

Stickstoffverbindungen der Phosphor- und Phosphonsäuren IV¹⁾

Notiz zur Herstellung einiger neuer N-mono- und N-disubstituierter Derivate der Phosphoramidsäure

Von L. F. AUDRIETH, HANS ZIMMER²⁾ und MARLIES ZIMMER²⁾

Inhaltsübersicht

Die Herstellung einiger neuer N-mono- und N-disubstituierter Derivate der Phosphoramidsäure wird beschrieben. Einige ältere Literaturangaben werden berichtigt.

Bei der systematischen Untersuchung der RASCHIGSchen Hydrazin-synthese³⁾ wurde gefunden, daß tert.-Butylhypochlorit (TBH)⁴⁾ sich als ausgezeichnetes N-Chlorierungsmittel erwies. So konnten u. a. auch substituierte Carbonsäureamide, z. B. Succinimid⁵⁾, in die entsprechenden N-Chlorverbindungen, hier N-Chlorsuccinimid, übergeführt werden. Es interessierte uns nun, ob auch N-substituierte Phosphonsäuren sich in die entsprechenden N-chlorierten Verbindungen überführen ließen. Diese Versuche wurden mit Verbindungen des Typus $(C_6H_5O)_2P(O)NHR$ durchgeführt. Unter den von uns benutzten Bedingungen gelang es jedoch nicht, die gewünschten Verbindungen $(C_6H_5O)_2P(O)NClR$ zu erhalten.

Es wurde zunächst versucht, O,O-Diphenyl-N-tert.-butylphosphoramid (I) in das N-Cl-Derivat zu überführen. Es wurde analog nach ZIMMER und AUDRIETH⁴⁾ verfahren. TBH wurde in Äther gelöst und zu einer ätherischen Suspension von I unter Eiskühlung zugegeben. Nach einiger Zeit wurde abgesaugt und das I unverändert zurückgewonnen. Wurde CCl_4 als Lösungsmittel angewandt, so konnte nach Stehen über Nacht beim Einengen etwas einer Substanz gewonnen werden, die unscharf zwischen 113–119° (reines I schmilzt bei 116°) schmolz. Die Titration mit Thiosulfat, die nach 22stündigem Stehen der

1) III. Mitt.: W. C. SMITH u. L. F. AUDRIETH, J. Org. Chem. **22**, 265 (1957).

2) Neue Anschrift: Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati 21, Ohio.

3) L. F. AUDRIETH, Österr. Chem.-Ztg, **58**, 2 (1957).

4) H. ZIMMER u. L. F. AUDRIETH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3856 (1954).

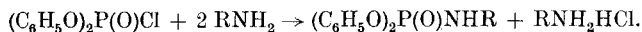
5) L. F. AUDRIETH, U. SCHEIBLER u. H. ZIMMER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1852 (1956).

Substanz im Vakuumexsikkator durchgeführt wurde, ergab einen Gehalt von 0,14% an Chlor. Der berechnete Chlorwert von N—Cl—I beträgt 10,5%. Es wurden also nur 1,3% der berechneten Menge an Chlor gefunden.

Wurde an Stelle von I das entsprechende N-n-Butylderivat verwendet, so war nach Stehen über Nacht mit TBH in Äther vollständige Zersetzung eingetreten.

Es wurde auch versucht, Diphenylphosphoramidat (II) in die N-Chlorverbindung zu überführen. Auch dieser Versuch verlief ergebnislos. II wurde unverändert zurückgewonnen. Durch Anwendung von Wärme konnte eine N-Chlorierung ebenfalls nicht erzwungen werden.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurden eine Reihe neuer N-substituierter Diphenylphosphoramidate hergestellt. Diese Verbindungen lassen sich gut nach der Methode von L. F. AUDRIETH und A. D. F. TOY⁶⁾ erhalten. Hierzu wird Diphenylphosphorsäurechloridat mit dem entsprechenden Amin im Molverhältnis 1:2 in CCl₄-Lösung umgesetzt.



Man erhält so die gewünschten Verbindungen in guten Ausbeuten. Versuche, diese Amidierung nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion durchzuführen, hatten keinen Erfolg. Durch die Natronlauge wird die P—O-Bindung der Diphenylphosphorsäure zu schnell gespalten. Wurde aber die Natronlauge durch Pyridin ersetzt, so verlief die Reaktion, wie erwartet, unter Bildung des entsprechenden N-substituierten Diphenylphosphoramidates. Diese Methode ist beim Arbeiten mit schwer zugänglichen Aminen von Vorteil, da die bei der Umsetzung gebildete HCl nicht von einem zweiten Mol desamins, sondern von überschüssigem Pyridin gebunden wird.

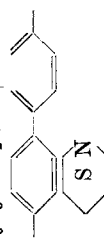
Die Reaktion mit den monosubstituierten Aminen verlief immer glatt und ergab mit Ausnahme des Benzidinderivates durchweg gute Ausbeuten. Dagegen wurden mit den disubstituierten Aminen schmierige, ölige Nebenprodukte erhalten, und die Ausbeuten waren niedriger (s. Tab. 1).

Beschreibung der Versuche

Zu einer Suspension von 2 g II in 100 ml einer 1:1-Mischung Äther—CCl₄ wurden 2 g TBH gegeben und schwach erwärmt. Es wurde vom Rückstand abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt. Beim Abkühlen schied sich sofort unverändertes II ab. Die Mutterlauge wurde über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wobei noch das restliche II ausfiel.

⁶⁾ L. F. AUDRIETH u. A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1337 (1942).

Tabelle 1
N-substituierte Derivate der O,O-Diphenylphosphoramidsäure

$(C_6H_5O)_2P(O)NRR$	Ausbeute in %	F.	Mol.-Gew.	Analysen						Lösungsmittel z. Umkrist.	
				berechnet		gefunden					
R	R'	C	H	N	C	N	H				
n-C ₈ H ₇	n-C ₃ H ₇	17	333.36							4.10	A
n-C ₄ H ₉	H	67	305.31			4.20				4.63	wss. A
i-C ₄ H ₉ ⁷⁾	H	94	305.31			3.88				3.87	H-T ¹⁰⁾
i-C ₄ H ₉ ⁸⁾	i-C ₄ H ₉	50	361.41			4.59				4.31	C-A ¹¹⁾
sec.-C ₄ H ₉	sec.-C ₄ H ₉	75	361.41			3.88				3.67	wss. A
t.-C ₄ H ₉	H	77	305.31			4.59				4.45	wss. A
t.-C ₈ H ₁₇	H	78	361.41			3.88				3.82	wss. A
C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁹⁾	H	23	502.62			4.13				4.22	A
		6	648.65	66.50	4.63	4.32	66.74	4.90	4.04	4.04	CB ¹²⁾
	C ₁₇ H ₃₀ NO ₃ P	51	317.32			4.42				4.23	PA

7) A. MICHAELIS, Liebig's Ann. Chem. **407**, 290 (1915), F. 58°.8) A. MICHAELIS, Liebig's Ann. Chem. **326**, 129 (1902), F. 56°.9) A. MICHAELIS, Liebig's Ann. Chem. **326**, 129 (1902), F. 104-105°.

10) Hexan-Tetrahydrofuran (1:10).

11) Cyclohexan-Alkohol (25:1)

12) Chlorbenzol.

Ein dem vorstehend analoger Ansatz wurde eine Stunde auf etwa 50° erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte jedoch nur das gesamte II zurückgewonnen werden. Zur Erzielung noch höherer Temperaturen wurde in tert.-Butylalkohol als Lösungsmittel gearbeitet, aber auch hierbei konnte nach einstündigem Erhitzen auf etwa 100° nur unverändertes II zurückgehalten werden. Versuche mit NaOCl an Stelle von TBH verliefen ebenfalls negativ.

O,O-Diphenylphosphoramidat

$\frac{1}{10}$ Mol (26,8 g) Diphenylphosphorchloridat (DPC) wurden tropfenweise zu 750 ml flüssigem Ammoniak unter Rühren zugegeben. Nach dem Abdampfen des NH_3 wurde der Rückstand zur Entfernung des gebildeten NH_4Cl mit insgesamt 1 Liter Wasser behandelt. Der Rückstand wurde aus 150 ml 75proz. Alkohol umkristallisiert. F. 151–152°, Ausbeute 23,3 g (94,5% d. Th.)¹³.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N-substituierten O,O-Diphenylphosphoramidate

O,O-Diphenyl-N-tert.-butylphosphoramidat

a) in Pyridin als Lösungsmittel

Zu 150 g Pyridin wurden unter Rühren und Eiskühlung gleichzeitig $\frac{1}{20}$ Mol (6,3 g) tert.-Butylamin (TBA)¹⁴ und $\frac{1}{20}$ Mol (13,4 g) DPC zugetropft. Die Lösung färbte sich rot und Pyridinhydrochlorid fiel aus. Es wurde filtriert und Pyridin im Vakuum abdestilliert, wobei sich das Amid kristallin absetzte. Es wurde aus 80proz. Alkohol umkristallisiert.

F. 114°, Ausbeute 11,5 g (75,2%).

b) in CCl_4 als Lösungsmittel

$\frac{1}{10}$ Mol (26,8 g) DPC, gelöst in 50 ml CCl_4 und $\frac{1}{5}$ Mol (14,6 g) TBA, gelöst in 150 ml CCl_4 , wurden auf 0° abgekühlt und unter Rühren und Eiskühlung gemischt. Nach zweistündigem Stehen unter Eiskühlung wurde vom ausgefallenen TBA HCl, F. 297°, abfiltriert, mehrmals mit CCl_4 gewaschen und das Filtrat auf dem Dampfbad eingengt. Die erhaltenen Kristalle wurden aus 50proz. Alkohol umkristallisiert.

F. 116°, Ausbeute 23,5 g (77%).

Mit dem obigen Präparat trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$, Mol-Gew. 305,31 N ber. 4,59, N gef. 4,45.

Die restlichen Verbindungen wurden alle nach Methode a) hergestellt (s. Tab. 1).

¹³) J. M. A. HOEFLAKE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **36**, 24 (1916), Ausbeute größer als 70 %.

¹⁴) Für das Amin danken wir der Röhm-Haas Company.

Urbana, Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Illinois.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1958.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: Rudolph Friedrich (VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung), Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20, Ruf 21 005. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B; Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065
Printed in Germany Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 17/59