

Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride und Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide

Von

M. Bermann und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. April 1969)

Die Reaktion von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dichlorid mit sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen ergibt Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride. Durch alkalische Hydrolyse dieser Verbindungen gelangt man zu Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamiden. Die IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Diethylamino-dialkylamino-chloro-N-phenyl phosphinimines and Anilino-diethylamino-dialkylamino-phosphine oxides.

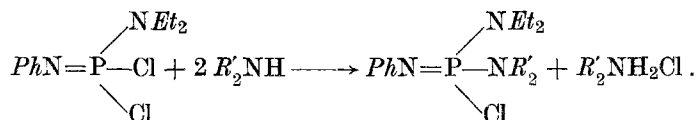
The reaction of diethylamino-dichloro-N-phenylphosphinimine with secondary aliphatic or cycloaliphatic amines yields diethylaminodialkylamino-chloro-N-phenylphosphinimines. The latter compounds give on alkaline hydrolysis the corresponding anilino-diethylamino-dialkylamino-phosphine oxides. IR-, ^1H - and ^{31}P -NMR-spectra are reported.

I. Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride

Die Chloratome im dimeren Phenyliminophosphorsäuretrichlorid ($\text{PhN}=\text{PCl}_3$)₂ sind durch sekundäre Amine (Diäthylamin) einzeln ersetzbar und man gelangt zu monomeren Produkten der Formel $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$)¹, wobei das erste Chloratom am leicht-

¹ V. Gutmann, Ch. Kemenater und K. Utvary, Mh. Chem. 97, 836 (1966).

testen ersetzt wird; das dritte Chloratom wird nur unter schärferen Bedingungen ersetzt. Durch Wahl von zwei verschiedenen sekundären Aminen war es nun möglich, Verbindungen der allgemeinen Formel $PhN=P(NEt_2)(X)Cl$ ($X = NMe_2, NPr_2, NBu_2, Pyrrolidid, Piperidid, Morpholid$) darzustellen:



Diese Verbindungen sind, wie das schon früher beschriebene Phenyliminophosphorsäure-bis(diäthylamid)chlorid $PhN=P(NEt_2)_2Cl$ ¹, gelbliche viskose Öle. Die analoge Reaktion von $PhN=P(NEt_2)Cl_2$ mit Ammoniak führt nicht zum Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-amid-chlorid, sondern zum kristallinen Anilidodiäthylamidodiamidophosphoniumchlorid² $[PhNH\cdot P(NEt_2)(NH_2)_2]^+Cl^-$.

Die Basizitätskonstanten K_B (in wäßr. Lösung) der eingesetzten sekundären Amine, sowohl aliphatische wie auch cycloaliphatische, liegen zwischen $1,6 \cdot 10^{-3}$ (Piperidin) und $5,2 \cdot 10^{-4}$ (Dimethylamin), wobei glatte Substitution stattfand. Schwach basische sekundäre Amine, wie Methylanilin ($K_B = 5 \cdot 10^{-10}$) oder Diphenylamin reagierten unter analogen Bedingungen nicht. Dies zeigt, daß — abgesehen von eventuellen sterischen Hinderungen — die Basizität des eingesetzten sekundären Amins der entscheidende Faktor für die Substitution des zweiten Chloratoms sein muß.

Beim Fall, wo X der Aziridinrest (1) ist, konnte die entsprechende Verbindung wegen Kondensation nicht rein isoliert werden; offenbar bewirkt das dritte noch am Phosphor befindliche Chloratom eine Öffnung des Aziridinringes mit folgender Polymerisation.

In allgemeinen sind die Reaktionen lösungsmittelunabhängig, manchmal erwies es sich als vorteilhaft, zur Steigerung der Ausbeute höher-siedende Lösungsmittel zu verwenden.

Eine versuchte Wurtz-Reaktion von $PhN=P(NEt_2)(NPr_2)Cl$ mit Natrium in Benzol zum Bis(phenylimino)-bis(diäthylamido)-bis(dipropylamido)-biphosphin verlief negativ.

Die IR-Spektren der Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride sind relativ linienreich. In allen Fällen können ohne Schwierigkeiten die $\nu_{CH\text{ arom.}}$ bei 3050 cm^{-1} (Hauptbande) und $\nu_{CH\text{ aliph.}}$ im Bereich von 2985 bis 2865 cm^{-1} zugeordnet werden, sowie auch die „C=C“-Ringschwingung um 1600 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} ; bei 1470 bis 1455 cm^{-1} treten die schwächeren aliphatischen CH-Deformations-

² K. Utvary und M. Bermann, Inorg. Chem. 8, 1038 (1969).

schwingungen auf, die um 1380 bis 1350 cm^{-1} schwächer hervortreten. Die Bande zwischen 1300 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} kommt der C—N-Schwingung eines tert. aromatischen Amins (Phenyliminogruppe) zu; die zwei Banden bei 1210 bis 1205 cm^{-1} (sehr stark) und 1070 cm^{-1} (stark) können der aliphatischen C—N-Schwingung (tert. Aminogruppe, von NEt_2 - bzw. NR_2 -Gruppe) zugeordnet werden. Eine sehr starke Bande bei 1170 bis 1160 cm^{-1} erweist sich als äußerst lagekonstant und kommt der P=N-Schwingung zu, welche auch bei einer Reihe von Triphenylphosphinaryl-aminen im selben Bereich gefunden wird³. Schließlich tritt die δ_{CH}

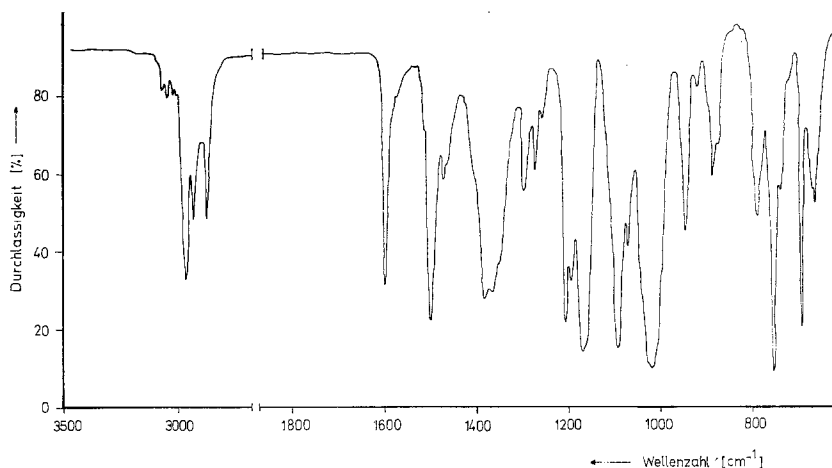


Abb. 1. IR-Spektrum von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dipropylamid-chlorid, gelöst in CCl_4 im Bereich bis 1350 cm^{-1} , in CS_2 von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} ; Schichtdicke $0,1\text{ mm}$

(Aromaten) bei 760 bis 753 cm^{-1} und 665 bis 640 cm^{-1} auf (monosubstituierter Benzolkern). Für den monomeren Charakter der Verbindungen $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)(\text{X})\text{Cl}$ spricht weiterhin das Fehlen der Bande bei $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ (P—N-Valenzschwingung), die in allen untersuchten dimeren Iminophosphorsäuretrichloriden gefunden wird⁴. Abb. 1 zeigt das IR-Spektrum von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dipropylamid-chlorid $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)(\text{NPr}_2)\text{Cl}$.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der erhaltenen Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride zeigen die bei Spektren erster Ordnung gemäß den Aufspaltungsregeln geforderte Multiplizität der Linien. Im allgemeinen ist zumindest bei N-CH_2 - und $\text{N-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$ Protonen die Multiplizität gut erkennbar, die Linien selbst sind durch den Phosphor

³ L. Horner und H. Oediger, Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von $P\text{hN}=\text{P}(\text{NEt}_2)(\text{X})\text{Cl}$

X	C_6H_5	$\text{O}-\text{CH}_2$	$\text{N}-\text{CH}_2$	$\text{N}-\text{CH}_3$	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	$J_{\text{P}-\text{NCH}_3}$ (Hz)
<i>NMe</i> ₂	τ	3,11	—	7,33	—	8,90	
	H ber.	5	6,86	6	—	6	13,5
	H gef.	4,6	4	10,2	—	6,3	
<i>NP</i> γ ₂	τ	2,32	—	—	8,47	8,86	
	H ber.	5	6,63	—	4	12	7,5
	H gef.	4,74	8	—	16,06	—	
<i>NBu</i> ₂	τ	2,28	—	—	8,44	8,82	
	H ber.	5	6,58	—	8	12	5,8
	H gef.	4,90	8	—	19,90	—	
Pyrrolidid	τ	3,12	—	—	6,71	8,83	
	H ber.	5	4	—	*	6	7,0
	H gef.	5,0	4,20	—	—	6,00	
Piperidid	τ	3,15	—	—	6,88	8,89	
	H ber.	5	8	—	**	6	6,55
	H gef.	4,70	8,23	—	—	**	
Morpholid	τ	3,06	6,42	—	6,99	8,92	
	H ber.	5	4	—	identisch mit den $\text{O}-\text{CH}_2-$ Protonen	6	7,7
	H gef.	4,88	12,07	—	—	6,05	

* CH_2-
|
 CH_2-
-Protonen bei $\tau = 1,89$, ber. H = 8, gef. 7,50.

** CH_2-CH_2-
|
 CH_2-
-Protonen bei $\tau = 1,53$, ber. f. d. Summe mit den Methylenprotonen d. Diäthylamidgruppe 12, gef. 12,10.

jeweils nochmals aufgespalten. Verschiedene Autoren⁴⁻⁹ haben darauf hingewiesen, daß in phosphororganischen Verbindungen mit den Gruppierungen P—N—C—H und P—N—C—C—H eine Kopplung ³¹P—¹H über drei und vier Bindungen hinweg zu beobachten ist.

Tab. 1 gibt einen Überblick über die berechnete und gefundene Aufspaltung der einzelnen Gruppen; bei längeren aliphatischen Resten am Stickstoff (C₄H₉) fallen die mittelständigen Methylenprotonen mit den endständigen Methylprotonen zu einem Signal zusammen. Ferner ent-

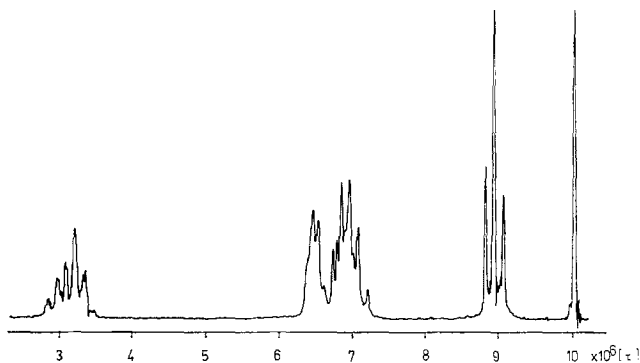


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-morpholid-chlorid, gelöst in CCl₄ (TMS)

hält die Tabelle die entsprechenden chemischen Verschiebungen sowie die Gegenüberstellung der bei der Integration gefundenen Relation der Protonen untereinander mit der berechneten sowie die gefundenen Kopplungskonstanten.

Abb. 2 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-morpholid-chlorid; die Aufspaltung der zum Phosphor in β -Stellung stehenden Methylengruppe zeigt die für eine monomere Verbindung geforderte Linienzahl.

In den Fällen, wo X ein cyclisches sekundäres Amin (X = Pyrrolidid, Piperidid, Morpholid) ist, überdecken sich die (α)-Methylenprotonen mit den α -Methylenprotonen der Diäthylamidgruppe, so daß ein mehr oder weniger komplexes Signal erhalten wird. Im Falle, wo X = Aziridinrest (1),

⁴ V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann, Mh. Chem. **97**, 1745 (1966).

⁵ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance“, McGraw-Hill, New York (1959).

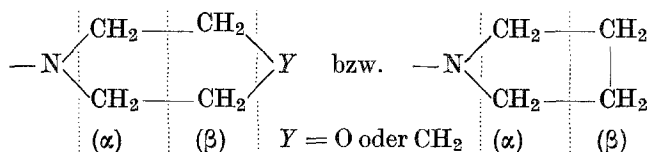
⁶ F. Kaplan, G. Singh und H. Zimmer, J. physic. Chem. **67**, 2509 (1963).

⁷ G. Singh und H. Zimmer, J. Org. Chem. **30**, 417 (1965).

⁸ H. Zimmer und G. Singh, J. Org. Chem. **29**, 1579 (1964).

⁹ S. Trippett, J. Chem. Soc. **1962**, 4731.

konnte wegen beginnender Polymerisation des Rohproduktes kein einwandfreies Spektrum erhalten werden.



In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms der untersuchten Verbindungen angeführt.

Tabelle 2. δ_P von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloriden (Reinsubstanz in ppm, gegenüber 85% H_3PO_4)

X	NMe ₂	NPr ₂	NBu ₂	Pyrrolidid	Piperidid	Morpholid
δ_P	— 12,1	— 8,2	— 8,0	— 6,7	— 7,2	— 7,2

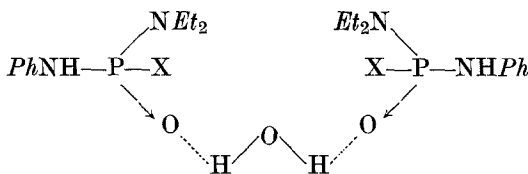
Die chemische Verschiebung zeigt eindeutig, daß vierbindiger Phosphor vorliegt. Die Verbindungen sind also monomer. Die schon in der Literatur¹ beschriebene Verbindung $PhN=P(NEt_2)_2Cl$ zeigt Resonanz in demselben Bereich ($\delta_P = -9,6$ ppm). Durch Variation des Substituenten X (Dialkylaminrest bzw. cyclisches Amin) ergibt sich somit keine nennenswerte Änderung der Abschirmung des Phosphorkerns.

II. Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide

Alkalische Hydrolyse der Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride ergibt Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide $PhNH-P(O)(NEt_2)X$, welche auch als unsymmetrisch N-substituierte Phosphinoxide aufgefaßt werden können. Sie sind die ersten bekannten Beispiele unsymmetrisch substituierter Trisaminophosphinoxide mit sekundären und tertiären Aminresten.

Die Hydrolyse des sterisch mehr gehinderten Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dibutylamid-chlorids verläuft langsam. So erhält man erst nach zweiwöchiger Hydrolyse nennenswerte Mengen von $PhNH-P(O)(NEt_2)(NBu_2)$.

Die so erhaltenen Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide sind weiße Kristalle, welche in organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser schlecht löslich sind. Sie sind außerordentlich hygroskopisch, schon minutenlange Berührung mit feuchter Luft senkt den Schmelzpunkt der Verbindungen erheblich (um etwa 40 bis 60°); offenbar bilden sie mit Wassermolekülen Wasserstoffbrücken:



Intermolekulare Wasserstoffbrücken (vom Anilidproton zu einem benachbarten Sauerstoffatom eines anderen Moleküls) sind aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich.

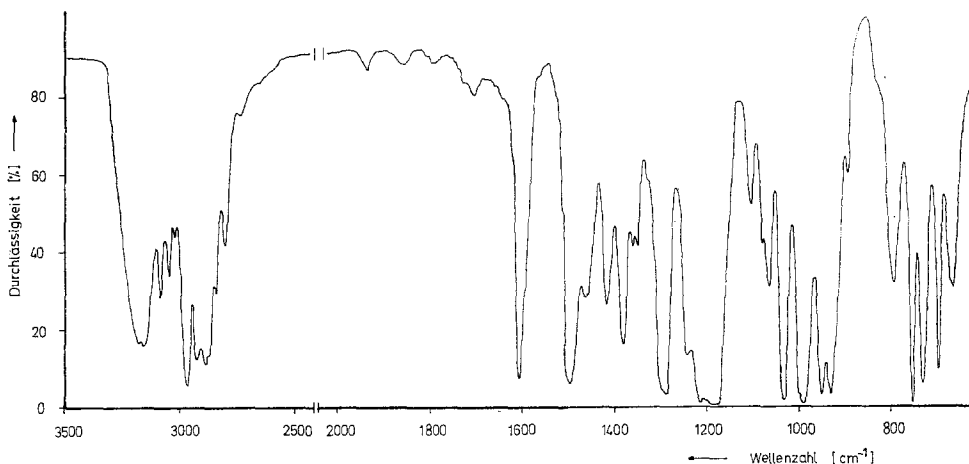


Abb. 3. IR-Spektrum von Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dimethylamid, gelöst in CCl_4 im Bereich bis 1350 cm^{-1} und in CS_2 von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} ; Schichtdicke 0,2 mm

Das Anilidproton in $\text{PhNH-P(O)(NEt}_2)(\text{NPr}_2)$ zeigt keine sauren Eigenschaften, es ist nicht durch Metall ersetzbar.

In den IR-Spektren dieser Verbindungen liegt die ν_{NH} -Schwingung bei 3190 bis 3140 cm^{-1} . Wie bei den Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloriden liegen die ν_{CH} (arom.) und ν_{CH} (aliph.) im üblichen Bereich. Die Banden bei 1600 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} kommen der Aromatenschwingung im Phenylkern zu. Die starke Bande bei 1380 cm^{-1} sowie die schwächere um 1300 bis 1290 cm^{-1} rühren von einer tert. C—N-Schwingung her. Der P=O-Gruppe kommt die äußerst intensive und lagestabile Bande um 1200 cm^{-1} (Bereich 1215 bis 1175 cm^{-1} je nach Verbindung) zu^{10, 11}, welche auch in Phosphorsäureestern im selben Bereich zu finden ist¹². Die bei den Phenyliminophosphorsäure-diäthyl-

¹⁰ L. W. Daasch und D. C. Smith, Anal. Chem. **23**, 853 (1951).

¹¹ A. Gore, Anal. Chem. **20**, 402 (1948).

¹² H. Schindlbauer, Allg. prakt. Chem. **18**, 102 (1967).

amid-dialkylamid-chloriden $PhN=P(NEt_2)(X)Cl$ der $P=N$ -Schwingung zugeordnete Bande um 1170 bis 1160 cm^{-1} ist hier nicht zu finden, ein Beweis, daß deren Hydrolyseprodukte $[PhNH-P(O)(NEt_2)X]$ in der $P=O$ -Form, nicht in der $P=N$ -Form vorliegen. Schließlich kann die Bande bei 755 bis 750 cm^{-1} der $C-H$ -Deformationsschwingung im substituierten Benzolkern zugeordnet werden; Abb. 3 zeigt das IR-Spektrum von $PhNH-P(O)(NEt_2)NMe_2$.

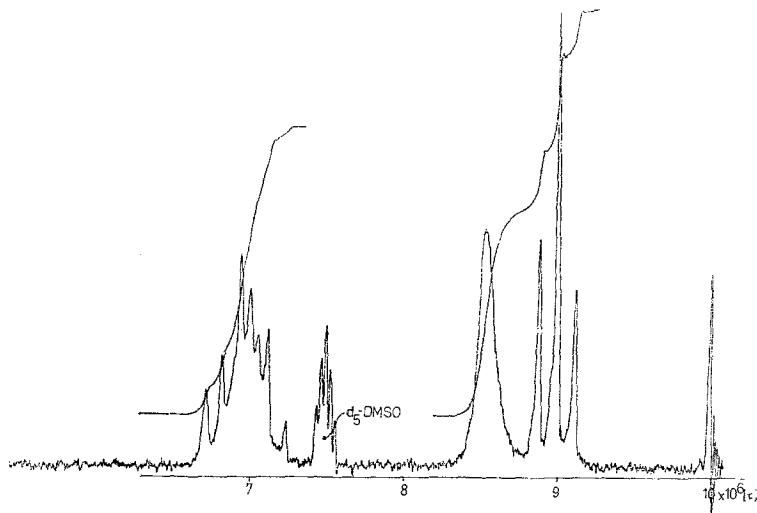
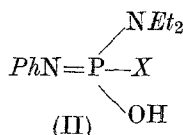
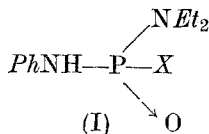


Abb. 4. 1H -NMR-Teilspektrum von Anilidophosphorsäure-diäthylamid-piperidid, gelöst in d_6 -DMSO mit 3-(trimethylsilyl)-propansulfonsaurem Natrium als internem Standard

Die 1H -NMR-Spektren der Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide $PhNH-P(O)(NEt_2)X$ ($X = NMe_2, NPr_2, NBu_2, Pyrrolidid, Piperidid, Morpholid$) zeigen die der Formel (I) entsprechende Aufspaltung. Sollte Formel (II) zutreffen, müßte ein Signal für das OH-



Proton gefunden werden. Abb. 4 zeigt ein Teilspektrum von Anilidophosphorsäure-diäthylamid-piperidid, die Integration bestätigt das für (I) geforderte Verhältnis der Protonen; Tautomerie mit der Form II ist also nicht nachweisbar. Das NH-Signal (allgemein meist ein breiter Peak) liegt zumeist unter dem Phenylkern bzw. ist wegen seiner relativen

Tabelle 3. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter für $P\text{hNH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{NEt}_2)_2\text{X}$

X	$\tau\text{C}_6\text{H}_5$	τNH	$\tau\text{N-CH}_2$	$\tau\text{-CH}_2\text{-}$ (Ring)	$\tau\text{N-CH}_3$	$\tau(\text{N-CH}_2)_n\text{-CH}_3$	$J_{\text{P-CH}_3}$ (Hz)
NMe ₂	2,83	3,16	—	—	7,37	8,99	7,2*
NPt ₂	2,73	3,22	7,01	—	—	8,84	7,0
NBt ₂	2,88	3,27	7,00	—	—	8,82	7,0
Pyrrolidid	2,86	3,20	6,95	8,21	—	9,01	7,0
Piperidid	2,83	3,15	6,96	8,52	—	8,99	7,0
Morpholid	2,82	3,17	6,78	—	—	8,98	7,0

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden, in $d_6\text{-DMSO}$ (3-Trimethylsilylpropansulfonsaures Na) gelöst, auf einem Varian A-60-Gerät aufgenommen.

* $J_{\text{P-NCH}_3} = 10,0$ Hz.

Schwäche nicht integrierbar, so daß seine chemische Verschiebung nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

In Tab. 3 sind die chemischen Verschiebungen der einzelnen Gruppen sowie die entsprechenden Kopplungskonstanten angegeben.

Wie bei den Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloriden zeigt die Multiplizität der in bezug zum Phosphor in β -Stellung stehenden Methylengruppe das Vorhandensein der monomeren Form an; die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein scharfes Signal, die Lage entspricht einem vierbindigen Phosphor (Tab. 4).

Tabelle 4. δ_{P} von $\text{PhNH-P(O)(NEt}_2\text{)X}$ (in ppm, bezogen auf 85% H_3PO_4 als externem Standard; Lösungsmittel *DMSO*)

X	<i>NMe</i> ₂	<i>NEt</i> ₂	<i>NPr</i> ₂	<i>NBu</i> ₂	Pyrrolidid	Piperidid	Morpholid
δ_{P}	— 14,3	— 14,4	— 13,9	— 14,1	— 10,6	— 12,8	— 12,0

Wie vorher bei den Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloriden ist keine entscheidende Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms mit der Variation der Substituenten erkennbar.

Experimenteller Teil

Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dichlorid $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$ wurde wie in der Literatur¹ beschrieben, hergestellt. Alle Operationen in Teil I wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt, alle verwendeten Lösungsmittel bzw. Reagentien wurden nach üblichen Trocknungsverfahren absolutiert. Angegebene Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Molgewichte wurden osmometrisch in CCl_4 auf einem Apparat der Fa. Knauer (Berlin) ermittelt.


Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride

Allgemeine Darstellung am Beispiel von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dipropylamid-chlorid: Zu 65 g (0,245 Mol) Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dichlorid $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$ in 100 ml CCl_4 wurden innerhalb von 45 Min. bei 50° C 50 g Di-n-propylamin zutropfen gelassen, 7 Std. am Rückfluß gekocht und 1 Stde. in der Kälte nachgerührt; der Niederschlag wurde unter N_2 abgenutscht und mit 200 ml CCl_4 nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden vom Lösungsmittel und überschüss. Amin im Wasserstrahlvak. befreit und der zähe, bräunliche Rückstand zweimal hochvakuumdestilliert.

Umsetzung von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dichlorid mit Äthylenimin

Zu einer Lösung von 29,5 g (0,111 Mol) $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$ in 100 ml Äther wurden 17 ml Triäthylamin zugegeben, innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 4,8 g (0,111 Mol) Äthylenimin in 50 ml Äther unter Kühlung (Eis/Kochsalz)

Tabelle 5. Daten der Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamid-chloride $P_hN = P(NEt_2)(X)Cl$

X	Menge an Ausg. Prod. (g)	Menge an Amin (g)	Lösungs- mittel	Lösungs- mittel- menge (ml)	Reakt- dauer (h)	Ausbeute g	Ausbeute %	Sdp./Torr	n_D	Menge an Isoliertem Hydrochlorid g	%
NMe_2	46,2	15,9	CCl_4	750	5	36,7	76,5	99—101°/0,005	1,5523 (25°)	13,9	97,5
NPr_2	65,0	50	CCl_4	300	7	59,7	69,0	141—145°/0,1	1,5558 (20°)	33,4	99,0
NEt_2	72,5	73,0	P_hCl	400	5	68,5	67,8	141—142°/0,07	1,5279 (20°)	41,0	90,5
	25,9	4,2*	Et_2O	150	24**	26,8	97***	—	1,5521 (20°)***	13,4	100†
Pyrrolidid	24,5	17,0	C_6H_6	400	8	11,6	41,8	145—146°/0,02	1,5552 (25°)	8,4	84,4
Piperidid	44,0	34,5	P_hCl	400	4	39,5	76	157—159°/0,3	1,5588 (25°)	20,2	100
Morpholid	38,9	30,0	P_hCl	500	3	22,4	48	154—156°/0,05	1,5579 (25°)	19,6	100

* HCl -Acceptor: Triäthylamin (17 ml).

** In der Kälte.

*** Rohprodukt.

† Et_3NHCl .

Tabelle 6. Analysenwerte und Molgewichte von $PhN = P(NEt_2)(X)Cl$

X	% C		% H		% Cl		% N		% P		Molgew.	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
NMe ₂	52,70	50,10	7,68	7,22	12,97	12,73	15,36	15,41	11,34	11,14	273,5	295
NPr ₂	58,38	58,43	8,70	9,07	10,79	10,49	12,74	13,02	9,31	9,13	329,5	339
NBu ₂	60,50	59,42	9,23	8,81	9,95	9,80	11,75	11,71	8,68	8,75	357,5	365
N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ *	53,02	53,42	7,01	8,33	13,07	13,01	15,49	15,03	11,42	10,87	271,5	259
Pyrrolidid	56,12	56,65	7,68	8,36	11,86	11,69	14,01	13,95	10,35	10,21	299,5	280
Piperidid	57,40	54,37	7,97	7,55	11,32	11,57	15,12	15,59	9,89	9,99	313,5	294
Morpholid	53,31	52,33	7,29	7,31	11,27	11,22	13,31	13,55	9,83	9,80	315,5	309

* Rohprodukt.

Tabelle 7. Daten der Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide $PhNH \cdot P(O)(NEt_2)X$

X*	Menge an Ausgangsprod. (g)	Reakt.-dauer (h)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	% C		% H		% N		% P		Molgew.	
					ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.		
NMe ₂	5,2	3	4,1	84,6	82—87	56,50	56,25	8,62	8,67	16,46	16,67	12,12	12,01	255
NPr ₂	5,6	1,5	4,7	87,0	88—91	61,71	61,11	9,75	9,71	13,51	13,55	9,97	9,76	311
NBu ₂	6,0	8	5,0	88,0	63—66	63,70	63,42	10,02	10,13	12,40	12,84	9,15	8,90	339
Pyrrolidid	1,2	3	1,1	97,7	106—108	59,80	57,05	8,55	8,43	14,96	14,77	11,04	11,22	281
Piperidid	5,0	4	2,7	57,5	95—97	61,00	58,47	8,82	8,64	14,22	13,78	10,51	10,67	295
Morpholid	7,5	3	4,1	58,2	110—112	56,52	54,86	8,08	7,97	14,13	13,68	10,42	10,13	297

* X = NBu₂ in der Literatur beschrieben¹.

zutropfen gelassen und 24 Stdn. in der Kälte geführt. Abfiltrieren des gebildeten Triäthylammoniumchlorids (13,4 g = 100% d. Th.; Cl-Analyse: ber. f. Et_3NHCl : 25,81% Cl; gef.: 25,74% Cl) und Eindampfen der gelblichen Lösung bei möglichst tiefer Temp. ergab ein gelblich-braunes Öl, welches sich beim Stehen während einiger Stunden polymerisierte. Beim Versuch einer raschen Destillation erfolgte bei etwa 90° Badtemp. eine spontane, heftige, fast explosionsartige Polymerisation zu einer dunkelbraunen, in organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslichen Masse.

Eine 1H - bzw. ^{31}P -NMR-Aufnahme war nicht möglich, da Polymerisation eintrat.

Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide

Die Darstellung erfolgte durchwegs durch alkalische Hydrolyse. Als Beispiel sei die Hydrolyse von Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-morpholid-chlorid angeführt: Zu 7,5 g (23,4 mMol) Phenyliminophosphorsäure-diäthylamid-morpholid-chlorid wurden 150 ml einer 10proz. Na_2CO_3 -Lösung zugegeben und 90 Min. unter Rückfluß gekocht, die erkaltete Lösung mit 200 ml Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase in einer Kristallisierschale verdunsten gelassen; das verbleibende hochviskose Öl kristallisierte nach einigen Tagen, die erhaltenen Kristalle wurden auf Filterpapier abgequetscht und einige Tage scharf über P_4O_{10} (Trockenpistole) getrocknet.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 237) aufgenommen, die Lösungsaufnahmen im allgemeinen von 4000 bis 1300 cm^{-1} in CCl_4 , von 1300 bis 650 cm^{-1} in CS_2 , einige flüssige Verbindungen in kapillarer Schicht, Festkörperaufnahmen als KBr-Preßlinge (0,5%).

Die *NMR-Spektren* wurden im allgemeinen mit einem hochauflösenden Spektrometer (RS II, Allied Electric Ind.) aufgenommen, nur die Protonenspektren der Anilidophosphorsäure-diäthylamid-dialkylamide auf einem Varian A-60-Gerät, wobei die 1H -Spektren bei 60 MHz, die ^{31}P -Spektren bei 25 MHz gelaufen wurden. Die Protonenspektren wurden in CCl_4 - bzw. d_6 -*DMSO*-Lösungen mit *TMS* oder mit 3-trimethylsilylpropansulfonsaurem Natrium als innerem Standard in Röhren von 4,6 mm Durchmesser aufgenommen. Die Phosphorspektren wurden entweder als Substanz bzw. in *DMSO* mit 85proz. H_3PO_4 als äußerem Standard in Röhren von 9 mm Durchmesser aufgenommen. Die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten wurden nach der Eichung nach der Seitenbandmethode bestimmt; Werte zu niederen Feldstärken sind negativ angegeben.

IR-Bandentabelle

Verbindungsklasse $PhN=P(NEt_2)(X)Cl$

$PhN=P(NEt_2)(NMe_2)Cl$ (kapillare Schicht): 3050 (w), 2985 (m), 2930 (m), 2880 (m), 1595 (s), 1495 (s), 1460 (m, sh), 1380—1350 (s, b), 1290 (m), 1270 (w, sh), 1225 (m, sh), 1208 (s), 1170—1160 (s, b), 1090 (m), 1070 (m), 1030 (s), 985 (s), 950 (w), 920 (w), 890 (w), 790 (w), 755 (s), 730 (w), 697 (m), 650 cm^{-1} .

$PhN=P(NEt_2)(NPr_2)Cl$ (CCl_4/CS_2 , 0,1 mm): 3050 (w), 2965 (s), 2930 (m), 2875 (m), 1597 (s), 1500 (s), 1470 (m), 1380—1360 (s, b), 1295 (m), 1270 (m), 1260 (w), 1208 (s), 1193 (m), 1170 (vs), 1070 (m), 1020 (vs), 950 (m), 925 (w), 887 (w), 790 (m), 755 (vs), 740 (m, sh), 692 (s), 665 cm^{-1} .

$PhN=P(NEt_2)(NBu_2)Cl$ (CCl_4/CS_2 , 0,1 mm): 3070 (w), 3050 (m), 3020 (m), 3010 (m), 2955 (vs), 2930 (vs), 2865 (vs), 1595 (vs), 1497 (vs), 1470 (s), 1380—1350 (vs, b), 1295 (m), 1270 (m), 1255 (w), 1220 (m), 1205 (vs), 1170 (vs), 1093 (vs), 1070 (s), 1025 (vs), 995 (w), 945 (s), 925 (s), 902 (w), 885 (w), 787 (s), 753 (vs), 730 (m), 690 (vs), 665 (m) cm^{-1} .

$PhN=P(NEt_2)(Pyrrolidid)Cl$ (kapillare Schicht): 3050 (w), 2970 (s), 2930 (s), 2875 (m), 1600 (s), 1500 (s), 1385—1345 (m, b), 1295 (m), 1210 (s), 1170 (s), 1110—1100 (s, b), 1070 (s, sh), 1035 (s), 1000 (w), 950 (w), 925 (w), 795 (w), 760 (s), 697 (s) cm^{-1} .

$PhN=P(NEt_2)(Piperidid)Cl$ (CCl_4/CS_2 , 0,2 mm): 3080 (m), 3055 (m), 3030 (m), 3010 (m), 2980 (vs), 2940 (vs), 2855 (vs), 1595 (vs), 1495 (vs), 1455 (m), 1445 (m), 1380—1340 (vs, b), 1295 (m), 1270 (m), 1205 (vs), 1160 (vs), 1110 (vs), 1095 (vs), 1065 (vs), 1020 (vs), 997 (w), 955 (vs), 925 (m, sh)*, 887 (m), 855 (m), 835 (w), 790 (s), 755 (vs), 715 (s), 693 (vs), 660 (m) cm^{-1} .

$PhN=P(NEt_2)(Morpholid)Cl$ (CCl_4/CS_2 , 0,2 mm): 3080 (w), 3055 (m), 3030 (m), 3010 (m), 2985 (vs), 2930 (s), 2910 (s), 2890 (s), 2855 (vs), 1597 (vs), 1495 (vs), 1455 (s), 1380—1350 (vs, b), 1300 (s), 1270 (m), 1260 (vs), 1208 (vs), 1170—1160 (vs), 1120 (vs), 1100 (vs), 1070 (vs), 1030—1020 (vs, b), 1000 (m), 965 (vs), 920 (s), 890 (m), 855 (w), 820 (w, sh), 790 (s), 755 (vs), 715 (m), 693 (vs), 665 (s) cm^{-1} .

$PhN=P(NEt_2)(Aziridid)Cl$ (Rohprodukt, kapillare Schicht): 3050 (w), 3030 (w), 2970 (s), 2930 (m), 2870 (w), 1595 (vs), 1500 (vs), 1385 (vs, b), 1300 (w), 1265 (s), 1212 (s), 1175 (s), 1100 (s), 1070 (m), 1035 (s), 1000 (w, sh), 955 (s), 940 (vs), 890 (w), 835 (w), 815 (m), 790 (m), 755 (s), 710 (w), 695 (s), 640 (m) cm^{-1} .

Verbindungsklasse $PhNH-P(O)(NEt_2)X$ (alle CCl_4/CS_2 , 0,2 mm):

$PhNH-P(O)(NEt_2)(NMe_2)$: 3190 (vs), 3160 (vs), 3090 (s), 3050 (s), 3020 (m), 2975 (vs), 2935 (vs), 2895 (vs), 2850 (s), 2805 (m), 1610 (vs), 1500 (vs), 1465 (s), 1420 (s), 1380 (vs), 1360 (m), 1350 (m), 1300—1290 (vs, b), 1250 (vs), 1215—1175 (vs, b), 1105 (m), 1070 (s), 1035 (vs), 990 (vs, b), 953 (vs), 935 (vs), 895 (w), 795 (s), 755 (vs), 730 (vs), 697 (vs), 670 (s) cm^{-1} .

$PhNH-P(O)(NEt_2)(NPr_2)$: 3140 (w, b), 3080 (w), 3040 (w), 2965 (s), 2930 (s), 2875 (s), 1605 (m), 1550 (w), 1500 (s), 1470 (m), 1380 (s), 1290 (vs), 1215—1175 (vs, b), 1100 (m), 1080 (m), 1035 (vs, b), 1005 (vs, sh), 950 (vs), 930 (vs), 880 (w, sh), 800 (s), 753 (vs), 730 (w, sh), 695 (vs) cm^{-1} .

$PhNH-P(O)(NEt_2)(NBu_2)$: 3140 (w, b), 3080 (w), 3040 (w), 2960 (m), 2930 (m), 2875 (w), 1600 (w), 1550 (w), 1500 (m), 1470 (w), 1380 (m), 1290 (s), 1230—1220 (s, b), 1180 (vs), 1100 (w), 1080 (w), 1060 (w), 1030 (vs), 1003 (m), 950 (s), 930 (s), 800 (w), 755 (s), 735 (w), 695 (w) cm^{-1} .

$PhNH-P(O)(NEt_2)(Pyrrolidid)$: 3190 (m), 3160 (m), 3080 (w), 3045 (w), 2975 (s), 2930 (s), 2870 (s), 1608 (s), 1505 (s), 1470 (w, sh), 1420 (w), 1385 (m), 1355 (w), 1295 (s), 1220 (vs), 1190 (vs), 1180 (vs), 1095 (s), 1035 (vs), 1020 (s), 1005 (m), 953 (s), 930 (s), 795 (vs), 755 (vs), 697 (s) cm^{-1} .

* = angedeutet.

PhNH-P(O)(NEt₂)(Piperidid): 3160—3140 (w, b), 3080 (w), 3040 (w), 2970 (s), 2935 (vs), 2850 (s), 1605 (m), 1550 (w, b), 1500 (s), 1470 (w, sh), 1410 (w, sh), 1380 (m), 1290 (m), 1210 (s, b), 1180 (m), 1160 (m), 1110 (w), 1065 (m), 1030 (s), 1000 (w), 950 (s), 930—910 (w, b), 850 (w), 830 (w), 795 (w), 750 (vs), 713 (m), 690 (m) cm⁻¹.

PhNH-P(O)(NEt₂)(Morpholid): 3160—3140 (w, b), 3080 (w), 3040 (w), 2970 (m), 2920 (w), 2900 (w), 2855 (m), 1605 (m), 1550 (w, b), 1500 (s), 1480 (w, sh), 1450 (w), 1410 (w, sh), 1380 (m), 1300—1290 (m, b), 1240 (m), 1215 (s), 1190 (s), 1120 (s), 1090 (m), 1035 (s), 1000 (w), 970 (vs), 955 (s, sh), 930—920 (m, sh), 800 (w), 753 (s), 720 (m), 695 (m) cm⁻¹.

vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; b = breit;
sh = Schulter.