

MARGOT BECKE-GOEHRING und JÖRG SAMBETH

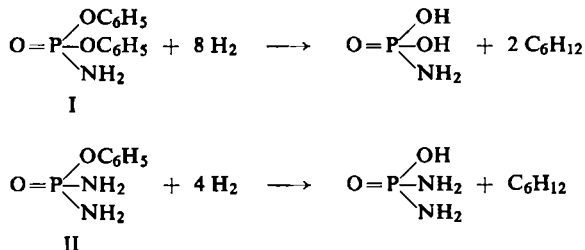
Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, VII¹⁾EIN NEUES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONOAMIDO-
UND DIAMIDO-PHOSPHORSÄURE

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 23. Juni 1957)

Durch katalytische Hydrierung der Phenylester von Monoamido- und Diamido-phosphorsäure kann man leicht und in guten Ausbeuten die freien Säuren in reiner Form herstellen.

Zur Gewinnung von *reiner* Monoamidophosphorsäure gab es bisher zwei Verfahren²⁾, bei denen zunächst das Kaliumsalz der Säure hergestellt wurde, das dann entweder mit HClO_4 oder mit einem Kationenaustauscher behandelt wurde. Diamidophosphorsäure konnte man entweder nach H. N. STOKES³⁾ herstellen, wobei die Säure allerdings nur selten rein und in schlechter Ausbeute zu erhalten war; oder man konnte nach KLEMENT und Mitarbb.⁴⁾ entweder den Phenylester der Säure oder Phosphoroxotriamid hydrolysieren. Die Verfahren von Klement bedienten sich zur Erzielung besserer Ausbeuten des Umwegs über das Silbersalz der Säure und verliefen daher über mehrere Zwischenstufen.

Wir versuchten, beide Amidophosphorsäuren auf einem Weg zu gewinnen, bei dem Hydrolysereaktionen vermieden wurden, die fast immer von störenden Nebenreaktionen begleitet sind. Es zeigte sich, daß sich die Phenylester I und II in Gegenwart von Platinoxid nach ADAMS hydrieren und spalten lassen:



¹⁾ VI. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. **90**, 2072 [1957], vorstehend.

²⁾ R. KLEMENT und K.-H. BECHT, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 217 [1947]; R. KLEMENT, ebenda **260**, 267 [1949].

³⁾ Amer. chem. J. **16**, 123 [1894].

⁴⁾ R. KLEMENT und O. KOCH, Chem. Ber. **87**, 333 [1954]; R. KLEMENT, G. BIBERACHER und V. HILLE, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 80 [1957].

In Methanol-Lösung wurde bei Zimmertemperatur und Normaldruck die nach den Gleichungen berechnete Menge H_2 im Verlaufe mehrerer Stunden aufgenommen. Nach beendeter Reaktion wurden die Säuren aus dem unlöslichen Rückstand mit wenig Wasser herausgelöst und anschließend mit Alkohol oder Aceton ausgefällt. Zur Identifizierung der Amidophosphorsäuren wurden die Debyeogramme mit solchen verglichen, die von Präparaten herrührten, die nach den älteren Verfahren hergestellt worden waren. Außerdem stellten wir die Identität der entsprechenden Säuren durch chromatographische Untersuchungen⁵⁾ sicher. Eine weitere Bestätigung für die Natur der von uns erhaltenen Amidophosphorsäuren ergab sich aus dem Verhalten beim Erhitzen auf 110° . Hier trat die früher beschriebene Umlagerung⁶⁾ von Amidophosphorsäure zu Ammoniumpolyphosphat ein bzw. eine Umlagerung von Diamidophosphorsäure zu Ammonium-polyphosphimat.

Versuche, unser Herstellungsverfahren auf die Gewinnung von *N*-substituierten Amidophosphorsäuren auszudehnen, erwiesen sich ebenfalls als erfolgreich. Hierüber wird später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Monoamidophosphorsäure: 5 g *I*, gelöst in 100ccm wasserfreiem Methanol, und 200mg Platinoxid nehmen beim Schütteln im Laufe von 10 bis 15 Stdn. etwa 95% der berechneten Menge Wasserstoff auf; gegen Ende der Umsetzung setzt man nochmals 200mg Platinoxid zu. Das Reaktionsgemisch wird dann über ein dichtes Filter vorsichtig abgesaugt; die *Monoamidophosphorsäure* bleibt im Gemisch mit Platin als graues Pulver zurück. Man wäscht den Rückstand, ohne ihn mit Luft in Berührung zu bringen, mit Methanol aus, löst dann mit möglichst wenig Wasser die Säure vom Filter und fällt sie mit einem Überschuß von Aceton oder Alkohol wieder aus. Man läßt 1 Stde. lang bei 0° auskristallisieren, saugt ab und wäscht mit Aceton und Äther aus. Ausb. 1.0 g (51% d. Th.).

PH_4O_3N (97.0) Ber. P 31.9 N 14.4 Gef. P 31.7 N 15.0

Diamidophosphorsäure: 3 g *II*, in 100ccm wasserfreiem Methanol gelöst, werden, wie oben beschrieben, behandelt. Die Wasserstoffaufnahme ist nach etwa 10 Stdn. beendet. Es wird aufgearbeitet, wie zuvor beschrieben. Ausb. 1.25 g (74% d. Th.).

$PH_5O_2N_2$ (96.0) Ber. P 32.3 N 29.2 Gef. P 32.9 N 28.6

⁵⁾ H. GRUNZE und E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag Berlin 1955; G. BIBERACHER, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 86 [1956].

⁶⁾ M. GOEHRING und J. SAMBETH, Chem. Ber. **90**, 232 [1957].