

Lucretia Almasi und Ladislau Paskucz

Über heteroorganische Verbindungen, XXXII¹⁾

Aroylimido-thiophosphorsäure-*O,O*-dialkylester-*S*-methylester

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 2. März 1967)

Es wird über neue Vertreter der Aroylimido-thiophosphorsäure-*O,O*-dialkylester-*S*-methylester berichtet, ihr Verhalten gegen Alkalien bzw. Säuren untersucht und die bisher unbekannte Bindungsrefraktion der P=N-Bindung bestimmt.

In der Verbindungsgruppe $(RO)_2(CH_3S)P=NCOAr$ ist bisher nur der Vertreter **1** bekannt²⁾. Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsgruppe wenig untersucht wurden, beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit die Darstellung weiterer Substanzen dieses Typs, die die Bestimmung der bisher unbekanntenen Bindungsrefraktion der P=N-Bindung und die Reaktionen mit Basen bzw. Säuren ermöglichen.

Die neuen Vertreter **2–9** wurden wie **1**²⁾ durch Einwirkung von Methyljodid auf die Natriumsalze der Aroylamido-thiophosphorsäure-*O,O*-dialkylester dargestellt.

	R	Ar		R	Ar
$(RO)_2\overset{\text{h}}{\underset{\text{N-CO-Ar}}{\text{P}}}-S-CH_3$	1	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅		6	i-C ₃ H ₇ 4-H ₃ C-C ₆ H ₄
	2	n-C ₃ H ₇ C ₆ H ₅		7	C ₂ H ₅ 4-Cl-C ₆ H ₄
	3	i-C ₃ H ₇ C ₆ H ₅		8	n-C ₃ H ₇ 4-Cl-C ₆ H ₄
	4	C ₂ H ₅ 4-H ₃ C-C ₆ H ₄		9	i-C ₃ H ₇ 4-Cl-C ₆ H ₄
	5	n-C ₃ H ₇ 4-H ₃ C-C ₆ H ₄			

Alle erhaltenen Verbindungen sind im Hochvakuum destillierbare, farblose oder gelbliche Flüssigkeiten. **6** und **9** erstarren nach einiger Zeit bei niedrigen Temperaturen zu einem Kristallbrei. Analysen und IR-Spektren (1350–1360 und 1620/cm für P=N bzw. konjugiertes C=O) sind im Einklang mit Konstitution bzw. Struktur.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten neuen Aroylamido-thiophosphorsäure-*O,O*-dialkylester **10–15** erhielten wir auf demselben Wege wie die von uns früher beschriebenen Vertreter dieser Verbindungsklasse²⁾.

¹⁾ XXXI. Mitteil.: L. Almasi und A. Hantz, Rev. roum. Chim., im Druck.

²⁾ L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **99**, 3293 (1966).

	R	Ar
$(RO)_2P=S$ $ $ $NH-CO-Ar$	10	C_2H_5 $4-H_3C-C_6H_4$
	11	$n-C_3H_7$ $4-H_3C-C_6H_4$
	12	$i-C_3H_7$ $4-H_3C-C_6H_4$
	13	C_2H_5 $4-Cl-C_6H_4$
	14	$n-C_3H_7$ $4-Cl-C_6H_4$
	15	$i-C_3H_7$ $4-Cl-C_6H_4$

Die bisher unbekannte Refraktion der $P=N$ -Bindung haben wir nach der Gleichung $R_D = MR_D - (43.925 + R_{Dn})$ berechnet, wobei MR_D die gefundene Molrefraktion nach Lorenz-Lorentz, 43.925 die Summe der Refraktionen von $P-S$, 2 $P-O$, 2 $O-C$, $C-S$, $C-N$, $C=O$, $C_{ar}-C$ sowie von 6 $C_{ar}-C_{ar}$ -Bindungen und R_{Dn} die Summe der $C-C$, $C-H$ -Bindungen und deren am Benzolkern befindlichen Substituenten bedeuten.

Den berechneten Molrefraktionen legten wir die von Vogel und Mitarbb.³⁾ sowie Sayre⁴⁾ bestimmten, auf die D-Linie bezogenen Mittelwerte der Bindungsrefraktionen zugrunde und nicht die Atomrefraktionen, da die Refraktion ihren Ursprung in den Bindungselektronen und nicht in den Atomen hat.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der Refraktionsmittelwert der $P=N$ -Bindung 0.62 cm^3 ist, und daß die berechneten Molrefraktionen (unter Verwendung dieses Bindungsrefraktionsmittelwertes) mit den nach Lorenz-Lorentz gefundenen übereinstimmen (Abweichung $0.01-0.38$).

Tab. 1. Physikalische Konstanten der Verbindungen 1-9

Verbindung	Sdp./Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D gef.	MR_D ber. ohne $P=N$ -Bindung	R_D der $P=N$ -Bindung	MR_D ber. *)
1	136°/0.15	1.5425	1.1763	76.92	76.68	0.24	77.30
2	152°/0.2	1.5360	1.1365	86.52	85.98	0.54	86.60
3	143°/0.2	1.5325	1.1290	86.63	85.98	0.65	86.60
4	154°/0.2	1.5475	1.1616	82.33	81.62	0.71	82.24
5	160°/0.2	1.5340	1.1171	91.66	90.92	0.74	91.54
6	162°/0.2	1.5325	1.1152	91.60	90.92	0.68	91.54
7	156°/0.2	1.5550	1.2516	82.51	81.88	0.63	82.50
8	156°/0.15	1.5450	1.2063	91.68	90.94	0.74	91.56
9	161°/0.2	1.5405	1.1991	91.60	90.94	0.66	91.56
Mittelwert:						0.62 cm^3	

*) Alle Molrefraktionen wurden berechnet auf Grund der Additivität der Bindungsrefraktionen unter Benützung des Mittelwertes 0.62 für die Bindungsrefraktion der $P=N$ -Bindung.

Unter Benützung des hier ermittelten $P=N$ -Bindungsrefraktionsmittelwertes werden die Molrefraktionen von 20 in der Literatur beschriebenen Verbindungen verschiedener Struktur (Tab. 2) berechnet; sie stimmen befriedigend (Abweichung $0.01-0.45$) mit den nach Lorenz-Lorentz gefundenen Werten überein.

³⁾ A. I. Vogel, M. T. Cresswell, G. Jeffery und J. Leicester, J. chem. Soc. [London] 1952, 514.

⁴⁾ R. Sayre, J. Amer. chem. Soc. 80, 5438 (1958).

Tab. 2. Molrefraktionen der in der Literatur beschriebenen Verbindungen auf Grund des von uns ermittelten P=N-Bindungsrefraktionswertes

Verbindung	MR_D gef.	MR_D ber.	Literatur *)
$\text{CH}_3\text{CON}=\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	68.71	68.49	143
$\text{CH}_3\text{OCON}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{Cl}(p))_3$	116.75	116.38	143
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CON}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	58.76	59.19	144
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	74.57	74.32	144
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	88.67	88.26	144
$\text{ClCH}_2\text{CON}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	59.24	59.38	144
$\text{Cl}_2\text{CHCON}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	64.63	64.22	144
$\text{Cl}_3\text{CCON}=\text{P}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$	95.01	94.96	146
$\text{ClHC}=\text{CCIN}=\text{PCl}_3$	47.17	47.62	210
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCIN}=\text{PCl}_3$	52.80	52.46	210
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHN}=\text{PCl}_3$	51.97	52.38	211
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{N}=\text{PCl}_3$	52.44	52.38	211
$(\text{ClCH}_2)_2\text{CHN}=\text{PCl}_3$	52.38	52.75	211
$(\text{CH}_3)_3\text{CCCl}_2\text{CHClN}=\text{PCl}_3$	71.20	71.53	211
$(\text{CH}_3)_2\text{CClCHClN}=\text{PCl}_3$	57.19	57.50	211
$\text{CH}_3\text{N}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	49.91	49.93	214
$\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	52.45	52.44	249
$\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	66.77	66.38	249
$\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	80.39	80.32	249
$\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	79.95	80.32	250

*) Die verwendeten physikalischen Konstanten der Verbindungen sind aus den in dieser Spalte angegebenen Seiten der Monographie *G. I. Derkatsch, I. N. Jmurowa, A. V. Kirsanow, V. I. Schewtsenko und A. S. Stepanek, „Phosphazo soedinenia“, Izd. Naukova Dumka, Kiew 1965, entnommen.*

Der aus der Literatur entnommene Bindungsrefraktionswert⁴⁾ der P=O-Bindung wie auch der von uns ermittelte P=N-Wert (Bindungen mit beteiligtem p_π - d_π -Orbital) sind unerwartet klein. Diese Anomalie ist wahrscheinlich dem folgenden Sachverhalt zuzuschreiben: die Bindungsrefraktionen des Phosphors waren bisher auf Grund der Refraktion von dreibindigen Phosphor-Verbindungen berechnet worden, die bekanntlich ein einsames Elektronenpaar am Phosphoratom enthalten. Dieses Elektronenpaar ist relativ leicht polarisierbar, sein Beitrag zur gesamten Molrefraktion wurde bisher aber nicht berücksichtigt. Deshalb hatte man für die einzelnen Bindungsrefraktionen relativ große Werte erhalten, die in Wirklichkeit nicht allein den einzelnen Bindungen entsprachen. So haben *Kuhtin* und *Kirilowa*⁵⁾ die Bindungsrefraktion für die P—O-Bindung auf Grund der Refraktion von Verbindungen mit fünfwertigem Phosphor, die kein freies Elektronenpaar enthalten, bestimmt. Damit wird verständlich, daß auch in Verbindungen mit vierbindigem Phosphor, die ebenfalls kein einsames Elektronenpaar am Phosphoratom enthalten, die oben erwähnte Anomalie auftritt. Dieses Problem wird in neuesten Arbeiten^{6,7)} auch für andere Elemente, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen bzw. Bindigkeiten auftreten können, beobachtet; entsprechend haben die Autoren^{6,7)} Versuche unternommen, den Refraktionsbeitrag des einsamen Elektronenpaares zu bestimmen. Im Falle der phosphororganischen Verbindungen ist die Lage noch dadurch erschwert, daß die Fünfwertigkeit ihres Phosphoratoms nur in wenigen Fällen mit Sicherheit bestätigt wurde.

⁵⁾ *V. A. Kuhtin* und *K. M. Kirilowa*, *J. allg. Chem. (russ.)* **32**, 2797 (1962), *C. A.* **58**, 8489 d (1963).

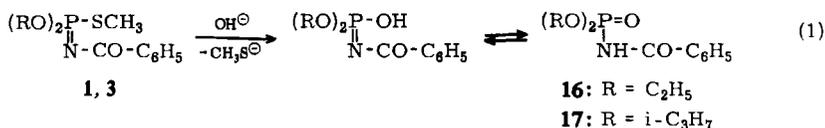
⁶⁾ *M. J. Aroney, R. J. W. Lefèvre* und *J. D. Saxby*, *Austral. J. Chem.* **18**, 253 (1965).

⁷⁾ *F. Gallais* und *J. F. Labarre*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **263** (C), 1202 (1966).

Vorläufig sind also zur Reinheitsprüfung und Strukturbestimmung von phosphororganischen Verbindungen die bisher in der Literatur^{3,4)} angegebenen Werte der Bindungsrefraktionen verwendbar.

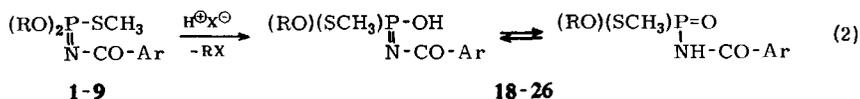
Es ist bekannt, daß in vierbindigen phosphororganischen Verbindungen die partielle Lokalisierung des p_{π} - d_{π} -Orbitals die Eigenschaften des Systems bestimmt. Wegen der räumlichen Gestalt des d -Orbitals des Phosphors im Vergleich zum p -Orbital des Stickstoffatoms (in der $N-X$ -Bindung ist die Elektronendichte in der Nähe des Stickstoffatoms konzentriert) kommt der p_{π} - d_{π} -Bindung⁸⁾ eine Polarität zu. Deshalb hat das Phosphoratom einen stärker elektrophilen Charakter als das Stickstoffatom, was sich auch im Verhalten derartiger Phosphor-Verbindungen gegen Alkalien bzw. Säuren äußert.

Die OH^{\ominus} -Gruppe wird als Nucleophil die Bindungen des Phosphors angreifen und sie spalten. Da die Bindungsenergie einer $P-S$ -Bindung 55 kcal/Mol, die der $P-O$ -Bindung 86 kcal/Mol beträgt⁹⁾, war es möglich, unter geeigneten Bedingungen eine selektive alkalische Hydrolyse auszuführen, die zur Spaltung der $P-S$ -Bindung unserer Verbindungen führt (Gl. 1):



Die erhaltenen Substanzen (**16**, **17**) gehören zu einer Verbindungsklasse, die eingehend untersucht wurde^{10,11)}. IR-Spektrum und Schmelzpunkt von **17** stimmen mit den Literaturdaten¹⁰⁾ überein.

Bei Einwirkung von Säuren auf **1-9** sollten die $O-C$ - bzw. $S-C$ -Bindungen angegriffen werden. Da die Spaltung dieser Bindungen durch Säuren eine Heterolyse ist, und die Paulingschen Elektronegativitäten der C - und S -Atome identisch sind (2.5), während die des O -Atoms 3.5 beträgt¹²⁾, ist zu erwarten, daß eine selektive Hydrolyse an der $O-C$ -Bindung erfolgt.



	R	Ar		R	Ar	
X = Cl, SP(S)(OC ₂ H ₅) ₂	18	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	23	i-C ₃ H ₇	4-H ₃ C-C ₆ H ₄
	19	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	24	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄
	20	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	25	n-C ₃ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄
	21	C ₂ H ₅	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	26	i-C ₃ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄
	22	n-C ₃ H ₇	4-H ₃ C-C ₆ H ₄			

⁸⁾ N. Paddock, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **18**, 169 (1964).

⁹⁾ R. F. Hudson, Pure appl. Chem. **9**, 371 (1964).

¹⁰⁾ V. A. Schokol und G. I. Derkatsch, J. allg. Chem. (russ.) **35**, 1468 (1965), C. A. **63**, 14750a (1965).

¹¹⁾ V. A. Giliarow, E. N. Zwetkow und M. I. Kabatschnik, J. allg. Chem. (russ.) **36**, 274 (1966), C. A. **64**, 17408e (1966).

¹²⁾ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., S. 90, Cornell University Press, London: Oxford University Press 1960.

Die experimentellen Befunde bestätigen dies, da die Reaktion nach Gleichung (2) verläuft und zu einer neuen Verbindungsgruppe mit einem asymmetrischen Phosphoratom führt. Wird Dithiophosphorsäure-*O.O*-diäthylester als Säure verwendet, so erhält man z. B. aus **1** das selbe Produkt (**18**) wie mit HCl neben Dithiophosphorsäure-*O.O.S*-triäthylester, deren physikalische Konstanten identisch mit den in der Literatur¹³⁾ angegebenen sind.

Alle Verbindungen sind kristallin. Analysen und IR-Spektren sind im Einklang mit ihrer Konstitution bzw. Struktur. Die IR-Spektren enthalten Banden bei 555/cm, eine Doppelbande im Gebiet 1215–1270/cm, bei 1685/cm und eine breite Bande im Gebiet 3000–3200/cm, die den P–S-, P=O-, C=O- bzw. assoziierten NH-Gruppen entsprechen.

In kristallinem Zustande sind alle Verbindungen assoziiert (eine breite Bande im Gebiet 3000–3200/cm); in 0.01 *m* CCl₄-Lösung zeigt ihr IR-Spektrum ein Gleichgewicht zwischen monomeren und assoziierten Molekeln an (außer den Assoziationsbanden tritt eine neue schmale Bande bei 3415/cm auf, die N–H-Valenzschwingung der Monomeren). Der Protonenacceptor der Wasserstoffbrückenbindung könnte die P=O- oder die C=O-Gruppe sein. Da die Frequenz der C=O-Gruppe (1685/cm) der kristallinen Probe auch in 0.01 *m* Lösung unverändert bleibt, während die der P=O-Gruppe sich nach höheren Frequenzen hin verbreitert (1215–1240/cm), ist die P=O-Gruppe der Protonenacceptor.

Die Wasserstoffbrückenbindungen dieser Substanzen sind stärker als die der früher beschriebenen²⁾ Benzoylamido-thiophosphorsäure-*O.O*-dialkylester *) (Protonenacceptor C=O-Gruppe), bei denen in 10⁻³ *m* Lösung die Assoziation völlig verschwindet, während im Falle der Verbindungen **18**–**26** bei dieser Konzentration die IR-Spektren noch starke Assoziationsbanden aufweisen. Im Einklang damit ergibt die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes von **18** in Benzol Werte, die doppelt so groß sind wie der theoretisch berechnete; das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht des Benzoylamido-thiophosphorsäure-*O.O*-diäthylesters entspricht dagegen²⁾ dem der monomeren Molekeln.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren *) der Verbindungen **2**–**9** wurden mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer (Küvetten mit 0.02 mm Schichtdicke) aufgenommen, alle anderen wurden in Nujol und CCl₄-Lösung gemessen.

Die Verbindungen **2**–**9** (Tab. 3) stellten wir nach derselben Methode wie **1** dar²⁾. Anstatt Benzol wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet und 90 Min. unter Rückfluß erhitzt.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Verbindungen **10**–**15** (Tab. 4) wurden nach der in l. c.²⁾ beschriebenen Methode 1 gewonnen.

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

¹³⁾ M. I. Kabatschnik und T. A. Matriukowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 727, C. A. 47, 9909 a (1953).

Tab. 3. Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen 2–9 (physikalische Konstanten vgl. Tab. 1)

Verbindung	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
			C	H	P	S
Benzoylimido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -dipropylester- <i>S</i> -methylester (2)	81	C ₁₄ H ₂₂ NO ₃ PS (315.3)	Ber. 53.30 Gef. 53.62	7.03 7.18	9.82 9.89	10.17 9.85
Benzoylimido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diisopropylester- <i>S</i> -methylester (3)	74	C ₁₄ H ₂₂ NO ₃ PS (315.3)	Ber. 53.30 Gef. 53.20	7.03 6.80	9.82 9.99	10.17 10.21
<i>p</i> -Toluoylimido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diäthylester- <i>S</i> -methylester (4)	86	C ₁₃ H ₂₀ NO ₃ PS (301.3)	Ber. 51.80 Gef. 51.89	6.69 6.78	10.28 9.99	10.64 10.75
<i>p</i> -Toluoylimido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -dipropylester- <i>S</i> -methylester (5)	79	C ₁₅ H ₂₄ NO ₃ PS (329.4)	Ber. 54.68 Gef. 54.58	7.34 7.40	9.41 9.32	9.73 9.77
<i>p</i> -Toluoylimido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diisopropylester- <i>S</i> -methylester (6)	86	C ₁₅ H ₂₄ NO ₃ PS (329.4)	Ber. 54.68 Gef. 54.49	7.34 7.49	9.41 9.52	9.73 10.07
[4-Chlor-benzoylimido]-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diäthylester- <i>S</i> -methylester (7)	85	C ₁₂ H ₁₇ ClNO ₃ PS (321.7)	Ber. 44.78 Gef. 44.75	5.33 5.25	9.63 9.64	9.97 10.39
[4-Chlor-benzoylimido]-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -dipropylester- <i>S</i> -methylester (8)	84	C ₁₄ H ₂₁ ClNO ₃ PS (349.8)	Ber. 48.07 Gef. 47.98	6.05 6.14	8.85 8.77	9.17 9.19
[4-Chlor-benzoylimido]-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diisopropylester- <i>S</i> -methylester (9)	86	C ₁₄ H ₂₁ ClNO ₃ PS (349.8)	Ber. 48.07 Gef. 48.15	6.05 6.05	8.85 8.73	9.17 9.77

Tab. 4. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen 10–15 (nach Umkristallisieren aus Benzin)

Verbindung	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
			C	H	P	S
<i>p</i> -Toluoylamido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diäthylester (10)	90° (60)	C ₁₂ H ₁₈ NO ₃ PS (287.3)	Ber. 50.16 Gef. 49.82	6.31 6.40	10.78 10.77	11.16 10.75
<i>p</i> -Toluoylamido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -dipropylester (11)	66° (20)	C ₁₄ H ₂₂ NO ₃ PS (315.3)	Ber. 53.31 Gef. 52.98	7.03 7.11	9.82 9.89	10.17 10.44
<i>p</i> -Toluoylamido-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diisopropylester (12)	84° (53)	C ₁₄ H ₂₂ NO ₃ PS (315.3)	Ber. 53.31 Gef. 53.71	7.03 7.33	9.82 9.89	10.17 10.01
[4-Chlor-benzamido]-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diäthylester (13)	104° (57)	C ₁₁ H ₁₅ ClNO ₃ PS (307.7)	Ber. 42.93 Gef. 43.27	4.91 5.28	10.07 10.10	10.42 10.65
[4-Chlor-benzamido]-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -dipropylester (14)	77° (25)	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS (335.8)	Ber. 46.49 Gef. 46.21	5.70 5.34	9.23 9.24	9.55 10.11
[4-Chlor-benzamido]-thiophosphorsäure- <i>O,O</i> -diisopropylester (15)	118° (60)	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS (335.8)	Ber. 46.49 Gef. 46.32	5.70 5.74	9.23 8.88	9.55 9.94

Alkalische Hydrolyse der Verbindungen 1 und 3: Unter heftigem Rühren wird ein Gemisch von 1.0 g **1** bzw. **3** und 10 ccm 20-proz. wäßr. *Natronlauge* 30 Min. auf 50° gehalten. Bei Raumtemp. scheidet sich ein Kristallbrei aus, der sich bei Zugabe von 10 ccm Wasser löst. Die Lösung wird filtriert und mit konz. Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl ausscheidet, das beim Aufbewahren bei 5° nach einigen Tagen (im Falle von **3** nach einigen Stdn.) zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach wiederholter Auflösung in *Natronlauge* und Ausfällen mit Säure wird aus Benzin/Benzol (9 : 1) umkristallisiert.

Benzamido-phosphorsäure-diäthylester (16): Schmp. 78°, Ausb. 0.4 g (45 %).

$C_{11}H_{16}NO_4P$ (257.2) Ber. C 51.36 H 6.27 P 12.05 Gef. C 50.80 H 6.26 P 12.11

Benzamido-phosphorsäure-diisopropylester (17): Schmp. 106–108° (Lit.¹⁰⁾: 107–109°, Ausb. 0.5 g (55 %).

$C_{13}H_{20}NO_4P$ (285.3) Ber. P 10.86 Gef. P 10.55

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 1–9: In die Lösung von 1.0 g Substanz in 10 ccm absol. Benzol wird bei Raumtemp. 45 Min. ein trockener *Chlorwasserstoff*-Strom geleitet, dann das Benzol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird beim Stehenlassen kristallin, und zwar im Falle der Verbindungen mit $R = C_2H_5$ und $i-C_3H_7$ nach einigen Stdn., in den anderen Fällen nach 24 Stdn. bei 5°. Man kristallisiert aus Benzin/Benzol (9 : 1) (bei $R = C_2H_5$ aus reinem Benzin) um (s. Tab. 5).

Tab. 5. Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Verbindungen 18–26

Verbindung	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
			C	H	P	S
Benzamido-thiophosphorsäure- <i>O</i> -äthylester- <i>S</i> -methylester (18)	99° (85)	$C_{10}H_{14}NO_3PS$ (259.2)*	Ber. 46.33 Gef. 46.58	5.44 5.25	11.95 11.90	12.37 11.95
Benzamido-thiophosphorsäure- <i>O</i> -propylester- <i>S</i> -methylester (19)	75° (81)	$C_{11}H_{16}NO_3PS$ (273.3)	Ber. 48.33 Gef. 48.56	5.90 5.90	11.34 11.39	11.72 11.91
Benzamido-thiophosphorsäure- <i>O</i> -isopropylester- <i>S</i> -methylester (20)	137° (89)	$C_{11}H_{16}NO_3PS$ (273.3)	Ber. 48.33 Gef. 48.56	5.90 5.81	11.34 11.06	11.72 12.09
<i>p</i> -Toluoylamido-thiophosphorsäure- <i>O</i> -äthylester- <i>S</i> -methylester (21)	105° (85)	$C_{11}H_{16}NO_3PS$ (273.3)	Ber. 48.33 Gef. 48.48	5.90 6.17	11.34 11.23	11.72 11.32
<i>p</i> -Toluoylamido-thiophosphorsäure- <i>O</i> -propylester- <i>S</i> -methylester (22)	74° (82)	$C_{12}H_{18}NO_3PS$ (287.3)	Ber. 50.16 Gef. 50.01	6.31 6.59	10.78 10.70	11.16 11.41
<i>p</i> -Toluoylamido-thiophosphorsäure- <i>O</i> -isopropylester- <i>S</i> -methylester (23)	135° (89)	$C_{12}H_{18}NO_3PS$ (287.3)	Ber. 50.16 Gef. 50.27	6.31 6.39	10.78 10.78	11.16 10.92
[4-Chlor-benzamido]-thiophosphorsäure- <i>O</i> -äthylester- <i>S</i> -methylester (24)	128° (88)	$C_{10}H_{13}ClNO_3PS$ (293.7)	Ber. 40.89 Gef. 40.72	4.46 4.64	10.55 10.53	10.92 10.96
[4-Chlor-benzamido]-thiophosphorsäure- <i>O</i> -propylester- <i>S</i> -methylester (25)	53° (80)	$C_{11}H_{15}ClNO_3PS$ (306.7)	Ber. 43.07 Gef. 42.88	4.93 5.57	10.10 9.85	10.45 10.23
[4-Chlor-benzamido]-thiophosphorsäure- <i>O</i> -isopropylester- <i>S</i> -methylester (26)	155° (90)	$C_{11}H_{15}ClNO_3PS$ (306.7)	Ber. 43.07 Gef. 43.05	4.93 5.07	10.10 9.97	10.45 10.26

*) Gef. 550.8 (kryoskop. in Benzol).

Einwirkung von Dithiophosphorsäure-O,O-diäthylester auf 1: Ein Gemisch von 1.4 g **1** und 0.9 g *Dithiophosphorsäure-O,O-diäthylester* wird in 10 ccm absol. Benzol 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann das Benzol i. Vak. entfernt, der Rückstand mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung versetzt und mit 15 ccm Benzol extrahiert. Die Benzolschicht wird über CaCl_2 getrocknet und nach der Entfernung des Benzols bei 10 Torr abdestilliert. Ausb. 0.6 g (70%). Sdp. $_{0.4}$ 66°, n_D^{20} 1.5015, d_4^{20} 1.1175. Für *Dithiophosphorsäure-O,O-S-triäthylester* wird in Lit.¹³⁾ n_D^{20} 1.5015, d_4^{20} 1.1168 angegeben. Die wäßrige Schicht wird mit konz. Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl ausscheidet, das nach einigen Stunden erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Benzin 0.7 g Kristalle (55%), Misch-Schmp. mit **18** ohne Depression.

[101/67]