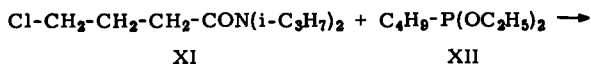
6) J. FALBE, N. HUPPES und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 863 [1964].

7) Liebigs Ann. Chem. 596, 190 [1955].

8) E. A. ARBUSOW, J. russ. physik.-chem. Ges. 38, 687 [1906], C. 1906II, 1639.

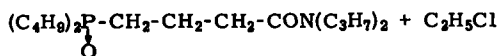
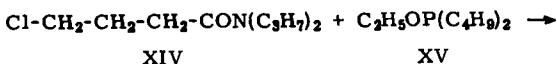
Die Reaktionen von Phosphoniten und Phosphiniten mit den aus Lacton erhältlichen ω -Chlor-carbonsäureamiden wurden nur an einzelnen Beispielen untersucht.

N,N-Diisopropyl- γ -chlor-butynamid (XI) reagierte mit Butyl-phosphonigsäure-diäthylester (XII) glatt zum Butyl- $[\gamma$ -(diisopropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphinsäure-äthylester (XIII).



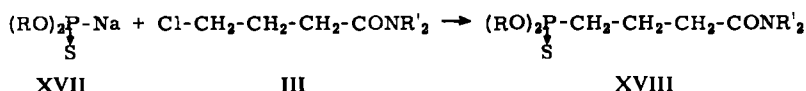
XIII

Dagegen ließ sich *N,N*-Dipropyl- γ -chlor-butynamid (XIV) nur schwer mit Dibutyl-phosphinigsäure-äthylester (XV) zum Dibutyl- $[\gamma$ -(dipropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphinoxyd (XVI) umsetzen, das als undestillierbares Öl erhalten wurde.

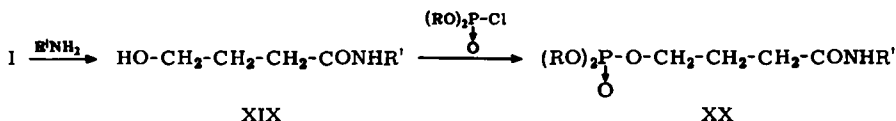


XVI

ω -Carbamoyl-thiophosphonsäure-*O,O*-dialkylester (XVIII) sind leicht durch Umsetzung von ω -Chlor-carbonsäureamiden (III) mit Natrium-*O,O*-dialkyl-thiophosphiten (XVII) zugänglich.



Zu den Carbamoyl-Derivaten der Phosphorsäureester (XX) gelangten wir durch Umsetzung der aus I und Amin erhältlichen ω -Hydroxy-carbonsäureamide (XIX)⁹⁾ mit Dialkyl-chlorophosphat:



Die auf diesem Wege hergestellten Dialkyl- $[\gamma$ -(alkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphate (XX) wurden in guten Ausbeuten als undestillierbare Öle erhalten.

Einige der in der vorstehenden Arbeit erwähnten Verbindungen zeigten überraschend gute Wirksamkeiten als Hochtemperaturstabilisatoren in Polyolefinen.

Die besten Resultate wurden mit $[\gamma$ -(Dialkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dialkylestern erzielt. Einzelne Vertreter dieser Verbindungsklasse wiesen bessere Wirksamkeiten auf als die zur Zeit handelsüblichen Produkte. Über diese Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

⁹⁾ W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 596, 199 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE



γ -Chlor-butyrylchlorid (II)⁷⁾: 136 g Thionylchlorid wurden unter Rühren zu einem Gemisch von 86 g γ -Butyrolacton (I) und 4 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid zuge tropft. Anschließend wurde das Gemisch 48 Stdn. bei 60–70° gehalten. Destillation ergab 130 g (92% d. Th.) II; Sdp.₁₂ 72–80°.

γ -Chlor- β -methyl-butyrylchlorid (VIII): Aus 309 g β -Methyl- γ -butyrolacton (VII), 408 g Thionylchlorid und 6 g Zinkchlorid wurden analog der Darstellung von II 350 g (85% d. Th.) VIII vom Sdp.₁₁ 70–74° erhalten.

N-Alkyl- γ -chlor-butyramide (III, V) (Beispiel: *N,N*-Dipropyl- γ -chlor-butyramid): 70 g γ -Chlor-butyrylchlorid wurden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 101 g Dipropylamin in 300 ccm Petroläther getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt und dann über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde vom Dipropylamin-hydrochlorid abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und aus den vereinigten Petrolätherlösungen das Lösungsmittel abdestilliert. Fraktionierung des Rückstandes ergab 83.5 g (81% d. Th.) *N,N*-Dipropyl- γ -chlor-butyramid vom Sdp._{0.02} 82–85°; n_D^{20} 1.4670.

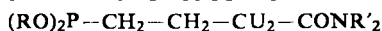
Nach dem gleichen Verfahren wurden die in Tab. 1 aufgeführten Amide dargestellt.




Tab. 1. *N*-Alkyl- γ -chlor-butyramide

X	Sdp./Torr bzw. Schmp.	n_D^{20}	Ausb. %
<i>Cl-CH₂-CH₂-CH₂-COX</i>			
-N(CH ₃) ₂	58–63°/0.01	1.4698	81
-N(C ₂ H ₅) ₂	75–76°/0.05	1.4675	71
-N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	73–75°/0.005	1.4653	73
-N(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂	82–85°/0.02	1.4670	81
-N(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂	87–90°/0.005	1.4643	65
-N(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂	169–178°/0.01	1.4560	40
-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂	87–96°/0.01	1.4870	88
-N 	94–100°/0.01	1.4495	79
-N(c-C ₆ H ₁₁) ₂	— 68°	—	65
-N  O	125–128°/0.05	1.5009	40
-N(CH ₃)C ₆ H ₅	116°/0.001	1.5371	86
-NH(<i>i</i> -C ₃ H ₇)	81–88°/0.005 43°	—	65
<i>Cl-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-COX</i>			
-N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	76–77°/0.01	1.4591	63
-N(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂	98°/0.001	1.4636	60

N-Alkyl- γ -hydroxy-butyramid (XIX): Darstellung nach W. REPPE⁹⁾.

[γ -(Dialkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphorsäure-dialkylester (IV) (allgemeines Verfahren): In einem Kolben, der über einen Luftpühler mit einer Kühlfalle verbunden war, wurde ein äquimolares Gemisch von *N,N*-Dialkyl- γ -chlor-butyramid und Trialkylphosphit auf 180–200° erwärmt. Die Reaktion war nach Kondensation der stöchiometrischen Menge Alkylchlorid in der Kühlfalle beendet. Das rohe Reaktionsprodukt wurde durch Destillation gereinigt. Die physikalischen Daten der einzelnen Verbindungen zeigt Tab. 2.

Tab. 2. [γ -(Dialkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dialkylester (IV)

R	R'	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				Ausb. %*)
					C	H	N	P	
C ₂ H ₅	CH ₃	112—114°/0.003	1.4642	C ₁₀ H ₂₂ NO ₄ P (251.3)	Ber. 47.7 Gef. 47.3	8.8 9.1	5.6 5.2	12.5 12.5	20
i-C ₃ H ₇	CH ₃	110—112°/0.005	1.4569	C ₁₂ H ₂₆ NO ₄ P (279.3)	Ber. 51.5 Gef. 51.0	9.3 9.5	5.0 5.3	11.3 11.4	33
n-C ₃ H ₇	CH ₃	127°/0.005	1.4642	C ₁₂ H ₂₆ NO ₄ P (279.3)	Ber. 51.5 Gef. 52.0	9.3 9.5	5.0 4.9	11.3 11.5	21
n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	undestillierbar	1.4495	C ₁₈ H ₃₈ NO ₄ P (363.5)	Ber. 59.7 Gef. 60.0	10.5 11.0	3.8 3.9	8.5 7.9	45
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	128—131°/0.01	1.4681	C ₁₂ H ₂₆ NO ₄ P (279.3)	Ber. 51.6 Gef. 51.0	9.3 10.0	5.0 5.6	11.1 11.6	51
i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	143—145°/0.08	1.4539	C ₁₄ H ₃₀ NO ₄ P (307.4)	Ber. 54.7 Gef. 54.4	9.8 9.7	4.6 4.6	10.1 10.3	38
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	148—150°/0.001	1.4592	C ₁₄ H ₃₀ NO ₄ P (307.4)	Ber. 54.7 Gef. 54.4	9.8 9.8	4.6 4.7	10.1 10.4	38
C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	126—127°/0.004	1.4602	C ₁₄ H ₃₀ NO ₄ P (307.4)	Ber. 54.7 Gef. 54.7	9.8 9.8	4.6 4.6	10.1 9.7	30
i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	117—119°/0.001	1.4571	C ₁₆ H ₃₄ NO ₄ P (335.4)	Ber. 57.3 Gef. 57.8	10.2 10.2	4.2 4.0	9.2 8.9	27
C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	133—135°/0.01	1.4593	C ₁₄ H ₃₀ NO ₄ P (279.3)	Ber. 54.7 Gef. 54.9	9.8 10.0	4.5 4.9	10.1 10.2	33
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	138—141°/0.01	1.4537	C ₁₆ H ₃₄ NO ₄ P (335.4)	Ber. 57.3 Gef. 57.1	10.1 10.3	4.2 3.9	9.3 9.1	39
n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	136—137°/0.005	1.4576	C ₁₆ H ₃₄ NO ₄ P (335.4)	Ber. 57.3 Gef. 56.8	10.1 9.8	4.2 3.8	9.3 9.8	49
C ₂ H ₅	Allyl	127—128°/0.002	1.4774	C ₁₄ H ₂₆ NO ₄ P (303.4)	Ber. 55.5 Gef. 55.2	8.6 9.0	4.6 4.9	10.2 9.9	30
i-C ₃ H ₇	Allyl	138—139°/0.01	1.4672	C ₁₆ H ₃₀ NO ₄ P (331.4)	Ber. 58.0 Gef. 58.3	9.1 9.5	4.3 4.7	9.4 9.8	32
n-C ₃ H ₇	Allyl	147—148°/0.01	1.4718	C ₁₆ H ₃₀ NO ₄ P (331.4)	Ber. 58.0 Gef. 57.9	9.1 9.5	4.3 4.3	9.4 9.8	27
C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	133—136°/0.01	1.4589	C ₁₆ H ₃₄ NO ₄ P (335.4)	Ber. 57.4 Gef. 58.0	10.1 10.3	4.1 4.5	9.4 9.2	33
i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	134—135°/0.01	1.4549	C ₁₈ H ₃₈ NO ₄ P (363.5)	Ber. 59.5 Gef. 59.0	10.3 10.7	3.8 4.2	8.6 9.0	38
n-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	148—150°/0.005	1.4588	C ₁₈ H ₃₈ NO ₄ P (363.5)	Ber. 59.5 Gef. 59.4	10.3 10.2	3.8 3.5	8.6 9.0	45
i-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃	170—176°/0.01	1.4560	C ₂₂ H ₄₆ NO ₄ P (419.6)	Ber. 62.9 Gef. 62.7	11.2 11.2	3.4 3.8	7.4 7.4	35
i-C ₃ H ₇	c-C ₆ H ₁₁	182—184°/0.01	1.4845	C ₂₂ H ₄₂ NO ₄ P (415.5)	Ber. 63.7 Gef. 63.2	10.1 10.1	3.4 3.4	7.5 7.5	37
n-C ₃ H ₇	c-C ₆ H ₁₁	183—184°/0.001	1.4887	C ₂₂ H ₄₂ NO ₄ P (415.5)	Ber. 63.7 Gef. 63.8	10.1 10.2	3.4 3.8	7.5 7.7	31
R	-NR' ₂								
i-C ₃ H ₇		146—150°/0.01	1.4768	C ₁₅ H ₃₀ NO ₄ P (319.4)	Ber. 56.4 Gef. 56.7	9.4 9.7	4.4 4.6	9.7 9.4	30
i-C ₃ H ₇		161—162°/0.01	1.4740	C ₁₄ H ₂₈ NO ₃ P (321.4)	Ber. 52.5 Gef. 52.0	8.8 8.6	4.4 4.7	9.6 9.6	35
n-C ₃ H ₇		154—156°/0.01	1.4871	C ₁₄ H ₂₈ NO ₃ P (321.4)	Ber. 52.5 Gef. 52.5	8.8 9.1		9.6 9.6	32
C ₂ H ₅	-N(CH ₃)C ₆ H ₅	160—161°/0.001	1.5180	C ₁₅ H ₂₄ NO ₄ P (313.3)	Ber. 57.5 Gef. 57.9	7.7 7.7	4.5 5.0	9.9 10.1	44
i-C ₃ H ₇	-N(CH ₃)C ₆ H ₅	162—164°/0.001	1.5016	C ₁₇ H ₂₈ NO ₄ P (341.4)	Ber. 59.9 Gef. 59.6	8.2 8.4	4.1 4.5	9.1 8.7	37
n-C ₃ H ₇	-N(CH ₃)C ₆ H ₅	162—164°/0.001	1.5162	C ₁₇ H ₂₈ NO ₄ P (341.4)	Ber. 59.9 Gef. 59.9	8.2 8.3	4.1 4.5	9.1 8.8	36

*) Die Ausbeuten beziehen sich auf Endprodukte, die für Testzwecke durch wiederholte Fraktionierung sorgfältig gereinigt sind. Einfache Destillation lieferte Produkte mit bereits guten analytischen Daten in wesentlich höheren Ausbeuten.

Darstellung von [γ -(Dipropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dipropylester (IV, R, R' = $n\text{-C}_3\text{H}_7$) in halotechnischem Maßstab: Aus 10.400 kg Tripropylphosphit und 10.275 kg N.N-Dipropyl- γ -chlor-butynamid wurden nach Abspaltung von 3.215 kg (82% d. Th.) Propylchlorid bei 180° und anschließender Reinigung des Rohproduktes durch Dünnschichtdestillation 10.000 kg (60% d. Th.) IV, R, R' = $n\text{-C}_3\text{H}_7$, erhalten.

[γ -(Monoalkyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-dialkylester (VI)

[γ -(Isopropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphonsäure-diisopropylester (VI, R, R' = $i\text{-C}_3\text{H}_7$): Aus 65.0 g N-Isopropyl- γ -chlor-butynamid und 83.2 g Triisopropylphosphit analog der Darstellung von IV. Ausb. 17.5 g (15% d. Th.)*) vom Sdp._{0.005} 158–159°, n_D^{20} 1.4528.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{P}$ (293.4) Ber. C 53.3 H 9.6 N 4.8 P 10.6
Gef. C 53.6 H 9.9 N 4.9 P 10.6

[γ -(Dialkyl-carbamoyl)- β -methyl-propyl]-phosphonsäure-dialkylester (X)

[γ -(Diisopropyl-carbamoyl)- β -methyl-propyl]-phosphonsäure-diäthylester (X, R = C_2H_5 , R' = $i\text{-C}_3\text{H}_7$): Aus 44.0 g N.N-Diisopropyl- γ -chlor- β -methyl-butynamid und 33.2 g Triäthylphosphit analog der Darstellung von IV; Ausb. 17.3 g (27% d. Th.) vom Sdp._{0.005} 107–111°, n_D^{20} 1.4599.

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_4\text{P}$ (321.5) Ber. C 56.0 H 10.0 N 4.4 P 9.7
Gef. C 55.6 H 10.1 N 4.3 P 9.4

[γ -(Diisopropyl-carbamoyl)- β -methyl-propyl]-phosphonsäure-diisopropylester (X, R, R' = $i\text{-C}_3\text{H}_7$): Aus 44.0 g N.N-Diisopropyl- γ -chlor- β -methyl-butynamid und 41.6 g Triisopropylphosphit; Ausb. 20.9 g (30% d. Th.) vom Sdp._{0.005} 103–105°, n_D^{20} 1.4342.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{P}$ (349.5) Ber. C 58.6 H 10.3 N 4.0 P 8.9
Gef. C 58.6 H 10.5 N 4.1 P 9.3

[γ -(Diisopropyl-carbamoyl)- β -methyl-propyl]-phosphonsäure-dipropylester (X, R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$, R' = $i\text{-C}_3\text{H}_7$): Aus 44.0 g N.N-Diisopropyl- γ -chlor- β -methyl-butynamid und 41.6 g Tripropylphosphit; Ausb. 21.0 g (30% d. Th.) vom Sdp._{0.001} 120–123°, n_D^{20} 1.4577.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{P}$ (349.5) Ber. C 58.6 H 10.3 N 4.0 Gef. C 58.2 H 10.1 N 4.3

[γ -(Diisobutyl-carbamoyl)- β -methyl-propyl]-phosphonsäure-dipropylester (X, R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$, R' = $i\text{-C}_4\text{H}_9$): Aus 49.5 g N.N-Diisobutyl- γ -chlor- β -methyl-butynamid und 41.6 g Tripropylphosphit; Ausb. 16.5 g (22% d. Th.) vom Sdp._{0.001} 153–155°, n_D^{20} 1.4588.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{P}$ (377.6) Ber. C 60.1 H 10.8 N 3.7 P 8.2
Gef. C 60.2 H 10.5 N 3.8 P 7.9

Butyl-[γ -(diisopropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphinsäure-äthylester (XIII): In einem Kolben, der mit einer mit Aceton/CO₂ gekühlten Kühlfalle verbunden war, wurden 53.4 g Butylphosphonigsäure-diäthylester¹⁰⁾ und 61.7 g N.N-Diisopropyl- γ -chlor-butynamid 2.5 Std. lang unter Stickstoff auf 180° erhitzt. Nach dieser Zeit war die stöchiometrische Menge von 19.4 g Äthylchlorid in der Kühlfalle kondensiert. Fraktionierte Destillation ergab 48.0 g (50.4% d. Th.) reines XIII vom Sdp._{0.005} 149–151°, n_D^{20} 1.4670.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$ (319.5) Ber. C 60.2 H 10.7 N 4.4 P 9.7 Gef. C 60.2 H 10.9 N 4.3 P 9.7

Dibutyl-[γ -(dipropyl-carbamoyl)-propyl]-phosphinoxid (XVI): 7.0 g Dibutylphosphinigsäure-äthylester und 7.7 g N.N-Dipropyl- γ -chlor-butynamid wurden 2 Std. unter Stickstoff auf 150° erwärmt. Nach dieser Zeit war die stöchiometrische Menge von 2.4 g Äthylchlorid in der mit

*) s. Anmerkung Tab. 2.

¹⁰⁾ M. SANDER, Chem. Ber. 93, 1220 [1960].

dem Reaktionsgefäß verbundenen Kühlfalle kondensiert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde einige Stunden bei 150°/0.001 Torr gehalten, um Verunreinigungen zu entfernen; Ausb. 10.0 g (85% d. Th.).

$C_{18}H_{38}NO_2P$ (331.6) Ber. C 65.3 H 11.4 N 4.3 P 9.4 Gef. C 65.0 H 10.7 N 4.6 P 9.9

γ -(*Dialkyl-carbamoyl*)-propyl]-thiophosphonsäure-O-O-dialkylester (XVIII)

$[\gamma$ -(*Diisopropyl-carbamoyl*)-propyl]-thiophosphonsäure-O-O-diisopropylester (XVIII, R, R' = *i*-C₃H₇): Zu einer Lösung von 44.5 g O-O-Diisopropyl-thiophosphit¹¹⁾ in 800 ccm absol. Dioxan wurde 5.25 g metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Die Mischung wurde 24 Stdn. bei etwa 40° gehalten. Nach dieser Zeit war die Entwicklung von Wasserstoff beendet. Durch Dekantieren wurde vom etwa ungelösten Natrium abgetrennt und zu der erhaltenen Lösung 50.2 g *N,N*-Diisopropyl- γ -chlor-butynamid zugetropft. Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumchlorid ab, wusch den Niederschlag mit Äther und destillierte aus den vereinigten Lösungen die Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in ca. 100 ccm Äther gelöst, die Ätherlösung zweimal mit 30 ccm Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Destillation des Rückstandes lieferte 14 g (15% d. Th.)*) *XVIII*, R, R' = *i*-C₃H₇, vom Sdp._{0.004} 135–139°, n_D^{20} 1.4760.

$C_{16}H_{34}NO_3PS$ (351.6) Ber. C 54.6 H 9.7 N 4.0 P 8.7 S 9.1
Gef. C 54.2 H 9.7 N 4.3 P 8.7 S 9.6

Dialkyl-[γ -(*alkyl-carbamoyl*)-propyl]-phosphat (XX)

Diisopropyl-[γ -(*butyl-carbamoyl*)-propyl]-phosphat (XX, R = *i*-C₃H₇, R' = *n*-C₄H₉): 107 g in 100 ccm Äther gelöstes *Diisopropyl-chlorophosphat* wurden unter Rühren und Kühlen zu einer Lösung von 85 g *N-Butyl- γ -hydroxy-butynamid* und 43 g Pyridin in 200 ccm Äther getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Nach Filtration und Abdestillieren des Äthers verblieben 152 g (90% d. Th.) des Phosphats; n_D^{20} 1.4468.

$C_{14}H_{30}NO_5P$ (323.4) Ber. C 52.0 H 9.3 N 4.3 P 9.6 Gef. C 51.3 H 9.4 N 4.4 P 10.0

Diäthyl-[γ -(*butyl-carbamoyl*)-propyl]-phosphat (XX, R = C₂H₅, R' = *n*-C₄H₉): Aus 79.5 g *N-Butyl- γ -hydroxy-butynamid*, 86.3 g *Diäthyl-chlorophosphat* und 39.5 g Pyridin, Ausb. 113.6 g (77% d. Th.), n_D^{20} 1.4493.

$C_{12}H_{26}NO_5P$ (295.0) Ber. C 48.8 H 8.9 N 4.8 Gef. C 48.9 H 9.1 N 4.5

Dihexyl-[γ -(*butyl-carbamoyl*)-propyl]-phosphat (XX, R = *n*-C₆H₁₃, R' = *n*-C₄H₉): Aus 79.5 g *N-Butyl- γ -hydroxy-butynamid*, 142.3 g *Dihexyl-chlorophosphat* und 39.5 g Pyridin, Ausb. 166.9 g (82% d. Th.), n_D^{20} 1.4579.

$C_{20}H_{42}NO_5P$ (407.6) Ber. C 58.9 H 10.3 N 3.4 P 7.6 Gef. C 59.1 H 10.3 N 3.4 P 7.2

Dihexyl-[γ -(*benzyl-carbamoyl*)-propyl]-phosphat (XX, R = *n*-C₆H₁₃, R' = C₆H₅·CH₂): Aus 96.5 g *N-Benzyl- γ -hydroxy-butynamid*, 142.3 g *Dihexyl-chlorophosphat* und 39.5 g Pyridin, Ausb. 191.8 g (87% d. Th.), n_D^{20} 1.4932.

$C_{23}H_{40}NO_5P$ (441.6) Ber. C 62.6 H 9.1 P 7.0 Gef. C 62.9 H 9.0 P 6.6

¹¹⁾ Z. PELCHOWICZ, J. chem. Soc. [London] 1961, 241.

*) s. Anmerkung Tab. 2.