

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 2

S. 377–716

*Hans Bock und Winfried Wiegräbe*<sup>1)</sup>

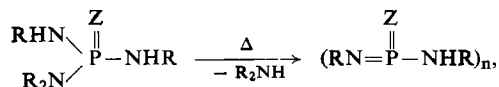
Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung, III<sup>2)</sup>

## Gibt es Phosphorsäure-amid-imide mit Phosphor(+5) der Koordinationszahl 3?

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. Juni 1965)

Untersucht wird die Thermolyse von Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-tris(alkylamiden) (Z = O, S),



bei der nach Literaturangaben monomere ( $n = 1$ ) Phosphorsäure-monoalkylamid-alkylimide mit Phosphor(+5) der Koordinationszahl 3 entstehen sollen. Als Hauptprodukt werden jedoch P/N-Vierringe ( $n = 2$ ) isoliert, die keine P=N-Doppelbindung enthalten und die auch durch HCl-Eliminierung aus Phosphorsäure-bis(monoalkylamid)-chloriden  $(\text{RHN})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  zugänglich sind. Bei der thermischen Zersetzung gemischt substituierter Tris(mono/dialkylamide) spaltet sich stets sekundäres Amin bevorzugt vor primärem ab.

Phosphinimide\*)  $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}$  besitzen formal eine P=N-Doppelbindung<sup>3)</sup>, die sich im MO-Modell durch eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen Elektronen in Stickstoff-p- und Phosphor-d-Orbitalen geeigneter Symmetrie beschreiben läßt. Die Unter-

\*) In der angelsächsischen Literatur ist die Bezeichnung „Phosphazene“, die einer rationellen Nomenklatur von Phosphor/Stickstoff-Ketten entspricht, gebräuchlich.

1) Diplomarb. *W. Wiegräbe*, Univ. München 1961.

2) II. Mittell.: *H. Bock* und *W. Wiegräbe*, *Angew. Chem.* **75**, 789 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 484 (1963); zugleich 20. Mittell. über Stickstoff-Verbindungen; 19. Mittell.: *H. Bock* und *H. tom Dieck*, *Chem. Ber.* **99**, 213 (1966).

3) *N. L. Paddock*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **58**, 168 (1964). Vgl. jedoch *R. F. Hudson*, *Pure appl. Chem.* **9**, 371 (1964).

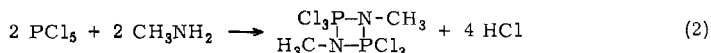
suchungen an der P=N-Doppelbindung<sup>1,4)</sup> sollten dieses Bindungssystem mit der „klassischen“ (p/p)π-Bindung zwischen Elementen der ersten Achterperiode des Periodensystems vergleichen.

### A. Additionsreaktionen an P=N-Doppelbindungen bei verschiedenen Koordinationszahlen des Phosphors

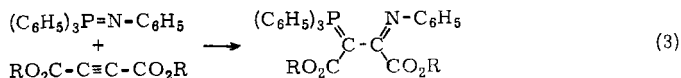
Additionsreaktionen, ein wesentlicher Reaktionstyp von (p/p)π-Bindungen, sind an P=N-Doppelbindungen bislang nicht schlüssig nachgewiesen worden:



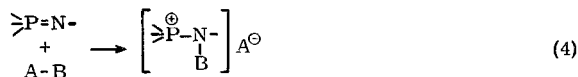
Der aus Phosphorpentachlorid und Methylamin nach (2) entstehende P/N-Vierring<sup>5)</sup> bildet sich vermutlich nicht durch Dimerisierung eines intermediären Phosphorsäuretrichlorid-methylimids, sondern durch Aminolyse<sup>6)</sup>:



Für die Umsetzung von Triphenylphosphin-phenylimid mit Acetylen-dicarbon säure ester (3) ist der Reaktionsverlauf ungeklärt; ein Additions-Zwischenprodukt ließ sich bislang nicht isolieren<sup>7)</sup>:



Auch die bekannte Phosphoniumsalz-Bildung aus Phosphinimiden<sup>8)</sup> ist als weitere Ausweichreaktion für Additionen an die P=N-Doppelbindung zu werten:



Allgemein wird bei Additionsreaktionen der Hybridisierungszustand der Doppelbindungspartner geändert und ihre Koordinationszahl erhöht. Ein Vergleich der Gleichungen (1) und (4) ergibt dabei, daß eine sp<sup>3</sup>d-Konfiguration von Phosphor(+5)

4) Dissertat. *W. Wiegräbe*, Univ. München 1963; *H. Bock* und *W. Wiegräbe*, *Chem. Ber.*, im Druck.

5) *A. C. Chapman*, *W. S. Holmes*, *N. L. Paddock* und *H. T. Searle*, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 1825. Den röntgenographischen Strukturbeweis lieferte *H. Hess*, *Techn. Hochschule Stuttgart*; vgl. Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung Mainz 1965.

6) *R. R. Holmes* und *J. A. Forstner*, *Inorg. Chem.* **1**, 89 (1962) und **2**, 380 (1963).

7) *G. W. Brown*, *R. C. Cookson*, *J. D. R. Stevens*, *T. C. W. Mak* und *J. Trotter*, *Proc. chem. Soc.* [London] **1964**, 87. Die Struktur wurde röntgenographisch gesichert durch *T. C. W. Mak* und *J. Trotter*, *Acta crystallogr.* [Kopenhagen] **18**, 81 (1965).

8) Vgl. z.B. *H. Staudinger*, *J. Meyer* und *E. Hauser*, *Hely. chim. Acta* **2**, 635 (1919) und **4**, 861 (1921) oder *R. Appel* und *F. Vogt*, *Chem. Ber.* **95**, 2225 (1962).

der Koordinationszahl 5<sup>5,9)</sup> gegenüber der üblichen sp<sup>3</sup>-Konfiguration mit der Koordinationszahl 4 nur bevorzugt sein kann, wenn die erforderliche p→d-Promovierungsenergie durch eine entsprechende Differenz der Bindungsenergien kompensiert wird. So läßt sich für die Reaktion von Triphenylphosphin-alkylimiden mit Chlorwasserstoff abschätzen<sup>4)</sup>, daß Reaktionsweg (1) gegenüber (4) um etwa 50 kcal/Mol benachteiligt ist. Begünstigt wird die Phosphor-sp<sup>3</sup>d-Konfiguration<sup>5,9)</sup> erfahrungsgemäß durch stark elektronegative Substituenten, die vermutlich über eine vergrößerte effektive Kernladung des Phosphoratoms eine d-Orbital-Kontraktion und damit Bindungsverstärkung bewirken<sup>10,11)</sup>. Weitgehend unabhängig von den Substituenten am Phosphor sollten Additionsreaktionen an die P=N-Doppelbindung jedoch dann sein, wenn sie entweder intramolekular bei konstanter Phosphor-Koordinationszahl<sup>4)</sup> (5), (6) oder aber an Phosphinimide niedrigerer Koordinationszahl erfolgen (7), da das Endprodukt hier den Phosphor stets in der begünstigten sp<sup>3</sup>-Konfiguration enthält:



Über Versuche, Phosphinimide  $\text{>P=N-}$  mit Phosphor(+5) der Koordinationszahl 3 als Ausgangsverbindungen für Reaktionen vom Typ (7) darzustellen, wird im folgenden berichtet.

## B. Versuche zur Darstellung von Phosphorsäure-amid-imiden mit Phosphor(+5) der Koordinationszahl 3

Bei der Thermolyse substituierter Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-tris(amide) **1** (Z = O, S) entstehen Verbindungen, die *Michaelis*<sup>12-14)</sup> auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen teils mit P=N-Doppelbindungen (**2**, R = Alkyl), teils als P/N-Vierringe (**3**, R = Aryl) formulierte:

9) Vgl. z. B. F. Ramirez und N. B. Desai, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2652 (1960); J. B. Hendrickson, ebenda **83**, 2018 (1961); T. Mukuyama, H. Nambu und T. Kumamoto, J. org. Chemistry **29**, 2243 (1964) oder D. B. Denney und S. D. Gough, J. Amer. chem. Soc. **87**, 138 (1965).

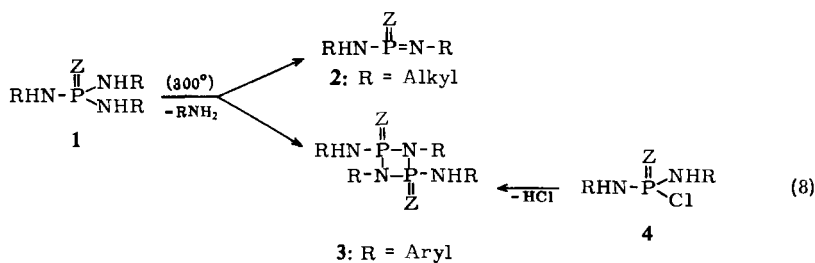
10) D. P. Craig und C. Zauli, J. chem. Physics **37**, 614 (1962). Vgl. auch D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1954**, 332.

11) H. H. Jaffe und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 466 ff., Wiley and Sons, New York 1962.

12) A. Michaelis und E. Silberstein, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 716 (1896).

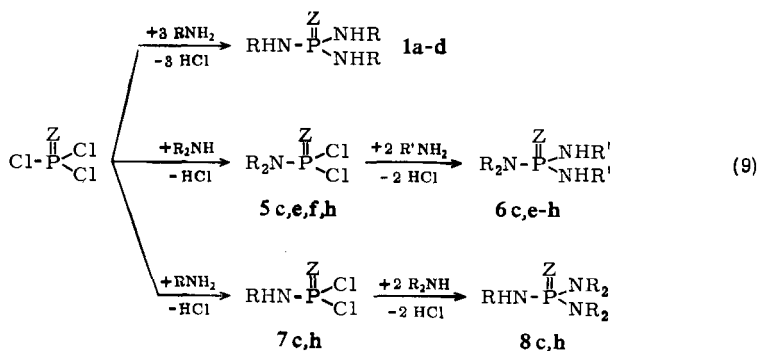
13) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **326**, 129 (1903).

14) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **407**, 290 (1915).



Für die arylsubstituierten dimeren Phosphorsäure-amid-imide **3**, die auch durch HCl-Eliminierung aus Phosphorsäure-bis(arylamid)-chloriden **4** ( $Z = \text{O}$ ) zugänglich sind<sup>15)</sup>, ließ sich die vorgeschlagene P/N-Ring-Struktur unterdessen bestätigen<sup>16)</sup>. Die alkylsubstituierten monomeren Phosphorsäure-amid-imide **2** wurden dagegen bisher nicht weiter untersucht.

Die zu den thermischen Zersetzungen benötigten Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-tris(alkylamide) der Typen **1**, **6** und **8** gewannen wir wie folgt:



Z	R	R' (nur für <b>6</b> )
a	O	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
b	S	CH <sub>3</sub>
c	S	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
d	S	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Z	R	R' (nur für <b>6</b> )
e	O	CH <sub>3</sub>
f	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
g	O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
h	S	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Die thermische Zersetzung von **1**, **6** und **8** erfolgte bei 230–300° (Metallbad) unter Stickstoffatmosphäre. Das abgespaltene Alkylamin destillierte in eine gekühlte, kalibrierte Vorlage und erlaubte so auf einfache Weise, den Reaktionsendpunkt zu bestimmen. Wie bei den drastischen Bedingungen nicht anders zu erwarten, verläuft die Zersetzung keineswegs einheitlich (vgl. auch l. c.<sup>6)</sup>): Es hinterbleibt ein zäher, oft glasartiger Rückstand, aus dem das gesuchte Phosphorsäure-monoalkylamid-alkyl-

<sup>15)</sup> R. M. Caven, J. chem. Soc. [London] 1903, 1045.

<sup>16)</sup> A. C. Buck und H. P. Lankelma, J. Amer. chem. Soc. 70, 2398 (1948).

imid **2** mühsam zu isolieren ist. Dabei entstehen aus Thiophosphorsäure-tris(alkylamiden) meist in höherer Ausbeute besser kristallisierende Thiophosphorsäure-monoalkylamid-alkylimide **2**; in vielen Fällen wurde jedoch auf eine Isolierung von **2** verzichtet. Die Thermolyse-Daten und die erhaltenen Verbindungen **2** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Daten zur Thermolyse der Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-tris(alkylamide) **1**, **6** und **8**

	Tris(alkylamid)	Zers.-Temp.	abgespaltenes Amin		Dimeres Phosphorsäureamidimid <b>2</b>	% Ausb.	Mol.-Gew. Ber.	Mol.-Gew. Gef.
1 a	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{HN}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{NH}(i\text{-C}_4\text{H}_9))_2$	280–295°	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	2 a	$[i\text{-C}_4\text{H}_9\text{HN}-\overset{\text{O}}{\text{P}}=\text{N}(i\text{-C}_4\text{H}_9)]_2$	21	380	367 <sup>c)</sup> 394 <sup>d)</sup>
b	$\text{CH}_3\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{NHCH}_3)_2$	250–280°	$\text{CH}_3\text{NH}_2$		–	–	–	–
c	$\text{C}_3\text{H}_7\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{NHC}_3\text{H}_7)_2$	250–270°	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	b	$[\text{C}_3\text{H}_7\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}=\text{NC}_3\text{H}_7]_2$	91	356	347 <sup>b)</sup> 332 <sup>c)</sup> 371 <sup>d)</sup>
d	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{NH}(i\text{-C}_4\text{H}_9))_2$	260–280°	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	c	$[i\text{-C}_4\text{H}_9\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}=\text{N}(i\text{-C}_4\text{H}_9)]_2$	56	412	445 <sup>b)</sup> 427 <sup>c)</sup> 426 <sup>d)</sup>
6 e	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{NHC}_3\text{H}_7)_2$	(>250°) <sup>a)</sup>	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$		–	–	–	–
f	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{NH}(i\text{-C}_3\text{H}_7))_2$	(>250°) <sup>a)</sup>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	d	$[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{HN}-\overset{\text{O}}{\text{P}}=\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$	30	324	324 <sup>c)</sup>
g	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	240–260°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$		–	–	–	–
e	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{NHC}_3\text{H}_7)_2$	245°	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$		–	–	–	–
h	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	265°	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$		–	–	–	–
8 e	$\text{C}_3\text{H}_7\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2$	255°	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$		–	–	–	–
h	$\text{C}_4\text{H}_9\text{HN}-\overset{\text{S}}{\text{P}}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2$	230°	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$		–	–	–	–

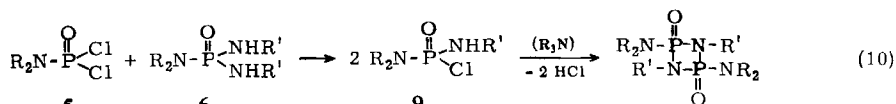
a) Nach l. c. 12–14) rasch mit freier Flamme zersetzt. b–d) Mol.-Gew. ebullioskop. in Benzol b), Chloroform c) oder Äthanol d).

Tab. 1 ist zu entnehmen, daß Substituenten R den Zersetzungspunkt nur innerhalb eines schmalen Temperaturbereiches verschieben: Die ungleich substituierten Tris(mono/dialkylamide) **6** und **8** zersetzen sich eher als die Tris(monoalkylamide) **1**. Dabei wird in **6** stets die stärker basische Dialkylamino-Gruppe bevorzugt abgespalten, obwohl die Monoalkylamine aus **6f**, **c** und **h** einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen (z. B. bei **6h**:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  77°,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$  160°). Peralkylierte Phosphorsäureamidimide  $(\text{R}_2\text{N}-\text{P}(\text{Z})=\text{NR})_n$  sind somit durch Thermolyse von Tris(mono/dialkylamiden) **6** nicht zu erhalten.

Für die aus den Zersetzungsrückständen isolierten Verbindungen **2** beweisen die zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln doppeltes Formelgewicht (Tab. 1), d. h., den mit Phosphor(+5) der Koordinationszahl 3 formulierten monomeren Phosphorsäure-alkylamid-alkylimiden **2** dürfte in Wirklichkeit eine entsprechende dimere P/N-Vierring-Struktur **3** zukommen. Um eine Ver-

fälschung der Messungen durch Assoziation in Lösung auszuschließen, wurden die Einwaagen innerhalb der durch die Methode gegebenen Grenzen variiert und zum Vergleich die Molekulargewichte der ebenfalls N-H-Bindungen enthaltenden Thiophosphorsäure-tris(monoalkylamide) **1c** und **1d** bestimmt; diese entsprechen jeweils dem einfachen Formelgewicht. Solvolyse- oder Zersetzungsreaktionen während der ebullioskopischen Bestimmungen lassen sich ebenfalls ausschließen: **2b** wurde nach mehrstündigem Erhitzen in Äthanol, Phenol oder  $n/_{10}$  HCl jeweils quantitativ zurück-erhalten.

Schließlich war als weitere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die zunächst entstandenen monomeren Phosphorsäure-alkylamid-alkylimide unter unseren Thermolyse-Bedingungen irreversibel dimerisierten. Aus diesem Grunde versuchten wir, monomeres  $(C_2H_5)_2N-P(O)=N(i-C_3H_7)$  durch eine unabhängige Synthese<sup>15)</sup> über Konproportionierung von **5** und **6** sowie nachfolgende HCl-Eliminierung aus **9** bei 20° darzustellen:



**2e:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Mol.-Gew. Ber. 352.4

Gef. 328 ebullioskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

345 kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

350 kryoskop. in CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

Das erhaltene Produkt (**2e**) erwies sich jedoch trotz der schonenden Darstellungsweise wie die Thermolyseprodukte **2a**–**d** als dimer und sollte daher ebenfalls die für phenylsubstituierte „Phosphazole“ nachgewiesene P/N-Vierring-Struktur<sup>16)</sup> **3** aufweisen.

Die durchgeführten Versuche ergeben somit, daß sich monomere Phosphorsäure-alkylamid-alkylimide RHN–P(Z)=NR mit Phosphor(+5) der Koordinationszahl 3 unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht darstellen lassen.

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg danken wir für stets großzügige Förderung, Herrn D. Bathelt für die Durchführung ergänzender Versuche.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-alkylamide

#### *Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-tris(monoalkylamide) 1*

*Allgemeine Vorschrift:* Zur eisgekühlten Lösung von 1.9 Mol *Monoalkylamin* in 200 ccm Äther läßt man 0.3 Mol *Phosphorsäure-* oder *Thiophosphorsäure-trichlorid* in 500 ccm Äther tropfen. Nach 2 Stdn. Rückflußkochen wird das ausgeschiedene Alkylaminhydrochlorid abfiltriert und der Äther abgezogen. Das zurückbleibende **1** kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. *Thiophosphorsäure-tris(methylamid) (1b)* wird abweichend von obiger Vorschrift isoliert, indem man das Methylaminhydrochlorid mit Wasser ausschüttelt. Dabei bleibt das in Äther und Wasser schwerlösliche **1b** zurück.

Tab. 2. Eigenschaften und Analysenwerte der dargestellten Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-alkylamide **1, 5, 6, 7 und 8**

	Name, Aussehen	% Ausb. Schmp. bzw. Sdn. /Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Mol.- Gew.
				C	H	N	
1a	Phosphorsäure-tris(isobutylamid), farblose Nadeln	75	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> OP (263.4)	Ber. 54.75	11.49	15.96	
		57°		Gef. 54.63	11.42	15.74	
b	Thiophosphorsäure-tris(methylamid), farblose Kristalle	34	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> PS (153.2)	Ber. 23.53	7.84	27.44	
		108°		Gef. 23.83	8.00	27.42	
c	Thiophosphorsäure-tris(propylamid), farblose Nadeln	67	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> PS (237.4)	Ber. 45.57	10.12	17.72	253 a)
		75°		Gef. 45.59	10.03	17.42	
d	Thiophosphorsäure-tris(isobutylamid), farblose Nadeln	53	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> PS (279.4)	Ber. 51.58	10.82	15.02	296 a)
		78°		Gef. 51.89	10.66	14.70	
5e	Phosphorsäure-dimethylamid-dichlorid, farbloses Öl	78	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> NOP (162.0)	Ber. 14.83	3.73	8.65	
		95°/10		Gef. 15.10	3.90	8.67	
f	Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid, farbloses Öl	64	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NOP (190.1)	Ber. 25.28	5.30	7.37	
		101°/12		Gef. 25.63	5.53	7.13	
c	Thiophosphorsäure-dipropylamid-dichlorid, farbloses Öl	35	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> NPS (234.2)	Ber. 30.77	6.03	5.98	
		123°/17		Gef. 31.21	6.28	6.22	
h	Thiophosphorsäure-dibutylamid-dichlorid, farbloses Öl	16	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> NPS (262.2)	Ber. 36.64	6.87	5.38	
		143°/17		Gef. 37.20	7.15	5.84	
7c	Thiophosphorsäure-propylamid-dichlorid, farbloses Öl	69	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> NPS (192.1)	Ber. 18.75	4.17	7.29	
		121°/17		Gef. 19.02	4.22	7.63	
h	Thiophosphorsäure-butylamid-dichlorid, farbloses Öl	78	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NPS (206.1)	Ber. 23.30	4.85	6.79	
		115°/17		Gef. 23.93	4.94	6.75	
6e	Phosphorsäure-bis(propylamid)-dimethylamid, farbloses Öl	92	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> OP (207.3)	Ber. 46.37	10.62	20.24	
		Zers.		Gef. 46.74	10.80	19.97	
f	Phosphorsäure-bis(isopropylamid)-diäthylamid, farbloses Öl	71	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> OP (233.3)	Ber. 51.48	10.37	18.01	
		137°/10-2		Gef. 50.54	11.42	17.78	
g	Phosphorsäure-bis(butylamid)-diäthylamid, farbloses Öl	90	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> OP (263.4)	Ber. 54.75	11.40	15.93	
		Zers.		Gef. 54.44	11.50	15.75	
c	Thiophosphorsäure-bis(propylamid)-dipropylamid, farbloses Öl	63	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> PS (279.4)	Ber. 51.61	10.75	15.05	
		Zers.		Gef. 51.06	10.67	14.64	
h	Thiophosphorsäure-bis(butylamid)-dibutylamid, farbloses Öl	69	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>3</sub> PS (365.6)	Ber. 57.31	11.34	12.53	
		Zers.		Gef. 57.44	11.53	12.32	
8c	Thiophosphorsäure-bis(dipropylamid)-propylamid, farbloses Öl	73	C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> PS (321.5)	Ber. 56.07	11.21	13.10	
		Zers.		Gef. 55.69	11.18	13.47	
h	Thiophosphorsäure-bis(dibutylamid)-butylamid, farbloses Öl	75	C <sub>20</sub> H <sub>46</sub> N <sub>3</sub> PS (391.7)	Ber. 61.38	11.76	10.74	
		Zers.		Gef. 61.66	11.83	10.51	

a) Ebullioskop. in Benzol.

b) Ebullioskop. in Chloroform.

#### *Phosphorsäure-dialkylamid-dichloride 5e, f*

*Allgemeine Vorschrift*<sup>12, 13):</sup> 4 Mol *Dialkylamin* in 400 ccm Äther werden unter Eis/Kochsalz-Kühlung zu 12 Mol *Phosphorsäure-trichlorid* getropft. Nach Abziehen des Äthers kocht man 20 Stdn. unter Rückfluß, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, zieht überschüss. Phosphorsäure-trichlorid i. Vak. ab und destilliert **5e** und **f** i. Vak.

**Thiophosphorsäure-dialkylamid-dichloride 5c,h**

*Allgemeine Vorschrift:* 0.4 Mol *Dialkylamin* vereinigt man ohne Lösungsmittel mit 0.2 Mol *Thiophosphorsäure-trichlorid* und kocht den Reaktionsbrei 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf destilliert. Nach Ausäthern des Destillates und Abziehen des Äthers führt Destillation i. Vak. zu reinem **5c** und **h** (Tab. 2).

**Thiophosphorsäure-monoalkylamid-dichloride 7c,h**

*Allgemeine Vorschrift:* 1.6 Mol *Monoalkylaminhydrochlorid* werden mit 3.25 Mol *Thiophosphorsäure-trichlorid* bis zum Ende der HCl-Entwicklung etwa 20 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Aus den entstandenen braunen Ölen isoliert man **7c** und **h** durch Destillation i. Vak. (Tab. 2).

**Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-bis(monoalkylamid)-dialkylamide 6 sowie Thiophosphorsäure-bis(dialkylamid)-monoalkylamide 8**

*Allgemeine Vorschrift:* Die Darstellung erfolgt — entsprechend der von **1** — aus den Dichloriden **5** und **7** durch Umsetzung mit dem betreffenden *Amin* in äther. Lösung. Die nach Auswaschen des Alkylaminhydrochlorides und Vertreiben des Äthers zurückbleibenden zähen Öle lassen sich jedoch nicht unzersetzt destillieren. Letzte hartnäckig anhaftende Lösungsmittelreste werden daher i. Vak. entfernt; es hinterbleibt reines **6c,e—h** oder **8c,h** (Tab. 2).

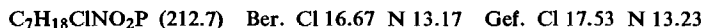
**Thermolyse der Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-alkylamide**

30–90 mMol **1**, **6** oder **8** werden unter Stickstoff in einem Destillationskolben mit einem Metallbad bis zur beginnenden Zersetzung — erkennbar durch Blasenziehen der Schmelze — erhitzt. Das entstehende *Alkylamin* (Tab. 1) destilliert in eine gekühlte, kalibrierte Vorlage und wird anhand von Sdp. oder Brechungsindex oder als Benzolsulfamid identifiziert. Nachdem 70–90% der stöchiometrischen Alkylamin-Menge abgespalten sind, verlangsamt sich die Thermolyse; weiteres Erhitzen führt zu nicht mehr aufzuarbeitenden Rückständen.

Aus manchen Zersetzungsprodukten ließen sich durch intensives Verreiben mit Lösungsmitteln und oftmaliges Umkristallisieren des so gewonnenen Rohproduktes aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle **2a—d** gewinnen (Tab. 3).

**HCl-Eliminierung aus Phosphorsäure-bis(alkylamid)-chlorid**

*Phosphorsäure-diäthylamid-isopropylamid-chlorid (9):* Je 0.1 Mol **5f** und **6f** werden in 50 ccm Dibutyläther kurz aufgekocht. Das beim Abkühlen abgeschiedene gelbliche Öl wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit; Ausb. 0.11 Mol (55%) mit Sdp.<sub>0.01</sub> 142°.



*Dimeres Phosphorsäure-diäthylamid-isopropylimid (2e)* wird am besten ohne Isolierung von **9** im Eintopf-Verfahren aus **5f** und **6f** erhalten: Je 0.1 Mol **5f** und **6f** erhitzt man in 100 ccm Benzol  $\frac{1}{2}$  Sde. unter Rückfluß, versetzt nach Erkalten mit 0.2 Mol Triäthylamin und filtriert das sofort ausfallende Triäthylaminhydrochlorid ab. Das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende braune Öl scheidet nach einigen Stdn. 0.01 Mol = 9% farblose Nadeln ab, die nach Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Triäthylamin bei 91–92° schmelzen. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung s. Tab. 3.



Tab. 3. Eigenschaften und Analysenwerte der dargestellten dimeren Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-amid-imide 2a – e

	Verbindung	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Mol.-Gew. Gef.
				C	H	N	
2a	Dimeres Phosphorsäure-isobutylamid-isobutylimid, farblose Kristalle	21 279°	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (380.5)	Ber. 50.53 Gef. 50.82	10.00 10.26	14.79 15.08	367 <sup>a)</sup> 394 <sup>b)</sup>
b	Dimeres Thiophosphorsäure-propylamid-propylimid, farblose Kristalle	92 157°	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (356.5)	Ber. 40.43 Gef. 40.74	8.48 8.61	15.66 15.42	332 <sup>a)</sup> 371 <sup>b)</sup> 347 <sup>c)</sup>
c	Dimeres Thiophosphorsäure-isobutylamid-isobutylimid, farblose Kristalle	56 151°	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (412.6)	Ber. 46.57 Gef. 46.80	9.27 9.30	13.58 13.48	427 <sup>a)</sup> 426 <sup>b)</sup> 445 <sup>c)</sup>
d	Dimeres Phosphorsäure-isopropylamid-isopropylimid, farblose Kristalle	30 270°	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (324.4)	Ber. 44.44 Gef. 44.46	9.32 9.17	17.28 17.57	325 <sup>a)</sup>
e	Dimeres Phosphorsäure-diäthylamid-isopropylimid, farblose Kristalle	9 92°	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (352.4)	Ber. 47.71 Gef. 47.93	9.72 9.58	15.90 15.86	328 <sup>c)</sup> 345 <sup>d)</sup> 350 <sup>e)</sup>

a) Ebullioskop. in CHCl<sub>3</sub>. b) Ebullioskop. in Äthanol. c) Ebullioskop. in Benzol. d) Kryoskop. in Benzol.  
e) Kryoskop. in Essigsäure.

[307/65]