

MARGOT BECKE-GOEHRING und KURT NIEDENZU

Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, VI¹⁾

ÜBER DIE REAKTION ZWISCHEN PHOSPHORPENTACHLORID UND AMMONIAK BEI ANWESENHEIT VON WENIG WASSER

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 21. Mai 1957)

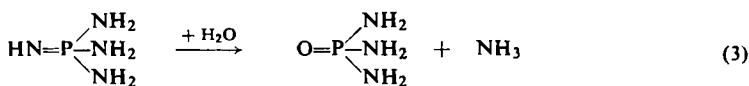
Phosphorpentachlorid und Ammoniak setzen sich bei Anwesenheit von wenig Wasser zu verschiedenen Produkten um. Je nach den Versuchsbedingungen konnten isoliert werden: Phosphoroxytriamid sowie eine mit diesem isomere Verbindung, die wahrscheinlich als Ammoniumsalz einer polymeren Di-imido-phosphorsäure aufzufassen ist, und ein Stoff, der die Formel eines Amids einer Tri-imido-tri-phosphorsäure besitzt.

Die Umsetzung zwischen Ammoniak und Phosphorpentachlorid sollte entweder Phosphorpentamid, $P(NH_2)_5$, oder Imido-phosphorsäure-triamid, $HN(P(NH_2)_3)$, liefern. Tatsächlich haben H. MOUREAU und P. ROCQUET²⁾ Umsetzung nach (1) beschrieben, allerdings ohne das Pentamid isolieren zu können.

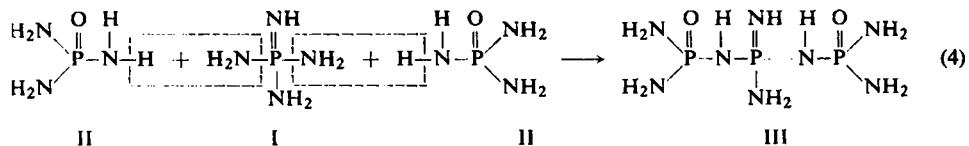


Wir stellten fest, daß es ziemlich schwierig ist, aus PCl_5 und Ammoniak völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten. Die Primärprodukte der Umsetzung sind so außerordentlich hydrolyseempfindlich, daß schon mit Spuren von Feuchtigkeit mehr oder weniger Sauerstoff enthaltende Stoffe gebildet werden. Schließt man Wasser bei der Umsetzung nicht aus, so kann man die folgenden Substanzen beobachten:

Das Primärprodukt der Umsetzung zwischen PCl_5 und NH_3 scheint uns das Triamid einer Imidophosphorsäure (I) zu sein (2).



I kann verhältnismäßig leicht und mit guter Ausbeute zu Phosphoroxytriamid (II) hydrolysiert werden. Verwendet man weniger Wasser, so kann man ein Produkt er-



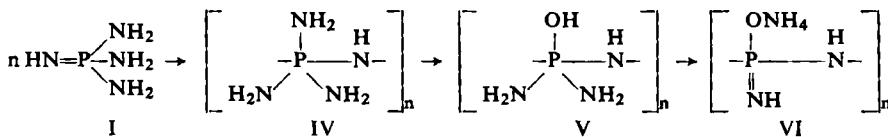
¹⁾ V. Mitteil.: M. GOEHRING und J. SAMBETH, Chem. Ber. 90, 232 [1957].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 3, 821 [1935].

halten, das sein Entstehen vermutlich einer Kondensationsreaktion (4) verdankt, bei der sich 2 Moll. von II und 1 Mol. von I unter Ammoniakabspaltung umsetzen.

III ist in verflüssigtem Ammoniak löslich; mit Wasser tritt besonders beim Erhitzen Hydrolyse ein.

Schließlich kann I auch polymerisieren. Die Hydrolyse des Polymeren (IV) führt dann zu V bzw. VI. Die Substanz VI, die isomer mit Phosphoroxytriamid ist, ist gut löslich in Ammoniak, Formamid und Wasser. Beim kurzen Erhitzen mit konz. Natronlauge wird 1 Mol NH_3 pro g-Atom Phosphor ausgetrieben.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phosphoroxytriamid (II): Man verflüssigt in einem Kondensationsgefäß etwa 150ccm trockenes Ammoniak und versetzt dann mit 5ccm Wasser. Dann trägt man in kleinen Portionen 55g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid des Handels ein. Das überschüss. Ammoniak saugt man, wie früher³⁾ beschrieben, durch eine Fritte ab. Den festen Rückstand suspendiert man in trockenem Äther. In diese Suspension leitet man 2 Stdn. lang Ammoniak ein, filtriert und wäscht den Rückstand mit Äther. Aus dem getrockneten Rückstand kann man nach dem Verfahren von R. KLEMENT und O. KOCH⁴⁾ das Ammoniumchlorid entfernen. Den Rückstand zieht man mit heißem Methanol aus. Beim Abkühlen kristallisiert daraus reines $OP(NH_2)_3$ aus, das durch sein Debyeogramm identifiziert werden kann. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf den eingesetzten Phosphor, etwas mehr als 50%. In Methanol unlöslich bleibt eine Substanz zurück, die etwa 40% N und 30% P enthält und in Wasser schwer löslich ist. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Stoff um ein Gemisch polymerer Amido- und Imido-phosphorsäuren.

Zur Gewinnung von $P_3O_2N_8H_{13}$ (III) werden in einem großen Kondensationsrohr etwa 150–200 ccm trockenes Ammoniak verflüssigt. Dann trägt man — ohne besondere Vorsichtsmaßregeln — 70 g feingepulvletes Phosphorpentachlorid ein. Das Rohr wird dann gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt und das überschüss. Ammoniak langsam abgedampft. Man läßt 12 Stdn. stehen, schlämmt den Rückstand in Äther oder Chloroform auf und leitet ca. 2 Stdn. lang trockenes Ammoniakgas durch die Suspension. Diese muß dann rein weiß aussehen, was auch meist der Fall ist. Sollte der Niederschlag dunkel gefärbt sein, so wird er abfiltriert, erneut im organischen Lösungsmittel suspendiert und unter gutem Rühren mit einem mäßigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Beim Einleiten von HCl tritt schwache Erwärmung auf. Man achtet darauf, daß die Temperatur nicht über 27–28° steigt und leitet solange HCl ein, bis die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur zurückgegangen ist. Dann filtriert man ab und wäscht mit Äther oder Chloroform, um das anhaftende NH_3 oder HCl zu entfernen. Der Rückstand wird durch 3–4 stdg. Kochen mit Diäthylamin in Chloroform vom Ammoniumchlorid befreit. Auf den Rückstand wird dann nochmals etwas trockenes Ammoniak aufkondensiert, so daß er gerade mit Ammoniak bedeckt ist. Nach kurzem Umschütteln wird abfiltriert, wobei man zweckmäßig wieder die früher³⁾ be-

³⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1768 [1956].

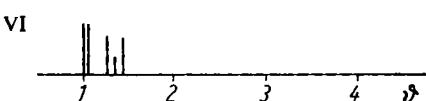
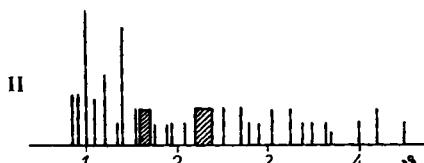
4) Chem. Ber. 87, 333 [1954].

schriebene Apparatur benutzt. Die gleiche Operation wiederholt man; dann trocknet man den Rückstand über P_4O_{10} . Die Ausbeuten schwanken, liegen aber im Durchschnitt bei etwa 50 %, berechnet auf den eingesetzten Phosphor. Die Substanz ist in verflüssigtem Ammoniak ziemlich gut löslich, in Wasser löst sie sich allmählich unter Hydrolyse, die beim Kochen mit Säure innerhalb von wenigen Minuten eintritt.

$P_3H_{13}O_2N_8$ (250.0) Ber. P 37.2 N 44.9 Gef. P 37.2 N 44.7

Ammoniumsalz einer polymeren Di-imidophosphorsäure (VI): Ungefähr 50g PCl_5 werden in 500ccm absol. Äther suspendiert. Unter Kühlung mit einem Methanol-Kohlensäure-Kältebad und gutem Rühren wird ein starker Ammoniakstrom eingeleitet, bis kräftiger Geruch nach Ammoniak auftritt, wozu man 5–6 Stdn. benötigt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch auf etwa -30° erwärmen. Der Niederschlag wird rasch abgenutscht. Der Rückstand wird i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet, wobei man den Exsikkator mehrere Male evakuieren muß, da die Substanz NH_3 abgibt. Das Ammoniumchlorid entfernt man durch 5–6 stdg. Kochen mit Diäthylamin in Chloroform. Der Rückstand wird abfiltriert, gut mit Chloroform gewaschen und i. Vak. von den letzten Spuren Chloroform befreit. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser, Formamid und verflüssigtem Ammoniak sehr gut löslich. Das Debyeogramm ist nicht identisch mit dem von $OP(NH_2)_3$, obwohl beide Substanzen die gleichen Analysendaten zeigen.

PH_6ON_3 (95.0) Ber. P 32.6 N 44.2 Gef. P 32.6 N 44.2



Debyeogramme von Phosphoroxytriamid (II) und dem isomeren Ammoniumsalz einer polymeren Di-imidophosphorsäure (VI). Belichtungszeit: 2 Stdn., Cu K α -Strahlung, Ni-gefiltert