

Über den Diäthylester der Amidomonophosphorsäure

Von RUDI RÄTZ und LIESELOTTE ENGELBRECHT¹⁾

Inhaltsübersicht

Die leichte Hydrolysierbarkeit der NH_2 -Gruppe der Amidomonophosphorsäure in saurer und ihre Beständigkeit in alkalischer Lösung wird auch am Diäthyl- und Monoäthylester dieser Säure beobachtet.

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde²⁾, entsteht der Diäthylester der Amidomonophosphorsäure (Diäthylmonophosphorsäureamid) als Ammonolyseprodukt bei der Umsetzung des Äthylestergemisches isomerer tetramerer Metaphosphorsäuren mit gasförmigem NH_3 . Auf präparativ gangbarem Wege wurde die Verbindung durch SAUNDERS³⁾ und Mitarbeiter hergestellt, die vom Diäthylhydrogenphosphit ausgingen und über das Chlorid der Diäthylphosphorsäure zu deren Amid gelangten. Die in der älteren Literatur von PITSCHIKUKA⁴⁾ über das Diäthylphosphorsäureamid gemachten Angaben wurden bereits von den genannten englischen Autoren widerlegt. — Im folgenden werden einige bemerkenswerte Eigenschaften dieser Verbindung mitgeteilt.

Auffallend am Diäthylmonophosphorsäureamid(I) ist die Labilität gegenüber Wasserstoff-Ionen, die die Verbindung bereits in der Kälte innerhalb kurzer Zeit zum Ammoniumsalz der Diäthylmonophosphorsäure hydrolysieren. Gibt man zu einer Lösung des Amids in Eisessig oder in einem anderen organischen Lösungsmittel einige Tropfen 70proz. Überchlorsäure, so scheidet sich ein feinkörniger Niederschlag von Ammoniumperchlorat ab, der 90—95% des im Diäthylphosphorsäureamid vorhandenen Stickstoffs enthält. Es kann angenommen werden, daß das durch Anlagerung eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Amidstickstoffatoms entstehende Ammoniumkation(II) der Hy-

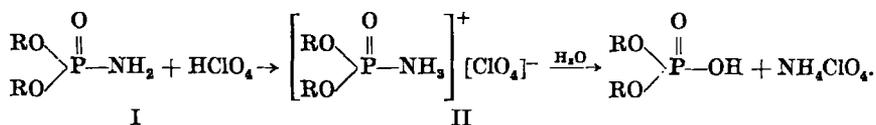
¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit L. ENGELBRECHT, Humboldt-Universität Berlin 1951.

²⁾ R. RÄTZ u. E. THILO, Liebigs Ann. Chem. **572**, 181 (1951).

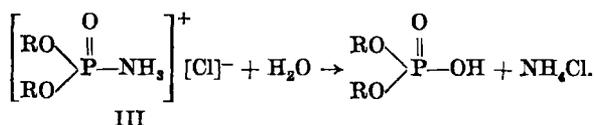
³⁾ SAUNDERS, Stacey, Wild, Wilding Soc. 1948, 699.

⁴⁾ PITSCHIKUKA, J. prakt. Chem. **84**, 753 (1911).

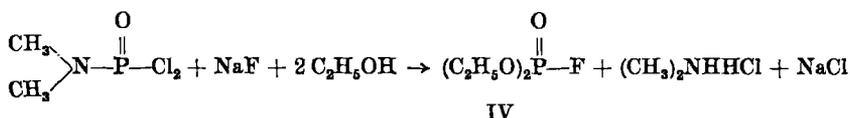
droyse unterliegt:



Leitet man über I einen Strom sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoffs, so verflüssigen sich die Kristalle unter Aufnahme von genau 1 Mol HCl pro Mol Esteramid. Das so erhaltene HCl-Addukt nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf, wobei das zunächst gebildete Oniumsalz (III) zu freier Diäthylmonophosphorsäure und Ammoniumchlorid hydrolysiert:



Bereits von SCHRADER⁵⁾ wurde beim Behandeln des Dichlorphosphorsäuredimethylamids in wasserfreier äthanolischer Lösung mit Natriumfluorid die überraschende Feststellung gemacht, daß in einer gekoppelten Reaktion entsprechend der Gleichung:

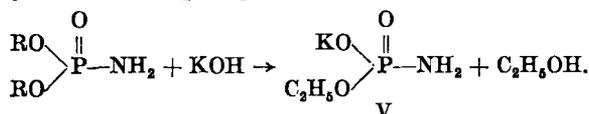


der Diäthylester der Monofluorphosphorsäure (IV) in quantitativer Ausbeute entsteht. Dieser Reaktionsablauf, der zur Abspaltung der Dimethylaminogruppe führt, läßt sich in ähnlicher Weise wie das Verhalten von I gegenüber Überschlorsäure, bzw. Chlorwasserstoff deuten. Auch hier wird sich der bei der Substitution eines Chloratoms durch Äthoxyl freiwerdende Chlorwasserstoff oniumartig an die Dimethylaminogruppe anlagern. Das entstehende Anlagerungsprodukt unterliegt durch den im Reaktionsmedium vorhandenen Äthylalkohol der Alkoholyse unter Bildung des Diäthylesters der Monofluorphosphorsäure (IV).

Beim Erhitzen einer wäßrigen, 2 Mol Alkali enthaltenden Lösung des Diäthylmonophosphorsäureamids wird innerhalb kurzer Zeit eine Äthoxygruppe unter Bildung des Natriumsalzes, bzw. Kaliumsalzes (V)

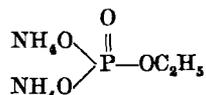
⁵⁾ G. SCHRADER, Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“, Heft Nr. 62, „Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen“. 1951, S. 14 u. 21. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstraße.

der Monoäthylamidomonophosphorsäure abgespalten:



Die Abspaltung des zweiten Äthoxyls gelang auch beim länger dauernden Erhitzen im wäßrig-alkalischen Medium nicht, im Gegensatz zum Diphenylmonophosphorsäureamid, das hierbei innerhalb weniger Minuten unter Abspaltung beider Phenoxyreste in das Kaliumsalz der Amidomonophosphorsäure übergeht⁶⁾.

Aus der wäßrigen Lösung des Estersalzes V läßt sich durch Ausfällen der K-Ionen mit der berechneten Menge Überchlorsäure und nachfolgender Neutralisation mit Ammoniak das Ammoniumsalz der Monoäthylamidomonophosphorsäure erhalten, das bereits vor einiger Zeit als Ammonolyseprodukt des LANGHELDschen „Äthylmetaphosphats“ beschrieben wurde⁷⁾. Versetzt man eine wäßrige Lösung der Verbindung dagegen mit überschüssiger Überchlorsäure, so tritt schon in der Kälte Hydrolyse der Aminogruppe ein und nach der Aufarbeitung wird das Di-Ammoniumsalz der Monoäthylmonophosphorsäure



erhalten.

Das von KLEMENT und BECHT⁸⁾ dargestellte Hydrat der freien Amidomonophosphorsäure zeigt in wäßrig-alkalischer bzw. -saurer Lösung ein ähnliches Verhalten, wie ihr Di- bzw. Monoäthylester. Das $\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erleidet schon in wäßriger Lösung verhältnismäßig leicht Hydrolyse unter Bildung des isomeren Ammonium-dihydrogenphosphats. Dagegen geht die Abspaltung von Ammoniak auch beim Sieden einer mit überschüssigem Alkali versetzten Lösung der Amidomonophosphorsäure nur sehr träge vonstatten.

Beschreibung der Versuche Diäthylhydrogenphosphit⁸⁾

138 g eisgekühlter absoluter Äthylalkohol (3 Mol) wurden tropfenweise zu einer gekühlten Lösung von 137,5 g Phosphortrichlorid (1 Mol) in 300 cm³ absoluten Äther gegeben und ein schwacher Luftstrom durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach weitgehender Vertreibung des Chlorwasserstoffs wurde trockenes Ammoniakgas eingeleitet und das ausfallende Ammoniumchlorid abfiltriert. Zur Entfernung eventuell noch

⁶⁾ STOKES, Amer. chem. J. 15, 198 (1893).

⁷⁾ R. RÄTZ u. E. THILO, Liebigs Ann. Chem. 572, 181 (1951).

⁸⁾ R. KLEMENT u. K. H. BECHT, Z. anorg. Chem. 254, 217 (1947).

vorhandenen restlichen Chlorwasserstoffs wurde das Filtrat nochmals mit gasförmigem NH_3 behandelt. Nach dem Verjagen der letzten Ätherreste wurde der Rückstand durch Destillation i. V. gereinigt. Bei $92^\circ \text{C}/34 \text{ mm}$ destillierten $106,5 \text{ g} = 79\%$ der Theorie an Diäthylhydrogenphosphit über.

Diäthylmonophosphorsäurechlorid³⁾

In $45,7 \text{ g}$ des so erhaltenen Diäthylhydrogenphosphits wurde unter äußerer Eiskochsalz-Kühlung solange Chlor eingeleitet, bis die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hatte. Hierbei tritt reichlich Chlorwasserstoffentwicklung auf. Bei der Destillation im Vakuum destillierten bei $\text{Kp } 12 \text{ mm } 87^\circ \text{C}$ $49,5 \text{ g} = 87\%$ der Theorie Diäthylmonophosphorsäurechlorid über.

Diäthylester der Amidomonophosphorsäure³⁾

(Diäthylmonophosphorsäureamid)

$42,9 \text{ g}$ Diäthylmonophosphorsäurechlorid ($\frac{1}{4}$ Mol) wurden in 250 cm^3 absolutem Äther gelöst und unter äußerer Eiskühlung des Reaktionsgefäßes solange trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis kein Ammoniumchlorid mehr ausfiel. Nach dem Abfiltrieren des NH_4Cl und Abdestillieren des Äthers blieb der Amidomonophosphorsäurediäthylester kristallin zurück. Um ein völlig reines Produkt zu erhalten, destilliert man das kristalline Produkt im $0,1\text{-mm}$ -Vakuum. Bei $131\text{--}138^\circ \text{C}$ destillierten $32,5 \text{ g}$ über, das sind $85,6\%$ der Theorie. $\text{Fp. } 54,5^\circ \text{C}$. (Röntgenaufnahme Nr. 1).

Amidomonophosphorsäurediäthylester und Überchlorsäure

a) 1 g Diäthylesteramid in 10 cm^3 Eisessig gelöst und in der Kälte mit einigen Tropfen 70proz. Überchlorsäure versetzt, gab nach kurzer Zeit einen feinkörnigen, farblosen Niederschlag von Ammoniumperchlorat. Ausbeute: $0,7066 \text{ g} = 92\%$ des im eingewogenen Amidomonophosphorsäureester enthaltenen Stickstoffs.

b) Einwaagen von 1 g des Esters in Alkohol, bzw. in Äther gelöst und mit 70proz. Überchlorsäure versetzt, lieferten ebenfalls in der Kälte Niederschläge von Ammoniumperchlorat, die etwa 90% des in den Einwaagen vorhandenen Stickstoffs enthielten.

Amidomonophosphorsäurediäthylester und trockener Chlorwasserstoff

Über eine Einwaage von $0,9996 \text{ g}$ Amidomonophosphorsäureester wurde ein mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom geleitet, der den kristallinen Ester verflüssigte. Das Porzellanschiffchen wurde nach etwa 20 Minuten im evakuierten Vakuumexsikkator von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit. Gewichtszunahme: $0,2384 \text{ g} = 1,0 \text{ Mol HCl pro Mol der Einwaage}$. Beim mehrstündigen Stehen des HCl-Anlagerungsproduktes an der Luft trat Gewichtszunahme ein unter Abscheidung von Kristallen aus dem zunächst dickflüssigen HCl-Anlagerungsprodukt. Durch Behandeln mit Äther wurden diese von den öligen Anteilen abgetrennt und als NH_4Cl identifiziert. Beim Abdunsten des Äthers wurde ein klares, stark sauer reagierendes Öl erhalten, das sich als freie Diäthylmonophosphorsäure erwies. Einwaage: $0,9996 \text{ g}$, gef. $0,2882 \text{ g NH}_4\text{Cl}$, ber. $0,3576$; gef. $0,9276 \text{ g } (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{OH}$, ber. $0,9838$.



Analyse der öligen Diäthylmonophosphorsäure: Einwaage von $0,0742 \text{ g}$ ergab $0,0560 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; gef. $21,0\%$ P; ber. f. $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$ $20,1\%$ P.

Titration der Säure

0,1426 g der erhaltenen Säure wurden in wenig Wasser gelöst und unter Verwendung von Methylorange mit im cm^3 0,0331 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ enthaltender Bariumhydroxyd-Lösung titriert.

Verbrauch: 2,25 cm^3 = 0,0745 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (ber.: 2,39 cm^3 = 0,0793 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Das bei der Titration gebildete Ba-Salz wurde durch Eindunsten der Lösung zur Trockne und anschließender Extraktion mit 80proz. Alkohol in Form der charakteristisch seidigen Nadeln gewonnen. Analyse des Bariumdiäthylmonophosphats:

Einwaage: 0,0572 g; gef. 0,0307 g BaSO_4 = 31,58% Ba; 0,0287 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 13,97% P; ber. f. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4]_2\text{Ba}$ 30,97% Ba, 13,97% P; gef. Atomverhältnis P:Ba = 2,00:1,02.

Kaliumsalz des Amidomonophosphorsäuremonoäthylesters

(Monoäthyl-Kalium-Amidomonophosphat)

2,0035 g des Amidomonophosphorsäurediäthylesters (0,013 Mol) wurden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 3,04 g Kaliumhydroxyd (0,052 Mol) 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Lösung gegen Lackmus mit etwa 1 n-Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Eindunsten der neutralisierten Lösung im Vakuum wurde der verbleibende Rückstand mit abs. Alkohol extrahiert, das in Alkohol unlösliche Kaliumsulfat abgesaugt und das Filtrat im Vakuum vollständig eingedunstet. Hierbei blieb eine zunächst klebrige hygroskopische Masse (1,888 g) zurück, die im Exsikkator über Phosphorpentoxyd nach einiger Zeit kristallisierte. (Röntgenaufnahme Nr. 2)

Analyse:

0,0730 g	ergaben	0,0650 g KClO_4
0,0780 g	„	0,0519 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
0,0600 g	„	0,0338 CO_2 und 0,0230 g H_2O
0,04659 g	„	$V_a = 3,93$ ml N_2 , $V = 3,87$ ml N_2
		$P = 744$ Torr, $t = 19^\circ \text{C}$

gef. 25,13% K, 18,52% P, 15,35% C, 4,27% H, 9,51% N; ber. f. $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_3\text{NH}_2$ 23,96% K, 18,99% P, 14,72% C, 4,33% H, 8,99% N; gef. Atomverhältnis 1,08 K:1,02 P: 2,14 C: 7,09 H: 1,14 N.

Ammoniumsalz des Amidomonophosphorsäuremonoäthylesters

1,2163 g des nach vorstehender Vorschrift hergestellten Kaliumsalzes wurden in 10 cm^3 Wasser gelöst und zur Ausfällung der Kalium-Ionen mit 3,33 cm^3 Überchlorsäure, die im cm^3 0,225 g HClO_4 enthielt, versetzt. Nach Zugabe eines gleichen Alkoholvolumens wurde das ausgeschiedene Kaliumperchlorat abgesaugt. Die Menge betrug 0,926 g gegenüber der berechneten Menge von 1,033 g. Zur Neutralisation der im Filtrat vorhandenen freien Monoäthylamidomonophosphorsäure wurde dieses gegen Phenolphthalein mit wäßrigem Ammoniak (1 cm^3 der Lösung enthielt 0,0478 g NH_3) neutralisiert. Verbrauch: 2,65 cm^3 : 0,1270 g NH_3 entsprechend der berechneten Menge. Die neutralisierte Lösung wurde im Vakuum bei 35°C zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Abtrennung eventuell noch vorhandenen Kaliumperchlorats aus abs. Alkohol umkristallisiert. Beim Kühlen der alkoholischen Lösung mit Eiswasser kristallisierte die Verbindung in charakteristischen kleinen abgeschragten Stäbchen.

Analyse:

0,0543 g	ergaben	0,0431 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
0,01013 g	„	$V_a = 1,73$ ml N_2 , $V = 1,70$ ml N_2
		$p = 752$ Torr, $t = 19^\circ \text{C}$

gef. 22,09% P, 19,39% N (ber. f. $C_2H_5NH_4PO_3NH_2$ 21,83% P, 19,71% N); gef. Atomverhältnis P:N = 1,00:1,94.

Mit Ag^+ , Cu^{++} , Pb^{++} , Ba^{++} -Ionen gibt das Ammoniumestersalz (Röntgenspektrum Nr. 3) in wäßriger Lösung keine Fällungen. Zur Umwandlung des NH_4^+ -Salzes der Monoäthylamidomonophosphorsäure in das entsprechende Bariumsalz wurde zu 0,1172 g des in wenig Wasser gelösten NH_4 -Salzes die berechnete Menge $Ba(OH)_2$ -Lösung hinzugefügt und die Lösung in einem evakuierten Exsikkator über Natronkalk bei 40° C eingedunstet. Das Ba-Salz ließ sich auf diese Weise als trockenes, jedoch röntgenamorphes, in abs. Alkohol unlösliches Pulver gewinnen.

Analyse: 0,0747 g ergaben 0,0436 g $Mg_2P_2O_7$, = 16,25% P, (ber. f. $Ba(C_2H_5PO_3NH_2)_2$ 16,07% P).

Diammonium-monoäthyl-monophosphat

Eine Lösung von Kalium-monoäthyl-amido-monophosphat (1,4714 g) wurde mit der doppelten zur Kalium-Ionenausfällung erforderlichen Überchlorsäuremenge versetzt und nach Zugabe von Alkohol der aus $KClO_4$ und NH_4ClO_4 bestehende Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisiert. Verbrauch: 45,97 cm^3 = 0,2199 g NH_3 . Nach dem Eindunsten der neutralisierten Lösung wurden 1,224 g kristalline Substanz erhalten und röntgenographisch und analytisch als Diammonium-monoäthyl-monophosphat erkannt. (Röntgenaufnahme Nr. 4)

Analyse: Einwaage: 0,0902 g; gef. 0,0616 g $Mg_2P_2O_7$ = 19,01% P; (ber. f. $(NH_4)_2C_2H_5PO_4$: 19,35% P).

Vermessungsergebnisse der Röntgendiagramme

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
$\begin{array}{c} O \\ \\ C_2H_5O \diagup P-NH_2 \\ C_2H_5O \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_2H_5O \diagup P-NH_2 \\ KO \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_2H_5O \diagup P-NH_2 \\ NH_4O \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_2H_5O \diagup P-OH_4 \\ NH_4O \diagdown \end{array}$
Röhrchendurchmesser 1,0 mm	Röhrchendurchmesser 0,5 mm	Röhrchendurchmesser 1,0 mm	Röhrchendurchmesser 0,5 mm
18,8 sst	21,5 st	17,5 sst	17,0 sst
20,6 sst	24,5 st	20,0 sst	19,9 sst
22,9 s	27,6 st	23,7 st	22,3 sst
25,4 sst	32,1 st	26,2 sst	24,5 ss
29,5 ?	42,5 sss	29,0 st	27,0 sst
34,5 d	46,7 sss	31,0 st	31,2 s
		33,4 s	33,9 s
		35,6 s	37,9 d
		38,4 s	40,9 st
		39,5 st	44,0 d
		42,0 st	52,3 d
		47,0 st	54,5 s
		52,6 s	60,6 sss
		54,4 s	65,0 sss
		59,5 s	
		63,6 s	

Die DEBYE-Aufnahmen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert gemacht. Kamera-durchmesser 57,28 mm. Die Präparate wurden in Mark-Röhrchen aus Acetylzellulose nach FRICKE gebracht, bzw. in Mark-Röhrchen aus LINDEMANN-Glas eingeschmolzen. Durchmesser: 0,5 bzw. 1,0 mm, Spannung 30 KV, 20 mA, Belichtungszeit 2 bis 3 Stunden. Die angegebenen Werte sind die Abstände der Linienmitten in mm, mit Lineal auf 0,1 mm dreimal unabhängig voneinander vermessen und gemittelt.

Berlin, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1952.)