

Über Amide der Diphenylphosphorsäure

Von

V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. Juli 1962)

Es werden Darstellung und Eigenschaften von Amiden der Diphenylphosphorsäure beschrieben.

Von den Amiden der Diphenylphosphorsäure sind das Amid, Hydrazid, Phenylhydrazid, Benzylidenhydrazid, Hydroxylamid, Anilid und das Methylen-bis-diphenylphosphorsäureamid bekannt^{1,2}.

Zur Darstellung weiterer Amide der Diphenylphosphorsäure wurden nun verschiedene primäre und sekundäre Amine mit Diphenylphosphoroxychlorid bei Anwesenheit eines Chlorwasserstoffakzeptors umgesetzt. Als Akzeptor wurde entweder ein tertiäres Amin, Pyridin oder das eingesetzte Amin selbst im Überschuß eingesetzt, wobei letzteres die besten Ausbeuten erbrachte. Die entstehenden Amide sind in Wasser unlöslich und können daher durch Zusatz von Wasser von den Nebenprodukten getrennt werden.

Die erstmalig erhaltenen Amide (Tab. 1) sind bei Zimmertemperatur gegen verdünnte Alkalihydroxyde stabil, werden aber von verdünnten Säuren zur Diphenylphosphorsäure und dem entsprechenden Ammoniumchlorid verseift.

Sie zeigen scharfe Schmelzpunkte und sind demnach thermisch stabiler als die Diamide der Phenylphosphorsäure, welche stärker zur Kondensation unter Abspaltung von Amin neigen³. Erst durch 20stdg. Erhitzen des Diphenylphosphoroxyanilids auf 245° C im Vak. wurden etwa

¹ N. Kreutzkamp und H. Schindler, Arch. Pharm. **293**, 296 (1960).

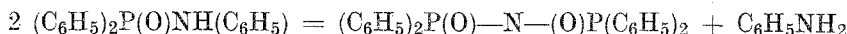
² B. B. Hunt und B. S. Saunders, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2413; D. C. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5896 (1951).

³ V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **91**, 836 (1960); **92**, 627 (1962).

Tabelle 1. Diphenylphosphorsäureamide, $(C_6H_5)_2P(O)-R$, dargestellt aus Diphenylphosphoroxychlorid und Amin

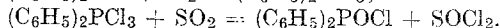
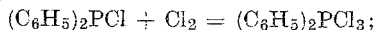
Nr.	R	Schmp. (°C) unkorr.	Ausb. %	Löslich in	Schwer löslich in
1	$(C_2H_5)_2N$	141—142	25	Alkohol, CCl_4	Äther
2	$n-C_3H_7NH$	90—93	46	fast allen Lösungsm.	Petroläther (PÄ)
3	$i-C_3H_7NH$	146—148	53	Alkohol	CCl_4 , Äther
4	$n-C_4H_9NH$	93—95	56	Alkohol, CCl_4	Äther
5	tert.- C_4H_9NH	133—136	25	CCl_4 , Alkohol, CH_3NO_2	Äther, PÄ
6	C_6H_5NH	242—244	85	Alkohol	CCl_4 , Äther, PÄ
7	$(C_6H_5)_2N$	105—106	15	CCl_4 , Alkohol	—
8	$(C_6H_5)CH_2N$	116—118	82	Alkohol, CCl_4	Äther
9	$2-CH_3-C_6H_4-NH$	127—129	65	Alkohol, CCl_4	—
10	$3-CH_3-C_6H_4-NH$	250—250,5	87	—	Alkohol, CCl_4 , Äther
11	$4-CH_3-C_6H_4-NH$	205—206 subl. ab 195°	70	CCl_4 , Alkohol	Äther
12	$3-Cl-C_6H_4-NH$	252—253	65	—	Alkohol, CCl_4 , Äther
13	$4-Cl-C_6H_4-NH$	215—216	74	—	Alkohol, CCl_4 , Äther
14	$C_6H_5-CH_2-NH$	111—112	87	Alkohol, CCl_4	Äther
15	$C_{10}H_7-NH$ (α -Naphtyl)	188—190	72	Alkohol, CCl_4	Äther
16	$C_{10}H_7-NH$ (β -Naphtyl)	264—268	82	—	fast allen Lösungsm.
17	$2-NH-C_5H_4N$	177—180	34	Alkohol, Benzol	CCl_4
18	$3-NH-C_5H_4N$	203—204	35	Alkohol	CCl_4
19	$4-NH-C_5H_4N$	173—174	42	CCl_4	—
20	$C_6H_{11}-NH$ (Cyclohexyl)	197—197,5	82	Alkohol	CCl_4 , Äther

10% des absplaltbarenamins abgegeben, wobei N,N-Bis-(diphenylphosphoroxy)-anilid (Schmp.: 211—214°) entsteht



Experimenteller Teil

$(C_6H_5)_2POCl$ wurde nach *Gefter*⁴ auf Grund folgender Umsetzungen dargestellt:



Hiezu wurden 400 g $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ in 1 l CCl_4 gelöst, chloriert und sodann SO_2 bei 5—10° C eingeleitet. Entstandenes $SOCl_2$ sowie CCl_4 wurden abdestilliert und das Rohprodukt im Vak. destilliert (Sdp₁₁: 220° C, Schmp: 20—22° C).

Die Amine wurden sorgfältig getrocknet und die Umsetzungen in über P_2O_5 absolutiertem CCl_4 durch Zutropfen des Säurechlorids in einen Überschuß des gelösten Amins unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt.

n-Alkylamid: n-Alkylamin wurde in CCl_4 gelöst, das Säurechlorid zutropft, das gebildete n-Alkyl-ammoniumchlorid abfiltriert, CCl_4 abdestilliert

⁴ J. L. *Gefter*, J. allg. Chem. [USSR] **28** (90), 1338 (1958); ref. in Chem. Zbl. **130**, 9202 (1959).

und das zurückbleibende ölige Produkt mit verd. K_2CO_3 -Lösung geschüttelt. Das Amid wurde aus Äther umkristallisiert. Diäthylamid: Der nach Entfernen des CCl_4 erhaltene Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und bei $-10^\circ C$ kristallisiert. i-Propylamid wurde aus Alkohol bei tiefer Temp. umkristallisiert, zum Teil durch Fällen mit Wasser. tert.-Butylamid wurde aus Äther umkristallisiert. Anilid, Benzylamid, Cyclohexylamid N-Methylanilid o-, m-, p-Toluidide, m-, p-Chloranilid und α -, β -Naphthylamide wurden aus heißem Alkohol durch Abkühlen auf $-6^\circ C$ umkristallisiert. Diphenylamid: Der Rückstand wurde mit verd. NaOH geschüttelt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. 2-, 3-, 4-Aminopyridin: Als HCl-Akzeptor wurde Pyridin verwendet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden zum Teil ölige Produkte erhalten, die mit Wasser behandelt und aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Tabelle 2. Analytische Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung	% C		% H		% P	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	$C_{16}H_{20}NOP \dots$	70,35	70,23	7,39	7,57	11,34	11,16
2	$C_{15}H_{18}NOP \dots$	69,35	69,35	7,00	7,00	11,84	11,78
3	$C_{15}H_{18}NOP \dots$	69,35	69,61	7,00	7,05	11,84	11,72
4	$C_{16}H_{20}NOP \dots$	70,35	70,00	7,39	7,44	11,34	11,21
5	$C_{18}H_{16}NOP \dots$	73,65	73,35	5,51	5,45	10,60	10,56
6	$C_{24}H_{20}NOP \dots$	78,05	—	5,46	—	8,48	8,22
7	$C_{19}H_{18}NOP \dots$	74,25	74,00	5,91	5,69	10,08	10,25
8	$C_{19}H_{18}NOP \dots$	74,25	—	5,91	—	10,08	9,98
9	$C_{19}H_{18}NOP \dots$	74,25	74,05	5,91	5,83	10,08	10,05
10	$C_{19}H_{18}NOP \dots$	74,25	73,95	5,91	5,87	10,08	10,11
11	$C_{18}H_{15}ClNOP \dots$	65,90	65,87	4,64	4,56	9,45	9,27
12	$C_{18}H_{15}ClNOP \dots$	65,90	66,06	4,64	4,78	9,45	9,30
13	$C_{19}H_{18}NOP \dots$	74,25	74,05	5,91	5,95	10,08	10,15
14	$C_{22}H_{18}NOP \dots$	76,90	76,89	5,29	5,71	9,02	8,92
15	$C_{22}H_{18}NOP \dots$	76,90	77,12	5,29	5,46	9,02	9,10
16	$C_{17}H_{15}N_2OP \dots$	69,35	68,73	5,14	5,32	10,53	10,40
17	$C_{17}H_{15}N_2OP \dots$	69,35	68,44	5,14	5,61	10,53	10,10
18	$C_{17}H_{15}N_2OP \dots$	69,35	67,69	5,14	5,42	10,53	10,31
19	$C_{18}H_{22}NOP \dots$	72,20	72,34	7,42	7,50	10,35	10,08

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir dem General Motors Research Center, Warren, Michigan, USA.