N-Methylcarbamoylphosphate, I. Synthese

N-Methylcarbamoyl Phosphates, I. Synthesis

Fritz Seel* und Norbert Klein

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
Fachbereich 13, Anorganische Chemie, D-6600 Saarbrücken

Z. Naturforsch. **38b**, 797–803 (1983); eingegangen am 24. Februar 1983

N-Methylcarbamoyl Phosphates, Preparation, NMR Spectra

Solutions of mono- and bis-N-methylcarbamoyl phosphates in non-aqueous solvents (*e.g.* acetonitrile, dimethyl formamide, chloroform) and, surprisingly, even in water are readily obtained by the reaction of methyl isocyanate with the solution of an appropriate mono- or dihydrogenphosphate. The course of the reactions and the limited stability of N-methylcarbamoyl phosphate ions in solutions can be monitored through ^{31}P NMR measurements. Various types of compounds, including a coordination compound of cobalt could be isolated in crystalline form: $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HX}$, KHx , NH_4HX , $\text{Na}_2\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgX} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrX} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnX} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdX} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{NH}_3)_5\text{CoX}]\text{ClO}_4$, $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Y}$, $\text{AgY} \cdot \text{MeCN}$, $\text{X} = \text{MeNHC}(\text{O})\text{OPO}_3$, $\text{Y} = [\text{MeNHC}(\text{O})\text{O}]_2\text{PO}_2$.

1. Zusammenhang der Untersuchung

In einer vorangegangenen Veröffentlichung berichtete der eine von uns mit F. Schinnerling [1] über die Darstellung von Erdalkalicarbamoylphosphaten, deren Zersetzung unter Bildung von Diphosphaten im Hinblick auf die Verknüpfung von P–O–P–Brückenbindungen in Metabolismen interessant ist. Um Einblicke in den Mechanismus dieser Umsetzung zu erhalten, sind die Untersuchungen nun auf Salze der Mono(N-methylcarbamoyl)- und der Bis(N-methylcarbamoyl)phosphorsäure ausgedehnt worden, die sich in organischen Lösungsmitteln und überraschenderweise auch in Wasser besonders leicht darstellen lassen. Für die beiden Säuren werden die Abkürzungen H_2X und HY gebraucht, d.h. es ist

Um die Bildungsbedingungen der Verbindungen zu erfahren, wurden zunächst orientierende NMR-spektrometrische Untersuchungen durchgeführt.

2. NMR-spektrometrische Untersuchungen

Die Abb. 1 und 2 stellen ^{31}P -NMR-Spektren dar, wie man sie bei der Umsetzung von Methylisocyanat mit Triethylammoniumdihydrogenphosphat in Acetonitril und mit Kaliumdihydrogenphosphat

Abb. 1 und 2. ^{31}P -NMR-Spektren der durch Umsetzung von Monophosphat mit Methylisocyanat in Acetonitril und Wasser erhaltenen Lösungen. (Vgl. hierzu Tab. I.)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Seel.
0340-5087/83/0700-0797/\$ 01.00/0

Abb. 3. pH-Änderungen bei Titrationen von Monokalium- bzw. Dinatrium-N-methylcarbamoylphosphat mit 0,1-molarer Natronlauge (a) bzw. Salzsäure (b) bei 20 °C.

bzw. Kaliummonohydrogenphosphat in Wasser erhalten kann. Die Einwirkung von MeNCO auf Dihydrogenphosphate ergibt zwei neue Signale mit Hochfeldverschiebung, wobei ein Überschuß an MeNCO die Substanz begünstigt, deren ^{31}P -NMR-Signal vom Phosphatsignal weiter entfernt ist. Die nachfolgend beschriebenen Präparationen ergaben eindeutig, daß es sich bei den entstehenden Teilchen um HX^- bzw. X^{2-} und Y^- handelt.

In Acetonitril verhalten sich die Signalflächen bei der Umsetzung von Dihydrogenphosphat bereits nach kurzer Reaktionszeit (<20 min) so, wie auf Grund der Gleichungen

und

bei quantitativer Umsetzung der Isocyanatkomponente erwartet werden kann, d.h. es gilt für die Anteile α an X und Y, wenn n die eingesetzten Stoffmengen sind: $\alpha(\text{X}) + 2\alpha(\text{Y}) = n(\text{MeNCO})/n(\text{P})$. (Vgl. Tab. I, Vers. 1 a–g.) Die Beobachtung, daß die Konzentration von Y bei der Umsetzung von H_3PO_4 , Et_3N und MeNCO im Molverhältnis 1:1:1 nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt und die von X zunimmt (vgl. Vers. 1, c und f) ist auf die Reaktion von Y^- mit noch nicht umgesetztem Dihydrogenphosphat zurückzuführen, die sich an (1) und (2) anschließt:

Die Inhibierung der Bildung von Y^- in einer Lösung von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{H}_2\text{PO}_4$ durch überschüssiges Amin (Vers. 1, c und g) erklärt eine, zumindest teilweise, durch eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals angedeutete, Deprotonierung des Anions HX^- . Bemerkenswert ist, daß präparativ isoliertes $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HX}$ in Acetonitril-Lösung in geringem Maße (d.h. zu etwa 5%) im Sinne einer Umkehrung von (3) disproportioniert. Gleichzeitig bildet sich langsam Polyphosphat.

In Wasser setzt sich MeNCO auch mit Dihydrogenphosphaten sehr rasch, d.h. innerhalb von 10 bis 20 min, bei äquimolarem Ansatz, quantitativ zu N-Methylcarbamoylphosphaten um, wie die Gültigkeit der für einen vollständigen Umsatz des Isocyanats abgeleiteten Beziehung zeigt (vgl. Vers. 2, a). Im Laufe der Zeit (vgl. Vers. 2, b) wird jedoch $\alpha(\text{X}) + 2\alpha(\text{Y})$ kleiner als $n(\text{MeNCO})/n(\text{P})$, wobei

Versuche in MeCN	1, a	b	c	d	e	f	g
$n(\text{H}_3\text{PO}_4)/\text{mmol}$	25	25	25	25	25	25	25
$n(\text{NEt}_3)/\text{mmol}$	25	25	25	25	25	25	50
$n(\text{MeNCO})/\text{mmol}$	8	16	25	32	40	25	25
t/min	20	20	20	20	20	240	20
$\alpha(\text{PO}_4)$ [%]	70	40	20	7	—	10	7
$\alpha(\text{X})$ [%]	30	50	60	53	33	80	88
$\alpha(\text{Y})$ [%]	—	10	20	40	67	10	5
Versuche in H ₂ O	2, a	b	c	d	e		
$n(\text{K}_2\text{HPO}_4)/\text{mmol}$	20	20	20	20	—		
$n(\text{K}_2\text{HPO}_4)/\text{mmol}$	—	—	—	—	20		
$n(\text{MeNCO})/\text{mmol}$	20	20	40	40	32		
t/min	20	240	20	240	20		
$\alpha(\text{PO}_4)$ [%]	34	30	—	14	—		
$\alpha(\text{X})$ [%]	32	62	30	80	100		
$\alpha(\text{Y})$ [%]	34	8	70	6	—		

Tab. I. Ergebnisse der Umsetzungen von Triethylammonium- und Kaliumhydrogenphosphaten mit Methylisocyanat in Acetonitril bzw. Wasser. Lösungsmittelvolumen 10 ml. α = Stoffmengenanteile in Mol-%, t = Reaktionszeit.

gleichzeitig $\alpha(X)$ anwächst. Dies deutet auf eine Carbamoylierung von Phosphat durch Y^- entsprechend (3) und eine Hydrolyse von Y^- :

Bei der Umsetzung von Monohydrogenphosphat in wäßriger Lösung entsteht auch bei Einsatz eines Überschusses an MeNCO kein Y^- (vgl. Vers. 2, e) weil das aus HPO_4^{2-} gebildete X^{2-} nicht mit dem Isocyanat weiterreagieren kann. (Gibt man zu einer wäßrigen Natrium-, Kalium- oder Ammoniummonohydrogenphosphatlösung einen Überschuß an MeNCO und schüttelt kräftig, so wird das Hydrogenphosphation quantitativ in X^{2-} übergeführt.)

Im Hinblick darauf, daß die Umsetzung von Phosphat mit Cyanat in wäßriger Lösung selbst unter optimalen pH-Bedingungen nur zu einem Gleichgewicht führt, das kaum mehr als 50% Carbamoylphosphat liefert, ist es zunächst erstaunlich, daß die Umsetzung von Monohydrogenphosphat mit Methylisocyanat 100% Mono(N-methylcarbamoyl)phosphat ergibt und die von Dihydrogenphosphat sogar darüber hinausgehend Bis(N-methylcarbamoyl)phosphat. Die Erklärung hierfür ist, daß Methylisocyanat im Gegensatz zur Cyansäure nicht protolytisch deaktiviert werden kann.

Die NMR-spektrometrischen Befunde ergaben die Grundlagen für die nachfolgend beschriebenen Präparationen. ^{31}P -NMR-Daten von Lösungen präparativ isolierter N-Methylcarbamoylphosphate sind in der Tab. II zusammengestellt. Protonen bewirken keine Aufspaltung der ^{31}P -Signale. Deren Lage hängt im Falle von X ebenso wie bei PO_4 vom Grad der Protonierung des Teilchens ab, und zwar in der Weise, daß diese das Signal zu hohem Feld verschiebt. Die chemischen Verschiebungen der Signale

von X liegen zwischen 1 und 7 ppm, die von Y zwischen 15 und 18 ppm (bez. auf 85-proz. H_3PO_4 extern). Die Art des Kations und die Ionenstärke wäßriger Lösungen üben einen geringen Einfluß aus. Sehr stark ändert sich $\delta(^{31}P)$, wenn X^{2-} Ligand des Cobalt(III)-Ions ist. Die Koordinationsverschiebung des ^{31}P -Signals (~ -6 ppm) ist jedoch nicht ganz so groß wie bei anderen Phosphato-cobalt(III)-Komplexen (7 bis 11 ppm) [2].

Daten der 1H -NMR- und der ^{13}C -NMR-Spektren der Lösungen von $[Et_3NH]HX$ und $[Et_3NH]Y$ in $CDCl_3$ sind in der Tab. III zusammengestellt. Ergänzend hierzu sei mitgeteilt, daß die Kopplung der an C und N gebundenen Protonen der CH_3NH -Gruppen an der Aufspaltung der entsprechenden Signale erkennbar ist ($J = 4,7$ Hz). Ein Zusatz von nur 2% Methanol hebt diese auf. Die Signale der schnell austauschenden Protonen der POH-Gruppe von HX^- und der Et_3NH^+ -Ionen sind stark verbreitert.

3. Darstellung von Mono(N-methylcarbamoyl)phosphaten

Bereits Allen, Richelson und Jones [3] versuchten 1966 das Triethylammoniumsalz $[Et_3NH]HX$ nach einer von Cramer und Winter [4] zur Darstellung N-substituierter Carbamoylphosphate entwickelten Methode zu erhalten. Da es ihnen nicht gelang, das Salz aus einer Lösung in Acetonitril auszukristallisieren, fällten sie das Dilithiumsalz $Li_2X \cdot H_2O$ aus. Porter, Modebe und Stark [5] wiesen nach, daß das Produkt reichlich Monophosphat enthielt. (Dies ist verständlich, weil sich $[Et_3NH]H_2PO_4$ und MeNCO in äquimolarem Verhältnis nicht quantitativ zu $[Et_3NH]HX$ umsetzen.) In umständlicher Weise gelang es ihnen durch Ionenaustauschchromatographie $Li_2X \cdot H_2O$ mit einer Reinheit von 90% zu

Tab. II. ^{31}P -NMR-Daten von N-Methylcarbamoylphosphaten (positive δ -Werte bedeuten Hochfeldverschiebung bez. auf 85-proz. H_3PO_4).

Lösemittel:	H_2O	MeOH	$MeCO_2H$	MeCN	DMSO	NC_5H_5
$[Et_3NH]HX$				6,8		
KHX	6,0					
NH_4HX	6,5					
$Na_2X \cdot H_2O$	1,6					
$[(NH_3)_5CoX]ClO_4$	— 4,3					
$[Et_3NH]Y$				18,0		
KY	16,0	16,2	18,0		16,4	
$AgY \cdot MeCN$			17,8			15,1

Tab. III. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HX}$ und $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Y}$. (Lösemittel: CDCl_3 , δ in ppm, bezogen auf TMS).

Daten des Et_3NH^+ -Ions:					
Anion	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2)$	$\delta_{\text{H}}(\text{NH, OH})$	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2)$
XH^-	1,31	3,14	9,7	8,58	45,9
Y^-	1,33	3,14	10,5	8,58	46,0

Daten der MeNHCO -Gruppe:				
Anion	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{H}}(\text{NH})$	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{C}}(\text{CO})$
XH^-	2,76	6,9	27,6	153,1
Y^-	2,77	6,9	27,6	152,0

präparieren. Tatsächlich ist $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HX}$ recht einfach in reiner Form zu erhalten: Man stellt zunächst eine Lösung von Triethylammoniumdihydrogenphosphat in Acetonitril her und setzt diese mit Methylisocyanat in äquimolarer Menge um. Das Produkt kristallisiert bei Wahl geeigneter Konzentrationsverhältnisse aus der Lösung beim Stehen im Kühlschrank aus.

Versuche zur Isolierung der Kalium- und der Ammoniumsalze von H_2X ergaben, daß nur die Hydrogensalze KHX und NH_4HX gut kristallisieren. Es erwies sich für die Darstellung dieser Substanzen als vorteilhaft, Monohydrogen-, Dihydrogenphosphat und Methylisocyanat im Molverhältnis 1:1:3 umzusetzen und die Verbindungen durch Zugabe von Methanol bei 0°C zur Kristallisation zu bringen. Bei dem Versuch, in analoger Weise das Natriumhydrogensalz zu isolieren, kristallisierte wider Erwarten das Dinatriumsalz $\text{Na}_2\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus. Zu seiner Darstellung setzt man deshalb besser Dinatriumhydrogenphosphat ein. Die Kalium- und Ammoniumverbindungen, KHX und NH_4HX , konnten auch aus dem entsprechenden Monohydrogenphosphat erhalten werden, wenn man nach der Carbamoylierung soviel Essigsäure zufügte, wie notwendig war, um X^{2-} zu HX^- zu protonieren.

Die Erdalkalisalze der Säure H_2X können nicht ebenso wie die Kalium-, Ammonium- und Natriumverbindungen durch Carbamoylieren der entsprechenden Phosphate hergestellt werden. Die Synthese dieser Substanzen gelingt jedoch leicht, wenn man von einer wäßrigen Lösung des Salzes K_2X ausgeht. Bei Zugabe einer wäßrigen Erdalkalisalzlösung kristallisieren $\text{MgX} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach einer gewissen Zeit aus.

In analoger Weise lassen sich weitere Salze isolieren. So erhält man die Zinkverbindung, wenn man Phosphorsäure, Triethylamin und Methylisocyanat im Molverhältnis 1:2:1,6 in Wasser zu X^{2-} umsetzt und eine wäßrige Zinknitratlösung zufügt. Bei Zusatz von Acetonitril fällt $\text{ZnX} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in der Kälte aus. Auf die gleiche Weise läßt sich auch $\text{CdX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darstellen.

Auch die komplexgebundene Hydrogenphosphatgruppe kann mittels Methylisocyanats leicht carbamoyliert werden. So gelang die Darstellung des Pentaammin(N-methylcarbamoyl)phosphatocobalt-(III)perchlorats $[(\text{NH}_3)_5\text{CoX}]\text{ClO}_4$ durch Umsetzen des Neutralkomplexes $[(\text{NH}_3)_5\text{CoPO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit MeNCO nach Zusatz von Essigsäure und Natriumperchlorat. Interessant ist auch die Möglichkeit, in einem Anionenaustauscher gebundenes Hydrogenphosphat durch Zugabe von MeNCO zur Suspension des Harzes in Wasser und kräftiges Schütteln quantitativ zu carbamoylieren.

Die Reindarstellung der Salze ermöglichte die Ermittlung der zweiten Dissoziationskonstante der Säure XH_2 durch potentiometrische Titration wäßriger Lösungen von primären und sekundären N-Methylcarbamoylphosphaten mit Natronlauge bzw. Salzsäure. (Vgl. Abb. 3.) Der pK_s -Wert von HX^- ist bei einer Ionenstärke von 0,02 mol/l 5,3. (Der zweite Säureexponent der nicht substituierten Carbamoylphosphorsäure ist 4,9 [3].)

4. Darstellung von Salzen der Bis(N-methylcarbamoyl)phosphorsäure

Zunächst wurde versucht, entsprechend der Vorschrift, die Cramer und Winter [4] für die Darstellung N-substituierter Bis-carbamoylphosphate ange-

geben haben, die Kristallisation von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Y}$ durch Zugabe von Ether auszulösen. Als vorteilhafter erwies es sich, die Umsetzung in Chloroform durchzuführen. Aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich nach Zugabe von Aceton bei 10 °C nach 2 h schöne Kristalle aus.

Bei Zugabe der entsprechenden Thiocyanat-Lösungen zu einer Lösung von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Y}$ in MeCN fielen die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium- und Calciumsalze, NaY , KY , NH_4Y , MgY_2 und CaY_2 – allerdings nicht in völlig reiner Form – aus. (PMR- und IR-spektroskopisch ließ sich nachweisen, daß die Substanzen infolge Mitfällung stets Triethylammoniumthiocyanat enthielten.) KY und NH_4Y konnten aus einer Mischung von Dimethylformamid und Aceton umkristallisiert werden. Es gelang auch, diese Verbindungen in DMFA herzustellen und anschließend durch Zugabe von Aceton auszukristallisieren. Die Elementaranalyse lieferte für NH_4Y befriedigende, für KY aber keine reproduzierbaren Ergebnisse. Das Silbersalz von HY konnte als Solvat $\text{AgY} \cdot \text{MeCN}$ rein synthetisiert werden, indem zu einer Lösung von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Y}$ in Acetonitril ebenfalls in MeCN gelöstes Silbernitrat gegeben wurde.

Sämtliche Salze der Mono- und Bis(N-methylcarbamoyl)phosphorsäuren sind bei Raumtemperatur mehr oder weniger unbeständig. So zersetzen sich $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HX}$ und $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Y}$ im Verlaufe eines Tages. Die Präparate müssen deshalb im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden.

5. Experimenteller Teil

A. Präparative Vorschriften

Triethylammonium-mono(N-methylcarbamoyl)-hydrogenphosphat

In einem 100 ml fassenden Rundkolben wurden 100 mmol (9,8 g) kristalline Phosphorsäure in 10 ml Acetonitril suspendiert und unter kräftigem Rühren langsam mit 100 mmol (14 ml) wasserfreiem Triethylamin versetzt. Nach 2 min war eine klare Lösung von Triethylammoniumdihydrogenphosphat in Acetonitril entstanden. In diese wurden nach dem Abkühlen auf RT (noch bevor das Salz auskristallisierte) 100 mmol (6,2 ml) Methylisocyanat unter Rühren eingetropft. Bei –30 °C kristallisierte das Endprodukt nach etwa 6 h aus. (Die Kristallisation kann auch verzögert sein.) Nach dem Stehen über Nacht wurde es abgesaugt und mit kaltem Acetonitril nachgewaschen. Die Ausbeute an $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HX}$ betrug 11,5 g (= 45% bez. auf die eingesetzte Phosphorsäure).

Kalium- und Ammonium-mono(N-methylcarbamoyl)hydrogenphosphat

Zu deren Darstellung wurden in einem 250 ml fassenden Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Polypropylenstopfen 50 mmol KH_2PO_4 bzw. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und 50 mmol K_2HPO_4 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 25 ml Wasser gelöst und mit 145 mmol (9 ml) Methylisocyanat versetzt. In dem danach verschlossenen Gefäß wurde die Mischung in einem gut ziehenden Abzug (MAK von $\text{MeNCO} = 0,02$ ppm bzw. $0,05 \text{ mg/m}^3$!) kräftig geschüttelt, wobei durch vorsichtiges Lüften des Stopfens für die Entspannung des entstehenden Kohlendioxidüberdruckes gesorgt wurde. (Die Mischung erwärmte sich um etwa 10 °C). Nach 15 min langem Rühren wurde auf etwa 10 °C abgekühlt und die Lösung mit 150 ml Methanol versetzt. Im Eisbad begann die Kristallisation nach 2 bis 3 h. Nach 24 h wurde das Produkt abgesaugt, zweimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und in einem Exsikkator durch Evakuieren von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Die auf eingesetztes Phosphat bezogene Primärausbeute von 50% d. Th. (9,75 g KHX bzw. 8,5 g NH_4HX) erhöhte sich auf 90%, wenn die Mutterlauge mit 2,85 ml Eisessig sowie weiteren 50 ml Methanol versetzt und zwei Tage lang im Tiefkühlschrank bei –20 °C aufbewahrt wurde. Man kann auch bei sonst gleich bleibender Arbeitsweise von 100 mmol der Monohydrogenphosphate allein ausgehen, muß dann aber vor dem Methanolzusatz 50 mmol (2,9 ml) Eisessig zugeben.

Dinatrium-mono(N-methylcarbamoyl)phosphat

Zunächst wurden wie bei der Darstellung von KHX und NH_4HX beschrieben worden ist, 25 ml einer 1-molaren Lösung von Na_2HPO_4 mit 40 mmol (2,5 ml) MeNCO umgesetzt. Zu der entstandenen Lösung wurden bei 0 °C in 25-ml-Portionen 200 ml Methanol zugefügt. Nach 24 h langem Stehen im Kühlschrank wurde abgesaugt und weiterhin, wie bereits angegeben, verfahren. Primärausbeute 4,6 g (85%), nach Tiefkühlung der Mutterlauge 5,4 g $\text{Na}_2\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%).

Magnesium-mono(N-methylcarbamoyl)phosphat

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 5 ml einer 2-molaren Lösung von K_2HPO_4 mit 16 mmol (1 ml) MeNCO in der beschriebenen Weise umgesetzt. Zu der entstandenen Lösung von 10 mmol K_2X wurden unter Rühren eine Lösung von 12 mmol (2,5 g) $\text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser und anschließend 10 ml Acetonitril hinzugegeben. (Durch Zusatz von Methanol oder Ethanol konnte kein kristallines Produkt erhalten werden.) Nach dem Einstellen des Kolbens in Eiswasser kristallisierte das Produkt bald aus und konnte nach einem Tag abfiltriert, mit Methanol und Aceton gewaschen und durch Abdampfen der Lösungsmittel getrocknet werden. Ausbeute: 2,1 g $\text{MgX} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (84%).

Calcium- Strontium- und Barium-mono(N-methylcarbamoyl)phosphat

Die Calciumverbindung schied sich als feinkristalliner Niederschlag nach wenigen Minuten aus, wenn zu 10 ml einer 1-molaren Lösung von K_2X unter Rühren tropfenweise eine Lösung 11 mmol (2,6 g) $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ in 20 ml Wasser zugegeben wurde. Ausbeute nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Methanol und Aceton: 80% (1,7 g) Subst.

Die Strontium- und die Bariumverbindung mußten aus verdünnten Lösungen ausgefällt werden, um filtrierbare Produkte zu erhalten. Die in 10 ml Wasser hergestellte Lösung von 10 mmol K_2X wurde deshalb zunächst mit 40 ml Wasser verdünnt und erst danach mit den Lösungen von 11 mmol (2,9 g) $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$ bzw. 11 mmol $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (2,7 g) in 40 ml H_2O gefällt. $SrX \cdot 2 H_2O$ kristallisierte bei 0 °C sehr feinkörnig in kurzer Zeit aus und war schwer abzusaugen, $BaX \cdot H_2O$ fiel sofort aus. Ausbeuten: $SrX \cdot 2 H_2O$ 1,7 g (61%), $BaX \cdot H_2O$ 2,9 g (95%).

Zink- und Cadmium-mono(N-methylcarbamoyl)-phosphat

Zunächst wurde in einem 100-ml-Rundkolben eine Lösung von $[Et_3NH]_2HPO_4$ aus 10 mmol (0,98 g) kristalliner Monophosphorsäure und 20 mmol (2,8 ml) Triethylamin in 10 ml Wasser hergestellt. Nach dem Abkühlen wurden 16 mmol (1 ml) MeNCO zugefügt und wie beschrieben umgesetzt. Danach wurde eine Lösung von 13 mmol (3,4 g) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ bzw. 11 mmol (3,4 g) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ in 10 ml Wasser zugegeben und schließlich wurden etwa 8 ml Acetonitril bis zur schwachen Trübung zugetropft. Über Nacht bildete sich im Eisschrank ein feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und durch Abdampfen des anhaftenden Lösungsmittels getrocknet werden konnte. Ausbeuten: $ZnX \cdot 5 H_2O$ 81% (2,5 g), $CdX \cdot 2 H_2O$ 80% (2,4 g) bez. auf H_3PO_4 .

Pentaamin-mono(N-methylcarbamoyl)-phosphatocobalt(III)-perchlorat

1 mmol (0,27 g) Pentaaminphosphatocobalt(III)-Dihydrat wurde in 5 ml Wasser suspendiert und mit 2 Tropfen Eisessig in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 1,4 mmol (0,2 g) $NaClO_4 \cdot H_2O$ und 1,6 mmol MeNCO wurde die zunächst entstandene Emulsion 15 min lang kräftig geschüttelt. Schließlich wurde die gebildete Lösung auf 10 °C abgekühlt und mit 5 ml Ethanol versetzt. Bei weiterem Abkühlen fiel nach wenigen Minuten ein feinkristalliner, rotvioletter Niederschlag aus. Nach 2 h wurde nochmals 5 ml Ethanol zugegeben, nach 4 h wurde abgesaugt und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Lösungsmittelreste wurden durch Evakuieren entfernt. Ausbeute: 0,22 g (55%) $[(NH_3)_4CoX]ClO_4$. Durch Übersichten einer konzentrierten wäßrigen Lösung der Komplexverbin-

dung mit Ethanol konnten größere Kristalle erhalten werden.

Triethylammonium-bis(N-methylcarbamoyl)-phosphat

In der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Monocarbamoylphosphats beschrieben, wurden 100 mmol H_3PO_4 mit 100 mmol Et_3N in 10 ml Chloroform umgesetzt. Es bildete sich eine sirupöse Masse, die sich nur wenig löste. Zu dieser wurden 210 mmol Methylisocyanat (13 ml) unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 10 °C wurde mit 10 ml Aceton verdünnt. Nach etwa 2 h waren schöne, jedoch an der Luft sehr zerfließliche Kristalle entstanden, die nach 12 h abgesaugt, mit kaltem wasserfreiem Chloroform nachgewaschen und durch Evakuieren im Exsikkator von restlichem Lösungsmittel befreit wurden. Die Ausbeute an $[Et_3NH]Y$ betrug 25,5 g, d.h. 81% bez. auf die eingesetzte Phosphorsäure.

Kalium-bis(N-methylcarbamoyl)phosphat

Zur Darstellung der Verbindung in Dimethylformamid wurden 10 mmol (0,98 g) H_3PO_4 in 20 ml DMF gelöst und mit 10 mmol (1,4 ml) Triethylamin sowie 3,2 mmol (2 ml) MeNCO versetzt. Nach 30 min wurde eine Lösung von 1,1 mmol (1,1 g) KSCN in DMF zugegeben und mit 20 ml Aceton verdünnt. Nach 1 h begann sich ein fest an der Gefäßwand haftendes Kristallinat zu bilden. Nach 12 h wurde abgesaugt und das Produkt zweimal mit je 10 ml Aceton, das 0,1 ml MeNCO enthielt, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an KY: 2,2 g = 88% bez. auf eingesetzte Phosphorsäure.

Silber-bis(N-methylcarbamoyl)phosphat

10 mmol (0,98 g) H_3PO_4 wurden in 20 ml MeCN suspendiert und nach Zugabe von 10 mmol (1,4 ml) NEt_3 mit 24 mmol (1,5 ml) MeNCO bei etwa 25 °C zu $[Et_3NH]Y$ umgesetzt. Nach 30 min wurde eine Lösung von 10 mmol (1,7 g) $AgNO_3$ in 10 ml MeCN zugegeben, wobei sich die Lösung trübte. Nach kurzer Zeit bildeten sich im Filtrat bei 0 °C gut ausgebildete Kristalle. Nach 3 h wurde die Mutterlösung abdekantiert und dreimal mit je 20 ml MeCN + 0,5 ml MeNCO gewaschen. Die Ausbeute an $AgY \cdot CH_3CN$ betrug 2,6 g = 72% bez. auf eingesetzte H_3PO_4 .

In der gleichen Weise lassen sich in MeCN durch Umsetzung von Natrium-, Ammonium-, Magnesium- und Calciumthiocyanat (allerdings nicht völlig frei von Triethylammoniumthiocyanat) NaY , NH_4Y , MgY_2 und CaY_2 herstellen.

B. Analyse der Produkte

Ergebnisse von Elementaranalysen sind in der Tab. IV zusammengestellt. (C,H,N: Ultramikro-

Tab. IV. Analysenergebnisse in Gew.-%. R = Glührückstand, a = NH₃, berechnete Werte in Klammern.

Verbindung	M g/mol	Met.	C	H	N	P	R	H ₂ O
[Et ₃ NH]HX	256,2		36,3(37,5)	7,8(8,3)	10,5(10,9)			
KHX	193,1		12,2(12,4)	2,5(2,6)	7,2 (7,3)	16,1(16,0)	58(61)	
NH ₄ HX	172,1		13,6(14,0)	5,0(5,3)	16,3(16,3)	18,0(18,0)	40(41)	
Na ₂ X · H ₂ O	217,0		11,0(11,1)	2,7(2,8)	6,3 (6,5)	14,3(14,3)	62(61)	9,5 (8,3)
MgX · 4 H ₂ O	249,4	9,6 (9,7)	9,3 (9,6)	4,3(4,8)	5,5 (5,6)	12,2(12,4)	45(45)	30,3(28,9)
CaX · H ₂ O	211,1	18,7(19,0)	10,6(11,4)	2,6(2,9)	6,3 (6,6)	14,6(14,7)	60(60)	
SrX · 2 H ₂ O	276,7	33,0(31,7)	8,7 (8,7)	2,1(2,9)	5,2 (5,1)	11,2(11,2)	68(63)	
BaX · H ₂ O	308,4	43,5(44,5)	7,7 (7,8)	1,8(2,0)	4,6 (4,5)	10,0(10,0)	74(73)	
ZnX · 5 H ₂ O	308,5	21,3(21,2)	7,8 (7,8)	3,8(4,6)	4,4 (4,5)	10,2(10,0)	49(49)	28,5(29,1)
CdX · 2 H ₂ O	301,5	37,3(37,3)	8,1 (8,0)	2,3(2,7)	4,2 (4,6)	9,9(10,3)	66(66)	13,8(12,0)
[a ₅ CoX]ClO ₄	396,6	14,6(14,9)	6,1 (6,1)	4,6(4,8)	21,1(21,2)	7,7 (7,8)	42(46)	
[Et ₃ NH]Y	313,3		37,7(38,3)	7,6(7,7)	12,9(13,4)			
NaY	234,1		19,7(20,5)	3,3(3,5)	10,9(12,0)	12,7(13,2)	45(44)	
KY	250,2		22,6(19,2)	3,8(3,2)	11,3(11,2)	11,2(12,4)	45(47)	
NH ₄ Y	229,1		21,7(21,0)	5,0(5,3)	17,8(18,3)	13,3(13,5)	30(31)	
AgY · CH ₃ CN	360,0	29,8(30,0)	20,3(20,0)	3,0(3,1)	11,7(11,7)	8,3 (8,6)	51(52)	

methode nach Walisch [6], P: turbidimetrisch nach Eibl und Lands [7], Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Co: EDTA-Titration, Ag nach Volhard.) Abgesehen von den sehr schwer löslichen Verbindungen CaX · H₂O, SrX · 2 H₂O und BaX · H₂O konnten Wassergehalte nach Karl Fischer bestimmt werden. Die bei 900 °C erhaltenen Glührückstände der Monocarba-

moylphosphate konnten als Diphosphate, die von KHX, NH₄HX und der Biscarbamoylphosphate als Metaphosphate angesehen werden. Die IR-Spektren der Verbindungen sind erwartungsgemäß im Bereich von 300 bis 1800/cm sehr bandenreich und es lassen sich Schwingungen der OCNH-, POH-, PO₂- und PO₃-Gruppen identifizieren.

- [1] F. Seel und F. Schinnerling, Z. Naturforsch. **33b**, 374 (1978).
 [2] F. Seel und G. Bohnstedt, Z. Anorg. Allg. Chemie **435**, 257 (1977).
 [3] Ch. M. Allen (Jr.), E. Richelson und M. E. Jones, Current aspects of biochemical energetics, Herausgeber N. O. Kaplan und E. P. Kennedy, New York, Academic Press 1966, S. 401.

- [4] F. Cramer und M. Winter, Chem. Ber. **92**, 2761 (1959).
 [5] R. W. Porter, M. O. Modebe und G. R. Stark, J. Biol. Chem. **244**, 1846 (1969).
 [6] W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2341 (1961).
 [7] H. Eibl und W. E. M. Lands, Anal. Biochem. **30**, 51 (1969).