

REAKTIONEN VON PHOSPHORSÄUREAMIDODERIVATEN MIT FORMALDEHYD

L. MEZNÍK, J. KÁBELA und K. DOSTÁL

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 2. Oktober 1975

Prof. Dr. S. Škrámovský zum 75. Geburtstag gewidmet.

Bei der Reaktion einer 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung mit Phosphorsäuretriamid, Natriumdiamido- und Monoamidophosphat, Diamidophosphorsäurephenylester und Monoamidophosphorsäurediphenylester wurden Phosphorsäure-bis(N,N'-hydroxymethyl)triamid, $OP(NH)_2(NHCH_2OH)_2$, das Natriumsalz und der Phenylester der Mono(N-hydroxymethyl)-diamidophosphorsäure, $NaOP(O)(NH_2)NHCH_2OH$, bzw. $(C_6H_5O)P(O)(NH_2)NHCH_2OH$, das Natriumsalz und der Diphenylester der Mono(N-hydroxymethyl)amidophosphorsäure $(NaO)_2.P(O)NHCH_2OH$, bzw. $(C_6H_5O)_2P(O)NHCH_2OH$ hergestellt. Der Reaktionsverlauf und die Konstitution der entstandenen Verbindungen wurden mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz des ^{31}P und 1H untersucht. Wie festgestellt wurde, unterliegen die gewonnenen Substanzen bis zu ihrer Zersetzung keiner thermischen Kondensation.

Im Verfolge der vorhergehenden Untersuchung¹ der vom Hexamidocyclotriphosphazen, $[PN.(NH_2)_2]_3$, abgeleiteten N-Hydroxymethylamidoderivate richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die bisher wenig untersuchten Produkte der Reaktion des Formaldehyds mit den Phosphorsäureamidoderivaten. Von Orthner und Reuter² wird nur kurz darauf hingewiesen, daß bei Reaktionen dieser Amidoderivate mit niedrigeren aliphatischen Aldehyden oder ihren Polymeren im alkoholischen Medium Bildung oligomerer organischer Verbindungen erfolgt. Von Jencks und Gilchrist³ wird im Zusammenhang mit der Untersuchung des katalytischen Formaldehydeinflusses auf die Amidophosphathydrolyse vorausgesetzt, daß die Anionen dieser Salze in der ersten Phase mit Formaldehyd unter Entstehen von N-Hydroxymethylamidophosphationen reagieren. Sie haben jedoch, ebenso wie Orthner und Reuter², keinen Versuch unternommen, die Verbindungen dieses Typs zu isolieren und zu identifizieren. Dies war Gegenstand dieser Arbeit, in der wir zur Überprüfung des Verlaufs der Reaktionen des Phosphorsäuretriamids, der Natriumsalze und Phenylester der Di- und Monoamidophosphorsäure mit Formaldehyd die kernmagnetische Resonanz des ^{31}P und 1H verwandten und die Isolierung der entstandenen Produkte im präparativen Maßstab zwecks ihrer näheren Charakteristik und der fallweisen Verwendung zur Erzeugung von Flammenschutzmitteln für Textilfasern anstrebten.

Wie von uns in Übereinstimmung mit der Voraussetzung von Jencks und Gilchrist³ festgestellt wurde, erfolgt beim Mischen der wäßrigen Natriumamido-, bzw. -diamidophosphatlösung mit Formaldehyd bei Raumtemperatur sofort eine Reaktion, die, wie sich aus der Aufzeichnung des ^{31}P -NMR-Spektrums ergibt, zur Bildung

von N-Hydroxymethylamidophosphat-, $[\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{OH}]^{2-}$, ggf. Mono-(N-hydroxymethyl)diamidophosphationen $[\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)\text{NHCH}_2\text{OH}]^-$ führt. Demgegenüber reagieren Phosphorsäuretriamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ und Diamido- — sowie Monoamidophosphorsäurephenylester unter analogen Bedingungen mit Formaldehyd nicht. Wird jedoch dem Formaldehyd vorher eine kleinere Natriumhydroxidmenge zugegeben, erfolgt schnell eine basisch katalysierte Reaktion und in den ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen der entstandenen Reaktionsprodukte zeigen sich ausgeprägte Linien, die sich gut in die folgenden, bisher nicht beschriebenen Verbindungen einreihen lassen, u.zw. Phosphorsäure-bis(N,N'-hydroxymethyl)triamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$, Mono(N-hydroxymethyl)diamidophosphorsäurephenylester, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)\text{NHCH}_2\text{OH}$ und Mono(N-hydroxymethyl)amidophosphorsäurediphenylester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{OH}$. In Tabelle I sind die Werte der chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren dieser und auch der oben erwähnten neuen Phosphorverbindungen angeführt.

Mittels des im experimentellen Teil beschriebenen Vorgangs gelang es uns, sämtliche untersuchten N-Hydroxymethylamidoderivate der Phosphorsäure als feste Substanzen zu isolieren. Mit Ausnahme des Esters $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{OH}$, der sich leicht in organischen Lösungsmitteln löst, sind die übrigen Verbindungen in Wasser sehr gut löslich. Zu ihrer eindeutigen Identifizierung und Konstitutionsbestätigung wurden von uns auch kernmagnetische Protonresonanzspektren herangezogen. In Abb. 1 befindet sich das Spektrum der Mono(N-hydroxymethyl)amidophosphorsäurediphenylesterlösung in Phosphorsäure N,N',N''-hexamethyltriamid, $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

In diesem Spektrum entspricht die Bande mit der chemischen Verschiebung $\delta = 7,2$ p.p.m. der Resonanz der Protone des Benzolrings, das Dublett mit der Verschiebung $\delta = 5,9$ p.p.m. gehört den Protonen in der $-\text{N}-\text{CH}_2\text{O}-$ Gruppe, das Triplett mit der Verschiebung $\delta = 3,4$ p.p.m. entspricht dem Proton der Hydroxyl-

TABELLE I

Chemische Verschiebungen der N-Hydroxymethylamidoderivate der Phosphorsäure in ^{31}P -NMR-Spektren

Verbindung	δ
$\text{PONH}_2(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$	0,3
$\text{NaPO}_2\text{NH}_2\text{NHCH}_2\text{OH}$	-0,7
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{PONH}_2\text{NHCH}_2\text{OH}$	-6,8
$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$	-5,2
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PONHCH}_2\text{OH}$	10,2

gruppe und schließlich die Bande mit der Verschiebung $\delta = 1,2$ p.p.m. kann dem Proton in der $=\text{NH}$ -Gruppe zugeordnet werden. Durch Flächenintegration der einzelnen Banden wurde das Verhältnis ihrer Intensität mit $10 : 2 : 1 : 1$ ermittelt, woraus sich ergibt, daß sich, wie dies auch aus den Analysen ersichtlich ist, in der Verbindung lediglich eine N-Hydroxymethylgruppe, $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$, befindet. Mit Rücksicht darauf, daß es uns nicht gelang, für die übrigen untersuchten Phosphorverbindungen ein geeignetes, nichtwäßriges Lösungsmittel zu finden, wurden die ^1H -NMR-Spektren ihrer Lösungen in D_2O hergestellt. Das Verhältnis der CH_2- , $-\text{NH}_2$ und $=\text{NH}$ -Gruppe, das auf Grund dieser Spektren durch Messen der Größe der den Protonen der angeführten Gruppen angehörigen Bandenflächen gefunden wurde, stimmte mit den Analysenergebnissen und der vorausgesetzten Konstitution der Verbindungen überein.

Bei sämtlichen hergestellten N-Hydroxymethylamidoderivaten der Phosphorsäure wurden von uns mittels Papierchromatographie^{4,5} Verlauf und Produkte ihrer Hydrolyse beobachtet. Auf Grund unserer Feststellung bewegen sich diese Verbindungen unter den verwendeten Versuchsbedingungen am Papier an der Spitze des Lösungsmittels. Nach ihrer vierundzwanzigstündigen Hydrolyse bei Raumtemperatur zeigten sich am Chromatogramm lediglich Flecke, deren R_F -Werte den bei der Reaktion mit Formaldehyd verwendeten Ausgangssubstanzen, resp. deren Anionen, u. zw. dem Phosphorsäuretriamid, bzw. dem Diamido- oder dem Monoamidophosphat entsprechen. Dies bedeutet, daß in den Phosphorsäurehydroxymethylamidoderivaten die P—N-Bindung gegenüber der Hydrolyse stabiler als die N—C-Bindung ist.

Wie bei der Beobachtung des thermischen Verhaltens der gewonnenen Substanzen von uns festgestellt wurde, erfolgen bei keiner von ihnen beim Erhitzen bis 230°C , wo sie sich zersetzen, intermolekulare Kondensationsreaktionen.

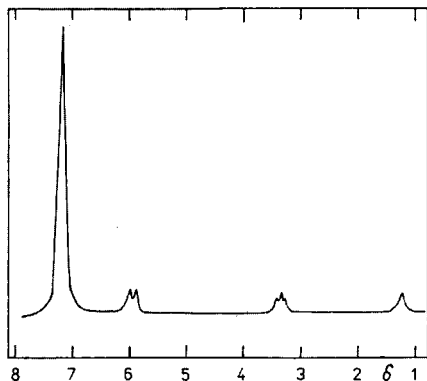


ABB. 1
 ^1H -NMR-Spektrum des in $\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$
 gelösten $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PONHCH}_2\text{OH}$

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der Ausgangsverbindungen

Natriumamidophosphat, Amidophosphorsäurediphenylester, ebenso wie Natriumdiamidophosphat und Diamidophosphorsäurephenylester wurden nach Stokes^{6,7} hergestellt. Phosphorsäuretriamid wurde mittels der Methode von Klement und Koch^{8,9} gewonnen.

Analytische Methoden

Phosphor wurde gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt, die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs wurde mit Hilfe des automatischen Apparats der Firma Carlo-Erba, Typ 1100, durchgeführt. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mittels des NMR-Spektrometers "Varian XL-100" aufgenommen. Die 1H -NMR-Spektren wurden mittels des 80 MHz Tesla-Apparates gewonnen. Als Außenstandard zur Ermittlung der chemischen Verschiebung des Phosphorkerns gelangte eine 85%ige Phosphorsäure zur Anwendung, die chemische 1H -Verschiebung wurde auf Hexamethyldisiloxan bezogen. Das thermische Verhalten der untersuchten Substanzen wurde mittels der Apparate DSC-1B der Firma Perkin-Elmer und des Derivatographen der Firma Orion überprüft. Zur Untersuchung der Hydrolyseprodukte wurde die Papierchromatographie^{4,5} herangezogen.

Hydroxymethylamidoderivate der Phosphorsäure

a) Phosphorsäure-bis(N,N'-hydroxymethyl)triamid, $PONH_2(NHCH_2OH)_2$. 3 g $PO(NH_2)_3$ werden in der minimalen Wassermenge gelöst. Dieser Lösung werden 10 ml 37%ige wäßrige Formaldehydlösung, in der 0,5 g NaOH gelöst werden, zugegeben. Die entstandene Lösung wird nach 5 Minuten mit 10 ml Isopropylalkohol versetzt. Die ursprünglich klare Lösung wird trüb und nach einer Weile scheidet sich eine ölige Substanz aus. Durch Zusatz von 20 ml Methanol und 20 ml Diäthyläther scheidet sich aus der Lösung über dieser Substanz ein Niederschlag in Form von Flocken aus. Nach Absetzen des Niederschlags wird die Lösung abgossen; es werden von neuem 20 ml Methanol und 20 ml Äther zugegeben. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis sich die gesamte ölige Substanz in Form weißer Flocken ausscheidet. Mit Rücksicht darauf, daß das gewonnene Produkt hygroskopisch ist, muß es unter Ausschleiden der Luftfeuchtigkeit filtriert und getrocknet werden. Analoge Eigenschaften und Charakteristiken zeigen auch die Substanzen, deren Herstellung im weiteren beschrieben wird. Für $PONH_2(NHCH_2OH)_2$ (183,1) berechnet: 13,11% C, 5,50% H, 22,94% N, 16,91% P; gefunden: 12,90% C, 5,55% H, 23,21% N, 17,23% P.

b) Natriummono(N-hydroxymethyl)diamidophosphat, $NaPO_2NH_2NHCH_2OH$. 3 g $NaPO_2 \cdot (NH_2)_2$ werden in der erforderlichen Wassermenge gelöst, worauf der Lösung 9 ml 37%ige, wäßrige Formaldehydlösung und nach 5 Minuten 15 ml Methanol zugegeben werden. Die Lösung wird trüb und am Boden scheidet sich kleine Menge einer öligen Substanz aus. Durch Zusatz von 40 ml Äther scheidet sich nach einer Weile ein flockiger Niederschlag aus. Nach Absetzen des Niederschlags wird die klare Lösung abgossen, der Rückstand wird von neuem mit 15 ml Methanol und 40 ml Äther versetzt, wobei dieser Vorgang solange wiederholt wird, bis sich die gesamte Substanz in Form weißer Flocken ausscheidet. Für $NaPO_2NH_2NHCH_2OH$ (148,0) berechnet: 8,11% C, 4,09% H, 18,92% N, 20,92% P; gefunden: 8,24% C, 4,20% H, 18,75% N, 20,73% P.

c) Mono(N-hydroxymethyl)diamidophosphorsäurephenylester (C_6H_5O) $PONH_2NHCH_2OH$. In 10 ml 37%iger wäßriger Formaldehydlösung werden 0,5 g NaOH gelöst. Dieser Lösung werden

3 g $(C_6H_5O)PO(NH_2)_2$ und 5 ml Wasser zugegeben, worauf das Gemisch am Wasserbad auf $50^\circ C$ bis zum vollständigen Lösen des Phenylesters erhitzt wird. Danach wird noch 5 Minuten erhitzt und nach dem Erkalten werden noch 10 ml Isopropylalkohol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird trüb und es scheidet sich eine ölige Substanz aus. Die Lösung über dieser Substanz wird abgegossen und der verbleibenden Substanz werden 20 ml Methanol und 20 ml Äther zugegeben, worauf gründlich gemischt wird. Die feste Substanz wird absetzen gelassen, die Lösung wird abgegossen und es werden von neuem Methanol und Äther zugegeben. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis sich die gesamte ölige Substanz in Form eines Niederschlages ausscheidet. Für $(C_6H_5O)PONH_2NHCH_2OH$ (202,2) berechnet: 41,59% C, 5,48% H, 13,86% N, 15,32% P; gefunden: 41,35% C, 5,28% H, 13,80% N, 15,24% P.

d) Natriummono(N-hydroxymethyl)amidophosphat, $Na_2PO_3NHCH_2OH$. 4 g $Na_2PO_3NH_2 \cdot 6H_2O$ werden in der minimalen Wassermenge gelöst, worauf der Lösung 8 ml 37%ige, wäßrige Formaldehydlösung und nach 5 Minuten 15 ml Methanol zugegeben werden. Es beginnt sich eine ölige Substanz auszuschleiden, die beim Mischen fest zuwerden beginnt. Das Methanol wird abgegossen, weiteres wird zugegeben und dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die gesamte Substanz in fester Form ausgeschieden ist. Für $Na_2PO_3NHCH_2OH$ (171,0) berechnet: 7,02% C, 2,36% H, 8,19% N, 18,11% P; gefunden: 6,87% C, 2,46% H, 7,92% N, 18,38% P.

e) Mono(N-hydroxymethyl)amidophosphorsäurediphenylester $(C_6H_5O)_2PONHCH_2OH$. In 10 ml 37%iger wäßriger Formaldehydlösung werden 0,5 g NaOH gelöst, der entstandenen Lösung werden 3 g $(C_6H_5O)_2PONH_2$ und 5 ml Wasser zugegeben, worauf das Gemisch am Wasserbad unter zeitweisem Durchmischen auf die Temperatur von $50^\circ C$ bis zum vollständigen Lösen des Esters erhitzt wird. Der bis auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung werden dann 10 ml Isopropylalkohol zugegeben; nach einer Weile scheidet sich eine ölige Substanz aus. Die Lösung über der ausgechiedenen Substanz wird abgegossen, worauf 20 ml Methanol zugegeben werden. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Nach Abgießen des letzten Methanolzusatzes wird die verbleibende feste Phase in der erforderlichen warmen Äthermenge gelöst. Durch Verdampfen des Äthers wird das Endprodukt gewonnen. Für $(C_6H_5O)_2PONHCH_2OH$ (279,2) berechnet: 55,92% C, 5,05% H, 5,02% N, 11,09% P; gefunden: 55,15% C, 4,94% H, 5,19% N, 11,18% P.

Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. P. Trška, Technische Hochschule für Chemie, für die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren und Dr. M. Navrátil, Forschungsinstitut für Makromolekularchemie, Brno, für die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Mezník L., Kábela J., Novosad J., Dostál K.: Z. Chem., im Druck.
2. Orthner L., Reuter M.: Ger. 1 009 629.
3. Jencks W. P., Gilchrist M.: J. Amer. Chem. Soc. 86, 1410 (1964).
4. Biberacher G.: Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 86 (1956).
5. Riesel L., Herrmann E., Pätzmann H., Somieski R., Kroschwitz H., Schröter D., Lehmann H. A.: Z. Chem. 10, 466 (1970).
6. Stokes H. M.: Amer. Chem. J. 15, 198 (1893).
7. Stokes H. N.: Amer. Chem. J. 17, 123 (1894).
8. Klement R., Koch O.: Angew. Chem. 65, 266 (1953).
9. Klement R., Koch O.: Chem. Ber. 87, 333 (1954).

Übersetzt von K. Grundfest.