

Thiophosphorsäure-triamid, $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$: Man kondensiert 120–150 ccm Ammoniak und gibt dazu in schneller Tropfenfolge SPCl_3 . Man läßt das NH_3 verdampfen, trocknet, nimmt mit Chloroform auf und verkocht das NH_4Cl zu NH_3 und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2]\text{Cl}$, wie das von Klement und Koch⁶⁾ beschrieben worden ist. Ausb. 96% d. Theorie.

Dimethylamino-thiophosphorsäure-diamid, $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$: Man gewinnt das Amid aus $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{S})\text{Cl}_2^{7)}$ mit einer Ausb. von 62% d. Th. nach Verf. I und mit einer Ausb. von 89% d. Th. nach Verf. III. Schmp. 107°.

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_3\text{SP}$ (139.2) Ber. C 17.26 H 7.24 N 30.20 S 23.04 P 22.26

Gef. C 17.51 H 7.19 N 30.22 S 22.9 P 22.0

Mol.-Gew. (kryoskop. in Wasser) 137

Diäthylamino-thiophosphorsäure-diamid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$: Man extrahiert nach Verf. II mit Chloroform und kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff um. Ausb. 93% d. Th.; Schmp. 64°.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SP}$ (167.1) Ber. C 28.73 H 8.44 N 25.13 S 19.17 P 18.52

Gef. C 28.65 H 8.21 N 24.6 S 19.2 P 19.07

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 169

n-Butylamino-thiophosphorsäure-diamid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2$: Das als Ausgangsmaterial benötigte Säurechlorid stellt man analog dar, wie das bei *n*-Butylamino-phosphorsäure-diamid beschrieben ist; Sdp.₃ 105°. Dann arbeitet man nach Verf. II mit Chloroform als Extraktionsmittel. Ausb. 90% d. Theorie. Die Substanz kann aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Schmp. 54°.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SP}$ (167.1) Ber. C 28.73 H 8.44 N 25.13 S 19.17 P 18.52

Gef. C 28.02 H 8.29 N 24.8 S 19.3 P 18.9

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 172

Thiophosphorsäure-phenylester-diamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{S})(\text{NH}_2)_2^{5)}$: Ausb. 98% d. Th. nach Verf. II mit Chloroform als Extraktionsmittel; Schmp. 119°.

253. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, II. Mitteil.¹⁾: Das Amid der Diphosphorsäure und die Amide der Monoimido-diphosphorsäure und der Diimido-triphosphorsäure

[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

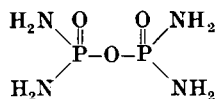
(Eingegangen am 21. April 1956)

Durch Umsetzen von $\text{Cl}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{Cl}_2$ mit überschüssigem, verflüssigtem Ammoniak wird das Tetramid der Diphosphorsäure hergestellt. Diese Verbindung, $(\text{NH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{NH}_2)_2$, ist isotyp mit dem Amid der Imido-diphosphorsäure, $(\text{NH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{NH}_2)_2$, einer Substanz, die sich ebenso wie das Pentamid der Diimido-triphosphorsäure gewinnen läßt, wenn man aus Phosphoroxo-triamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$, durch Behandlung mit HCl Ammonium-Ion abspaltet.

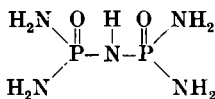
Nachdem wir gezeigt hatten¹⁾, daß sich Amide der Phosphorsäuren leicht gewinnen lassen, indem man das entsprechende Säurechlorid mit überschüssigem, verflüssigtem Ammoniak umsetzt, lag der Gedanke nahe, auf diesem Weg auch zu einem Amid der Diphosphorsäure zu gelangen. Das Chlorid der

¹⁾ I. Mitteil.: M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1768 [1956], vorstehend.

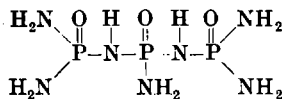
Diphosphorsäure, $P_2O_3Cl_4$, ist aus $OPCl_3$ und N_2O_4 leicht zugänglich²⁾. R. Klement und O. Koch³⁾ haben auch bereits versucht, aus $P_2O_3Cl_4$ und Ammoniak ein Amid herzustellen; sie konnten aber nur eine Substanz erhalten, die sie als Diäthylammoniumsalz eines Amids der Diphosphorsäure ansprachen. Nun zeigte sich, daß das gesuchte Amid sehr leicht entsteht, wenn man das Chlorid der Diphosphorsäure mit überschüssigem, verflüssigtem Ammoniak umsetzt und das gleichzeitig entstehende Ammoniumchlorid mit verflüssigtem Ammoniak auswäscht. Man erhält dann mit fast 90-proz. Ausbeute einen weißen, festen, gut kristallisierten Stoff, der sich der Analyse nach als das Tetramid der Diphosphorsäure (I) erweist. Diese Substanz ist stark hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. Der p_H -Wert einer 0.03 *m* Lösung beträgt bei 35° 5.55; er steigt langsam an – innerhalb von 24 Stdn. auf 6.82 –, da die Substanz offenbar langsam hydrolysiert wird. Behandelt man die Verbindung mit konz. Natronlauge, so lassen sich leicht zwei Moll. NH_3 pro 1 Mol. des Tetramids heraustreiben.



I



II



III

Nachdem das Tetramid der Diphosphorsäure so zugänglich gemacht war, versuchten wir zu einer Substanz zu gelangen, bei der das die Phosphoratome verbindende Sauerstoffatom durch die isostere NH -Gruppe ersetzt war. Wir versuchten zu diesem Zweck, Phosphoroxxytriamid, $OP(NH_2)_3$, durch vorsichtige Abspaltung von NH_3 in II und III überzuführen. Es zeigte sich, daß Phosphoroxxytriamid mit trockenem Chlorwasserstoff reagiert. Arbeitet man in ätherischer Suspension, so werden bei einer Reaktionstemperatur zwischen -60° und $+10^\circ$ auf 1 Mol. $OP(NH_2)_3$ 0.5 Moll. HCl aufgenommen. Die reagierende HCl -Menge steigt bei $+10^\circ$ bis $+24^\circ$ auf etwa 0.6 Moll. an und beträgt bei $+28^\circ$ bis $+32^\circ$ 0.67 Moleküle. Steigert man die Reaktionstemperatur auf etwa $+40^\circ$, so resultiert schließlich eine HCl -Aufnahme von 0.85 Mol. pro Mol. $OP(NH_2)_3$. Diese Zahlen zeigen, daß bei bestimmten Reaktionstemperaturen Umsetzung nach (1) bzw. nach (2) möglich ist:



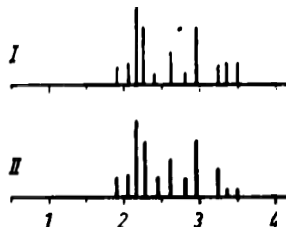
Die Reaktionsprodukte konnten durch Waschen mit verflüssigtem Ammoniak vom NH_4Cl befreit werden. Die Produkte II und III stellen weiße, gut kristallisierte Substanzen dar, die sich in Wasser leicht lösen. Der p_H -Wert einer 0.03 *m* Lösung von II betrug bei 35° 4.3 und stieg innerhalb von

²⁾ A. Geuther u. A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 766 [1871]; Th. Wagner-Jauregg u. H. Griesshaber, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 10 [1937]; R. Klement u. K. H. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. 282, 149 [1955].

³⁾ O. Koch, Dissertat. Universität München 1953.

25 Stdn. infolge von Hydrolyse auf 6.85 an. Durch kurzes Kochen mit konz. Natronlauge konnten bei II 2 Moll. NH_3 pro Mol. Amid herausgetrieben werden, und bei III war es möglich, so 3 Moll. NH_3 zu entfernen.

Die nebenstehenden Debyeogramme von I und von II zeigen, daß die Stoffe offenbar isotyp sind. Daß Isotypie zwischen Phosphor-Sauerstoff- und Phosphor-Imido-Verbindungen zu beobachten ist, haben R. Klement und G. Biberacher⁴⁾ an den Natriumsalzen der Diphosphorsäure und der Imido-diphosphorsäure gezeigt. Die hier wiederum bei einem analogen Stoffpaar aufgefundene Isotypie zeigt wieder, daß Ersatz von O in einer Verbindung durch die isostere NH-Gruppe ohne Änderung der Struktur vor sich gehen kann.



Debyeogramme von I, $(\text{H}_2\text{N})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{NH}_2)_2$
 II, $(\text{H}_2\text{N})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{NH}_2)_2$
 (Cu $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Ni-gefilitert)

Beschreibung der Versuche

Diphosphorsäure-tetramid (I): In einem Kondensationsrohr, wie es früher¹⁾ beschrieben worden ist, verflüssigt man etwa 150 ccm trockenes Ammoniak. Hierzu setzt man unter dauernder Kühlung 25 g $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, bei der ein Teil des Ammoniaks verdampft und Nebel von Ammoniumchlorid gebildet werden. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids filtriert man durch eine G3-Fritte. Anschließend wäscht man, wie früher beschrieben¹⁾, mit verflüssigtem Ammoniak, bis das Produkt frei von Chlorionen ist. Man erhält nach dem Verdampfen des anhaftenden Ammoniaks 15 g Diphosphorsäure-tetramid (etwa 89% d.Th.).

$\text{P}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4$ (174.05) Ber. N 32.19 P 35.6 Gef. N 32.2 P 35.4

Kocht man I 20–30 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man NH_3 , entspr. 15.6% N, heraustreiben.

Man kann die Umsetzung von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ mit NH_3 auch in absolut ätherischer Lösung vornehmen. Nach beendeter Umsetzung löst man das Ammoniumchlorid wie üblich in verflüssigtem Ammoniak.

Läßt man das $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ zu rasch zum verflüssigten NH_3 zutropfen, so entsteht I nur in geringem Ausmaß und statt dessen eine in Wasser unlösliche Substanz mit 39.5% P und 26.7% N.

Versuche, durch Umsetzen mit Diäthylamin aus Diphosphorsäure-tetramid das von Koch³⁾ vermutete Diäthylammoniumsalz herzustellen, zeigten, daß auf diesem Wege eine solche Salzbildung nicht möglich ist.

Imido-diphosphorsäure-tetramid (II): In eine Suspension von 7 g Phosphor-oxy-triamid in 300 bis 350 ccm absol. Äther leitet man unter gutem Rühren einen langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein und hält dabei die Temperatur bei -15° . Nach etwa 3 Stdn. soll der Äther mit HCl gesättigt sein. Man rührt das Reaktionsgemisch dann noch weitere 3 Stdn., ohne weiter HCl einzuleiten, filtriert anschließend unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und wäscht das Reaktionsprodukt gut mit Äther aus. Ausb. 8.4 g (100% d.Th.). Das Reaktionsprodukt wird, wie früher beschrieben, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit trockenem, verflüssigtem Ammoniak gewaschen¹⁾. Ausb. 5.6 g eines chlorfreien Produktes (89% d.Th.).

$\text{P}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_5$ (173.07) Ber. N 40.5 P 35.8 Gef. N 40.4 P 35.6

⁴⁾ R. Klement u. G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 246 [1956].

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 70° unter Abgabe von NH_3 . Kocht man II 20–30 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man NH_3 entspr. 15.9% N austreiben.

Diimido-triphosphorsäure-pentamid (III): In eine auf 28–30° erwärmte Suspension von 5 g Phosphoroxo-triamid in etwa 200 cem absol. Äther leitet man langsam trockenen Chlorwasserstoff ein. Es setzt eine exotherme Reaktion ein. Durch richtige Dosierung des HCl-Stromes und durch Kühlen sorgt man dafür, daß die Temperatur in der äther. Suspension nicht über 32° steigt. Nach etwa 4 Stdn. soll der Äther mit HCl gesättigt sein. Man rührt das Reaktionsgemisch dann noch, ohne weiter HCl einzuleiten, weitere 3 Stdn. und hält dabei eine Temperatur von 28–30° ein. Dann filtriert man unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine G3-Fritte. Das Produkt wird mit Äther gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Man erhält so 6.3 g eines farblosen Gemisches von Diimido-triphosphorsäure-pentamid und Ammoniumchlorid. Nach Auswaschen des Ammoniumchlorids mit verflüssigtem Ammoniak bleibt ein Rückstand von 3.8 g Diimido-triphosphorsäure-pentamid (Ausb. 86% d.Th.).

$\text{P}_3\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_7$ (251.1) Ber. N 39.1 P 37.0 Gef. N 39.0 P 37.0

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 75° unter Abgabe von NH_3 . Kocht man sie etwa 20 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man NH_3 entspr. 16.8% N austreiben.

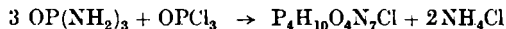
254. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, III. Mitteil.¹⁾: Orthophosphorsäureamid-imid

[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

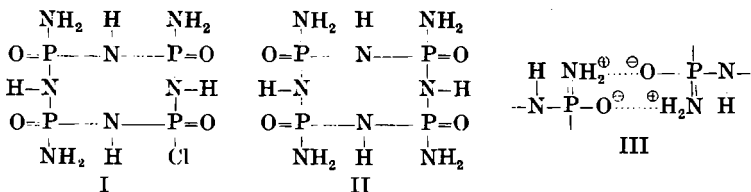
(Eingegangen am 23. April 1956)

Aus Phosphoroxo-triamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$, und Phosphoroxo-trichlorid, OPCl_3 , entsteht über ein chlorhaltiges Zwischenprodukt in glatter Reaktion das Amid-Imid der Orthophosphorsäure, $[\text{H}_2\text{N}-\text{P}(\text{O})=\text{NH}]_n$.

Orthophosphorsäureamid-imid wurde bei der Umsetzung von PCl_5 mit NH_3 und der anschließenden Hydrolyse aufgefunden²⁾. Wir versuchten, diese Substanz durch Reaktion von Phosphoroxo-triamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$, mit Phosphoroxo-trichlorid, OPCl_3 , zu erhalten. OPCl_3 und $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ reagieren lebhaft miteinander:



Das entstehende chlorhaltige Zwischenprodukt läßt sich bei der Behandlung mit NH_3 in das Amid-Imid der Orthophosphorsäure überführen. Dieses



$\text{H}_2\text{N}-\text{P}(\text{O})=\text{NH}$ ist röntgenamorph und unlöslich in Wasser oder anderen bekannten Lösungsmitteln. Seinem Verhalten nach handelt es sich um einen

¹⁾ II. Mitteil.: M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 [1956], vorstehend.

²⁾ Gerhardt, Ann. Chim. Physique [3] 18, 188 [1846]; J. H. Gladstone, Chem. Soc. Quart. J. 2, 121 [1850]; H. Schiff, Ann. Chem. Pharmaz. 101, 299 [1857].