

ROBERT KLEMENT und KARL OTTO KNOLLMÜLLER *)

Salze und Derivate der Hydrazidophosphorsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Dezember 1959)

Es werden die folgenden neuen Verbindungen beschrieben:

$\text{Na}(\text{K})[\text{PO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)]$	Alkali-hydrazidophenylphosphat,
$\text{Na}(\text{K})[\text{PO}_2(\text{OC}_7\text{H}_7)(\text{N}_2\text{H}_3)]$	Alkali-hydrazidobenzylphosphat,
$\text{H}[\text{PO}_2(\text{OC}_7\text{H}_7)(\text{N}_2\text{H}_3)]$	Hydrazidophosphorsäure-monobenzylester,
$\text{PO}(\text{OC}_7\text{H}_7)_2(\text{N}_2\text{H}_3)$	Hydrazidophosphorsäure-dibenzylester,
$\text{Na}_2\text{PO}_3(\text{N}_2\text{H}_3)$	Natriumhydrazidophosphat,
$\text{NaPO}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2$	Natriumdihydrazidophosphat,
$\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$	Phosphoryltrihydrazid,

außerdem die Acetonhydrazone von Hydrazidophosphorsäure-dibenzylester, Dihydrazidophosphorsäure-phenylester und von Phosphoryltrihydrazid sowie das Chlorid des Hydrazidophosphorsäure-diphenylesters. Einfachere bzw. bessere Vorschriften zur Darstellung von symm. Hydrazindiphosphorsäure-tetraphenylester, Hydrazidophosphorsäure-monophenylester und Dihydrazidophosphorsäure-phenylester werden mitgeteilt.

Rein anorganische Hydrazidophosphate sind bisher unbekannt gewesen, wenn man von fehlerhaften Angaben von F. EPHRAIM und M. SACKHEIM¹⁾ über Alkalihydrazidophosphate absieht. Wir haben nun alle drei möglichen Hydrazidoderivate der Monophosphorsäure (PS), nämlich das Phosphoryltrihydrazid und die Natriumsalze der Dihydrazido-PS und der Hydrazido-PS²⁾ dargestellt. Dabei konnten vielfach die Erkenntnisse, die von KLEMENT und Mitarbeitern³⁾ auf dem Gebiete der Amidophosphate gewonnen worden sind, analog angewandt werden. Außerdem ist wasserfreies N_2H_4 nach Versuchen von H. BOCK⁴⁾ im hiesigen Institut durch Entwässerung von hochprozentigem Hydrazinhydrat durch BaO und Destillation i. Hochvak. jetzt leicht zugänglich, und schließlich bieten Papierchromatographie und Papierelektrophorese ausgezeichnete Hilfe zur Erkennung der Einheitlichkeit der Verbindungen und zu ihrer sicheren Identifizierung.

Bei allen Synthesen der Hydrazidophosphate wird von POCl_3 ausgangen, das man direkt mit N_2H_4 umsetzen kann, um zum Phosphoryltrihydrazid zu gelangen. Für die Darstellung der beiden anderen Derivate werden zuerst aus POCl_3 und den entsprechenden Mengen an Phenol die PS-Phenylesterchloride $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ bzw. $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ dargestellt, die mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung zu

*) Aus der Dissertat. K. O. KNOLLMÜLLER, Univ. München 1959.

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3416 [1911].

2) R. KLEMENT und K. O. KNOLLMÜLLER, Naturwissenschaften 45, 515 [1958]; 46, 227 [1959].

3) R. KLEMENT und O. KOCH, Chem. Ber. 87, 333 [1954]; R. KLEMENT und G. BIBERACHER, Z. anorg. allg. Chem. 285, 74, 88 [1956] u. a.

4) Z. anorg. allg. Chem. 293, 264 [1958] und unveröffentlichte Versuche.

$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2\text{H}_3)^1)$ bzw. $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)_2^5)$ umgesetzt werden. Diese Ester werden weiterverarbeitet.

A. HYDRAZIDOPHOSPHATE

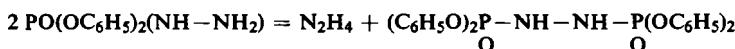
1. *Hydrazido-PS-diphenylester*, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}-\text{NH}_2)^1)$, ist nur in absolut trockenem Zustande beständig. Bewahrt man ihn einige Monate an feuchter Luft oder nur schwach getrocknet auf, so löst er sich in Methanol, das sich am besten zum Umkristallisieren eignet, oder in Äthanol nicht mehr vollständig auf. Der geringe Rückstand erweist sich als Hydrazido-PS-phenylester, $\text{HPO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)$ (s. unten). Dieser Ester, der von M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH⁶⁾ auf andere Weise gewonnen worden ist, muß höchstwahrscheinlich durch folgende Hydrolyse entstehen:



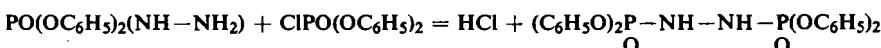
Er kann nicht bei der Darstellung des Diphenylesters aus $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und N_2H_4 durch eine Verseifungswirkung des überschüssigen N_2H_4 gebildet werden, weil der Ester aus der Reaktionsmischung durch Wasser abgeschieden wird und ein etwaiges Hydrazinium-[hydrazido-phenyl-phosphat], $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{PO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)]$, darin löslich wäre. Man wird also am besten den rohen Diphenylester immer sofort umkristallisieren und verarbeiten.

Der endständige Stickstoff der Hydrazidogruppe in den Hydrazidophosphaten ist noch schwach basisch und kann also Salze bilden, wie schon früher angenommen wurde⁵⁾. Da aber die Salze der Hydrazido-PS in protonenfreien Lösungsmitteln unlöslich sind und nicht im gewünschten Sinne reagieren, ist der Hydrazido-PS-diphenylester in Benzol-Lösung mit Chlorwasserstoff umgesetzt worden. Man erhält sofort einen voluminösen, farblosen Niederschlag des Chlorids des Hydrazido-PS-diphenylesters, $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}-\text{NH}_3)]\text{Cl}$, das durch Wasser sofort in Salzsäure und den Hydrazido-PS-diphenylester gespalten wird. Das Salz hat keinen scharfen Schmelzpunkt, es zersetzt sich etwa ab 150°.

Beim Erhitzen des Hydrazido-PS-diphenylesters wird N_2H_4 abgespalten und symm. Hydrazindiphosphorsäure-tetraphenylester gebildet¹⁾:



Diese Verbindung entsteht auch durch Umsetzung des Diphenylesters mit PS-Diphenylesterchlorid⁵⁾:



Die Ausbeute bei dieser Reaktion wird durch Pyridinzusatz erhöht. Bei der Verseifung mit Alkalilauge wird Monophosphat abgespalten, „Hydrazido-diphosphat“ $\text{Me}_4[\text{O}_3\overset{\text{P}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - \text{NH} - \text{NH} - \text{PO}_3]$ bildet sich leider nicht. In bifunktionell substituierten PS-Hydraziden ist also die P-N-Bindung gegen Lauge instabil, ebenso wirken Säuren schnell unter Spaltung ein.

2. *Hydrazidophosphorsäure-monophenylester*, $\text{H}[\text{PO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)]$: Beim Erwärmen von Hydrazido-PS-diphenylester mit starker Natronlauge tritt eine sehr

⁵⁾ L. F. AUDRIETH, R. GHER JR. und W. CH. SMITH, J. org. Chemistry 20, 1289 [1955].

⁶⁾ Angew. Chem. 70, 594 [1958].

heftige Reaktion ein. Wenn nach deren Abklingen das Reaktionsgemisch sofort gut gekühlt wird, erhält man durch Ausfällung mit Äthanol das Natriumsalz des Hydrazido-PS-monophenylesters, $\text{Na}_2\text{PO}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)$. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird zwar auch die zweite Phenylgruppe verseift, aber gleichzeitig wird auch N_2H_4 abgespalten und es entsteht Monophosphat. Das kristallwasserhaltige Salz läßt sich innerhalb von 2 Tagen i. Vak. bei 60° über P_4O_{10} entwässern. Es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser leicht löslich. Mit Tolidiniumsalz entsteht sofort eine Fällung, aber nicht mit $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3$. Uranyl- und Bleisalze erzeugen allmählich eine Ausscheidung, die jedoch fast kein N_2H_4 mehr enthält. Der freie Hydrazido-PS-monophenylester kann durch katalytische Hydrierung von Hydrazido-PS-diphenylester erhalten werden⁶⁾ (s. S. 835). Leichter läßt er sich aus einer wäßrigen Lösung seines Natriumsalzes durch Ansäuern mit Essigsäure gewinnen, wobei er sogleich ausfällt, da er in Wasser nur wenig löslich ist. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen ist er rein. Am aller-einfachsten kann man ihn aus dem Verseifungsgemisch (s. o.), das man hierzu besser mit KOH herstellt, ausfällen, indem man es zunächst mit etwas Eisessig und dann mit verd. Salzsäure bis p_{H} 3.5 versetzt. Aus der potentiometrischen Titration des Esters findet man für den Äquivalenzpunkt den p_{H} -Wert ≈ 8 , d. h. die Säure ist etwa mittel-stark bis schwach. Das Kaliumsalz kann durch Neutralisation des freien Esters mit Kalilauge und Eindampfen der Lösung i. Vak. bei 30° dargestellt werden.

3. *Natriumhydrazidophosphat* $\text{Na}_2\text{PO}_3(\text{N}_2\text{H}_3)$. Dieses Salz haben EPHRAIM und SACKHEIM¹⁾ beschrieben, sie haben es aber in Wirklichkeit nicht in Händen gehabt. Es läßt sich allerdings aus dem Hydrazido-PS-diphenylester durch Verseifen mit Natronlauge herstellen, aber hierzu muß man länger kochen, weil sonst nur eine Phenylgruppe abgespalten wird (s. o.). In der notwendig stark alkalischen Lösung ist aber auch die P – N-Bindung nicht mehr stabil, und wenn man nach l. c.¹⁾ verfährt, so enthält das Reaktionsgemisch schon ziemlich viel Monophosphat, wie man papier-chromatographisch und analytisch nachweisen kann. Kocht man aber nach der Ab-spaltung der ersten Phenylgruppe nur $1/2$ Min. weiter, dann liegt ein Gemisch aus Hydrazido-phenyl-phosphat und Hydrazidophosphat vor. Dessen Trennung erweist sich als unmöglich. Man gelangt dadurch zum Ziel, daß man mit Kalilauge verseift und das Kaliumhydrazidophosphat als Öl durch Äthanol abscheidet. Wird dieses unter keinen Umständen kristallisierbare Öl mit Natronlauge verrieben und mit Äthanol versetzt, so erhält man beim Kühlen das kristallisierte Natriumsalz, das nach dem Trocknen über P_4O_{10} als Monohydrat, $\text{Na}_2\text{PO}_3(\text{N}_2\text{H}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, vorliegt (gef. P:N:Na = 1:2.00:2.01). Das hygroskopische Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung ist wegen Hydrolyse unbeständig. Mit Mg^{2+} und NH_3 , entsteht in der frischen Lösung keine Fällung, aber mit Tolidiniumsalz. Beim Ansäuern bildet sich kein saures Salz, wie EPHRAIM und SACKHEIM¹⁾ angeben, vielmehr wird sehr schnell N_2H_4 abgespalten. Es gelingt auch nicht, die freie Hydrazido-PS darzustellen, weil diese sofort unter Abgabe von N_2H_4 in PS übergeht.

4. *Hydrazidophosphorsäure-dibenzylester*, $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2\text{H}_3)$, ist dargestellt worden in der Annahme, daß die katalytische Hydrierung nach l. c.⁶⁾ vielleicht unter Abspaltung beider Benzylgruppen unmittelbar zur freien Hydrazido-PS führe, was

beim Diphenylester nicht gelingt⁶⁾, denn bei diesem entsteht nur Hydrazido-PS-monophenylester. Leider verhält sich der Dibenzylester ganz analog. Zu seiner Synthese wird das von F. R. AERTHERTON, H. T. OPENSSHAW und A. R. TODD⁷⁾ zur Darstellung der Benzylester von Amido- und Alkylamido-PS benutzte Verfahren auf N_2H_4 übertragen. Hiernach wird Phosphorigsäure-dibenzylester mit N_2H_4 in Gegenwart von CCl_4 in einer Redoxreaktion umgesetzt:



Der gereinigte Ester (Schmp. 73°) mit dem gefundenen Atomverhältnis P:N = 1:2.12 enthält eine endständige Hydrazidogruppe, die sich durch die Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlösung und durch die Bildung eines Hydrazons mit Aceton (s. S. 840) nachweisen lässt.

5. *Hydrazidophosphorsäure-monobenzylester*, $H[PO_2(OC_7H_7)(N_2H_3)]$, entsteht durch katalytische Hydrierung des zuvor beschriebenen Dibenzylesters mit Palladium/Tierkohle in Methanol oder mit Platinoxyd nach Adams:



Es ist unmöglich, die zweite Benzylgruppe durch Hydrierung zu entfernen. Der Ester ist in Wasser etwas besser löslich als der entspr. Phenylester (s. S. 836) und etwas stärker sauer (Äquivalenzpunkt bei $p_H \approx 7.5$). Die Verseifung des Dibenzylesters mit Natronlauge ist schwieriger als die des Diphenylesters, sie führt aber auch nur zur Abspaltung einer Benzylgruppe und liefert das Natrium-hydrazido-benzylphosphat in sehr geringer Ausbeute als glänzende Blättchen. Dieses Natriumsalz lässt sich ebenso wie das Kaliumsalz einfacher aus der freien Säure durch Neutralisation mit den entsprechenden Basen rein gewinnen.

B. DIHYDRAZIDOPHOSPHATE

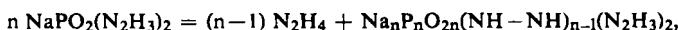
1. *Dihydrazidophosphorsäure-phenylester*, $PO(OC_6H_5)(N_2H_3)_2$, ist früher⁵⁾ in geringerer Ausbeute erhalten worden, und gleichzeitig mit uns von J. SAMBETH⁸⁾ in größerer Menge aus Dichloro-PS-phenylester und wasserfreiem N_2H_4 in Äthersuspension dargestellt worden. Das gebildete $[N_2H_5]Cl$ wäscht SAMBETH mit flüssigem NH_3 aus. Hierbei geht jedoch ein Teil des Esters ebenfalls in Lösung. Man kann viel einfacher durch Anwendung von 80-proz. Hydrazinhydrat in Äthanol zu dem rohen Ester mit etwa 50-proz. Ausbeute gelangen. Der so gewonnene Ester ist durch Bildung des Benzaldehydhydrazons⁵⁾ identifiziert worden. Er ist in Wasser und Alkoholen leicht, in Benzol schwer und in Äther sehr wenig löslich. Feuchter Ester zerfällt sich allmählich (in 2 Wochen etwa 10%) unter Abspaltung von Phenol wie der auf S. 835 beschriebene Hydrazido-PS-diphenylester. Die hier zu erwartende Dihydrazido-PS lässt sich aber nicht fassen, weil sie wohl zu zersetztlich ist.

2. *Natrium dihydrazidophosphat*, $NaPO_2(N_2H_3)_2$, lässt sich durch Verseifen des obigen Dihydrazidoesters mit starker Natronlauge leicht erhalten, wenn man nach Einsetzen der Reaktion das Gemisch augenblicklich abkühl, um eine Abspaltung von N_2H_4 zu vermeiden. Das durch Äthanol kristallinisch fällbare Salz ist aber nicht

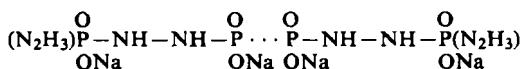
⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1945, 382, 662.

⁸⁾ Dissertat. Univ. Heidelberg 1958.

ganz rein. Es enthält zwar kein Monophosphat (PO_4^{3-}), wahrscheinlich aber etwas Monohydrazidophosphat, denn der Gehalt an Natrium ist etwas zu hoch und der an Hydrazin-N etwas zu klein (z. B. gef. P:N:Na = 1:3.91:1.12). Papierchromatographisch kann mit Sicherheit die Anwesenheit von Monophosphat ausgeschlossen werden, nicht aber diejenige von Monohydrazidophosphat, weil Dihydrazidophosphat während der Laufzeit des Chromatogramms selbst eine Hydrazidogruppe abspaltet, so daß kein scharfer Fleck entsteht. Die wäßrige Lösung des Natriumhydrazidophosphates gibt mit Mg^{2+} und NH_3 keinen Niederschlag. Silbernitrat liefert einen weißen Niederschlag, der sich nach einigen Sekunden unter Silberausscheidung schwarz färbt, gleichzeitig entsteht ein Silberspiegel. Auch andere Schwermetalle, wie z. B. Blei, bewirken Zersetzung. Benzidinium- und Tolidiniumsalze erzeugen farblose Niederschläge. Das stark kristallwasserhaltige Salz läßt sich i. Vak. vollständig entwässern und ist dann sehr hygroskopisch. Erhitzt man das entwässerte Salz i. Hochvak. auf über 160° , so tritt unter Abspaltung von N_2H_4 Kondensation zu „Dihydrazido-hydrazo-polyporphaten“ ein:



denen wahrscheinlich die Konstitution



zukommt. Der Kondensationsgrad steigt mit der Erhitzungstemperatur an. Bis etwa 180° ist das erhaltene Produkt noch ganz in Wasser löslich, bei 200° ist schon ein größerer Teil unlöslich. Bei dieser Temperatur spaltete eine Probe mit 35.89% N in 2 Stdn. 12.21% N ab, das sind 0.67 Mol N_2H_4 auf 1 Mol Natriumsalz. Der Rückstand enthielt noch 23.91% N als N_2H_4 . Eine papierchromatographische Trennung mit üblichen Laufmitteln ist nicht durchführbar gewesen, so daß über den Kondensationsgrad noch nichts ausgesagt werden kann. Diese noch weiter zu untersuchende Reaktion entspricht ganz der „Schäumungsreaktion“ der Diamidophosphate³⁾, es entsteht auch hier eine aufgequollene, schaumige Masse.

C. PHOSPHORYLTRIHYDRAZID

$\text{PO}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$ entsteht aus POCl_3 und wasserfreiem N_2H_4 bei etwa -12° in Äthersuspension:



Das vom Äther abgesaugte Umsetzungsprodukt ist eine zähe, klebrige, bei etwa 30° zerfließende Masse, was SAMBETH⁸⁾ zur Annahme des Vorliegens polymerer Verbindungen und zur Aufgabe der Versuche veranlaßt hat. Die bei der Isolierung von Phosphoryltriimid $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ ³⁾ brauchbaren Verfahren versagen hier. Um das nichtelektrolytische Phosphoryltrihydrazid in dem Reaktionsgemisch überhaupt nachzuweisen, wendet man am besten die Papierelektrophorese nach W. GRASSMANN und K. HANNIG⁹⁾ an. Nach dem Entwickeln¹⁰⁾ des Pherogramms, das auf dem Pa-

⁹⁾ HOPPE-SEYLER'S Z. physiol. Chem. 290, 1 [1952].

¹⁰⁾ B. SANSONI, Angew. Chem. 65, 423 [1953].

pier Whatman Nr. 1 und mit dem Veronalpuffer p_{H} 7 gelaufen ist, findet man an der Auftragsstelle der wäßrigen Lösung des Reaktionsgemisches einen Fleck, von dem sich ein Streifen ein wenig zur Anode bewegt hat. Das erklärt sich zwanglos dadurch, daß das Phosphoryltrihydrazid während der Elektrophorese, begünstigt durch den Temperaturanstieg durch den Strom, zu einem geringen Teil zu Dihydrazidophosphat hydrolysiert wird, das im elektrischen Felde zur Anode wandert. Im Kathodenraum findet man das $[\text{N}_2\text{H}_5]^{\oplus}$ -Ion aus dem $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$, welches das Ammoniummolybdat aus dem Sprühreagenz zu Molybdänblau reduziert, das aber beim Räuchern des Papiers mit NH_3 verschwindet im Gegensatz zu dem phosphathaltigen Fleck. Die frische wäßrige Lösung des Reaktionsgemisches wird auch durch Mg^{2+} und NH_3 nicht gefällt, ist also frei von Monophosphat, das erst nach mehreren Tagen erscheint. Phosphoryltrihydrazid ist also in neutraler wäßriger Lösung beständiger als Phosphoryl-triamid, und seine Isolierung kann deshalb aus diesem Medium erfolgen. Hierzu dient ein stark basischer Anionenaustauscher in OH-Form, der Phosphoryltrihydrazid nicht bindet, aber das im Reaktionsgemisch vorhandene $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ in freies $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{OH}$ umwandelt und Chlorid festhält. Der Austauscher kann durch Hydrolyse etwa entstehende anionische Hydrazidophosphate gleichzeitig binden und so reingend wirken. Der Durchlauf wird sofort i. Hochvak. laufend eingedampft, und aus der konzentrierten Lösung fällt das Phosphoryltrihydrazid in Form farbloser, sehr hygrokopischer Nadeln aus, wenn man Äthanol zufügt und längere Zeit auf etwa -15° kühlte. Die gefundenen Atomverhältnisse sind befriedigend, z. B. P:N = 1:5.73, 5.86, 5.98. Als Lösungsmittel ist bisher nur Wasser gefunden worden. Gegen Lauge ist die Verbindung in der Kälte stabil. In neutraler wäßriger Lösung wird allmählich N_2H_4 abgespalten, Monophosphat tritt aber erst nach 2tägigem Stehen auf. Säuren zersetzen schnell vollständig. Eine frische Lösung leitet den elektrischen Strom nur sehr wenig. Nach Zusatz von Bleiacetat fällt nach etwa 1 Stde. ein farbloser Niederschlag aus, der in einer mehrere Std. alten Lösung sofort erscheint. Mit Silbernitrat bleibt die Lösung einen Augenblick klar, dann färbt sie sich unter Silberausscheidung schwarz und es entwickelt sich N_2 ; meist entsteht auch ein schöner Silberspiegel. Beim Erhitzen blättert sich Phosphoryltrihydrazid unter Abspaltung von N_2H_4 stark auf, es „schäumt“ (s. S. 838). Unabhängig von der Erhitzungstemperatur lösen sich die Produkte in Wasser mit saurer Reaktion auf, sie enthalten auf Grund des Papier-chromatogramms Mono- und Diphosphat und mehrere nicht identifizierbare Stoffe. Da aber das Phosphoryltrihydrazid bisher nicht ganz wasserfrei zu erhalten gewesen ist, können über das „Schäumen“ keine endgültigen Aussagen gemacht werden. Zum sicheren Beweis für die Existenz des Phosphoryltrihydrazids ist das Hydrazon mit Aceton hergestellt worden (s. S. 843).

D. ACETONHYDRAZONE DER HYDRAZIDOPHOSPHATE

Da die Hydrazidogruppe nur einseitig an den Phosphor gebunden ist, vermag sie außer der Reduktionswirkung, z. B. auf Silbersalze, auch die Kondensation mit Carbonylverbindungen zu zeigen. Diese schon von anderer Seite⁵⁾ benutzte Reaktion hat hier zum Beweise der freien Hydrazidogruppen und zur Kennzeichnung neuer Verbindungen gedient, wobei vorzugsweise Aceton als Partner benutzt worden ist. Die Kondensation läßt sich allerdings nur bei Estern und bei Phosphoryltrihydrazid,

nicht bei Salzen ausführen. Es wurden die *Hydrazone des Dibenzylesters* ($C_7H_7O_2$) $PO[NH-N=C(CH_3)_2]^{11)}$; des *Monophenylesters*, (C_6H_5O) $PO[NH-N=C(CH_3)_2]^{11})$ und des *Phosphoryltrihydrazids*, $OP[NH-N=C(CH_3)_2]_3^{11})$ dargestellt, dieses vor allem zur sicheren Kennzeichnung des Phosphoryltrihydrazides (s. S. 843).

Die Untersuchungen an den Hydrazidophosphaten werden fortgesetzt.

Für diese Arbeit standen dankenswerterweise Mittel aus dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zur Verfügung. Der eine von uns (K. O. Kn.) dankt auch an dieser Stelle dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE bestens für eine Studienbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Chlorid des Hydrazido-PS-diphenylesters*. 10 g Ester, aus Methanol umkristallisiert, werden in 100 ccm absol. Benzol unter Erwärmung gelöst. In die filtrierte, etwa 50° warme Lösung leitet man unter Ausschluß von Feuchtigkeit einen mäßigen *HCl*-Strom ein, der durch 2 Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure getrocknet wird. Wenn kein *HCl* mehr absorbiert wird, saugt man den dicken, farblosen Niederschlag ab, wäscht ihn dreimal mit je 100 ccm Benzol aus und trocknet ihn i. Vak. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wird das Chlorid durch $NaHCO_3$ -Lösung zersetzt. Im Filtrat vom ausgeschiedenen Ester, der nach dem Umkristallisieren durch seinen Schmp. 116° und durch Bildung des Acetonhydrazons⁵⁾ (Schmp. 142°) identifiziert wird, titriert man das Chlorid nach VOLHARD. Ber. 11.8% Cl, gef. 12.6% Cl.

2. *symm. Hydrazindiphosphorsäure-tetraphenylester*: 6 g *Hydrazido-PS-diphenylester* in 80 ccm absol. $CHCl_3$ versetzt man mit 10 ccm Pyridin und 6.5 g *PS-Diphenylesterchlorid* und erhitzt 1/2 Stde. unter Rückfluß zum Sieden. Ohne den Niederschlag von Pyridiniumchlorid abzutrennen, dampft man i. Vak. auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand in 40 ccm absol. Äthanol und stellt die Lösung in den Eisschrank. Nach 12–24 Std. saugt man die Kristalle ab und wäscht sie mit 200 ccm Wasser zum Entfernen des Pyridiniumchlorides. Die rohe Verbindung (4.5 g) wird aus sehr wenig Äthanol umkristallisiert. Man erhält 2.2 g lange Nadeln vom Schmp. 148°. Ausbeute 18% d. Th.

3. *Hydrazido-PS-monophenylester*: a) *Na-Salz*: 5 g *Hydrazido-PS-diphenylester* werden mit 3 g NaOH-Plätzchen und 10 ccm Wasser vermischt. Nach der Lösung des NaOH erwärmt man mit kleiner Flamme bis zum heftigen Aufsieden und kühlte dann sofort in Eis/Kochsalz-Mischung. Dann fällt man das Salz mit 40 ccm –12° kaltem Äthanol. Es fällt meist zuerst ölig, wird aber beim Reiben schnell fest. Man saugt es ab und löst es zur Reinigung in höchstens 12 ccm kaltem Wasser unter Zusatz einer Spatelspitze Tierkohle. Nach einigem Rühren filtriert man ab, wäscht mit 2 ccm Wasser nach und versetzt die Filtrate mit 80 ccm kaltem Äthanol unter Zugabe einiger Impfkristalle des rohen Salzes. Das gefällte Salz wird mit Äthanol und Äther gewaschen und in der Trockenpistole bei 60° 2 Tage lang über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 2.7 g (68% d. Th.).

$Na[PO_2(OC_6H_5)(N_2H_3)]$ (210.1) Ber. P 14.75 N 13.33 Na 10.95

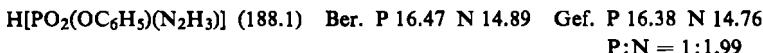
Gef. P 14.42 N 13.25 Na 11.23

P:N:Na = 1:2.03:1.05

b) *Freie Säure*. 1. *Aus dem Verseifungsansatz*: 10 g *Hydrazido-PS-diphenylester* werden mit 7 g KOH-Plätzchen und 20 ccm Wasser wie oben verseift. Man versetzt mit 50 ccm

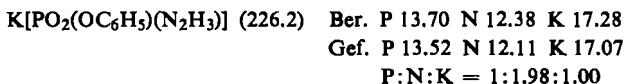
¹¹⁾ Nach einem Vorschlage des Beilstein-Institutes, Frankfurt a. M., können die Hydrazone etwas vereinfacht folgendermaßen benannt werden: 1. Isopropyliden-hydrazido-PS-dibenzylester, 2. Bis-isopropylidenhydrazido]-PS-phenylester, 3. *N.N'.N"-Triisopropyliden-phosphoryltrihydrazid*.

Äthanol, 5 ccm Eisessig und dann unter Umrühren tropfenweise mit soviel 20-proz. Salzsäure, bis der p_{H} -Wert der Mischung 3.5 beträgt. Die ausfallende Säure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über CaCl_2 getrocknet. Ausb. 4.5 g (65% d. Th.).

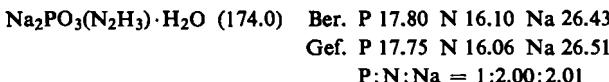


II. Aus dem Na-Salz: Eine 20-proz. Lösung des Na-Salzes wird unter Umrühren mit 60-proz. Essigsäure bis p_{H} 3.5 versetzt. Man fügt den gleichen Raumteil Äthanol hinzu, saugt die Kristalle sofort ab, wäscht und trocknet sie wie oben. Ausb. 90% d. Th.

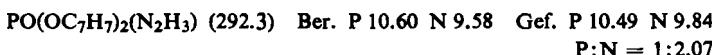
c) K-Salz: Eine Suspension der freien Säure in Wasser wird mit verd. Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt. Man gibt ein wenig Tierkohle zu, röhrt durch, filtriert, dampft i. Vak. bei Raumtemperatur zur Trockene und trocknet das Salz vollständig über P_4O_{10} . Ausbeute 100% d. Th.



4. Natriumhydrazidophosphat: 10 g *Hydrazido-PS-diphenylester* werden mit 7 g KOH-Plätzchen und 20 ccm Wasser vermischt. Wenn nach vorsichtigem Erhitzen die heftige Verseifungsreaktion der ersten Stufe vorüber ist, wird noch genau 1 Min. lang gekocht. Dann kühlte man sofort ab und füllt mit 70 ccm – 12° kaltem Äthanol das ölige K-Salz aus, das man nach dem Abgießen der währ. Phase mit 30 ccm Äthanol unter dauernder Kühlung durchröhrt, um überschüss. KOH zu entfernen. Nach dem Abheben der Äthanolphase gibt man zu dem Öl eine Lösung von 1 g NaOH in 5 ccm Wasser, dann 70 ccm – 12° kaltes Äthanol und lässt 1 Tag bei – 12° stehen. Danach werden die abgeschiedenen Kristalle des Na-Salzes abgesaugt, zuerst auf Ton von ölichen Bestandteilen befreit und dann mit 100 ccm kaltem Äthanol anteilweise ausgewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. über P_4O_{10} erhält man etwa 0.6 g Salz (9% d. Th.).

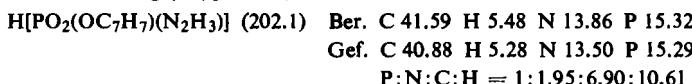


5. Hydrazido-PS-dibenzylester: In einem Dreihalskolben mit Rührer und Trockenrohr werden 9 ccm wasserfreies N_2H_4 in 100 ccm CCl_4 suspendiert. Man gibt eine Lösung von 26.2 g *Phosphorigsäure-dibenzylester*⁷⁾ in 50 ccm CCl_4 ohne Kühlung innerhalb von 30 Min. tropfenweise zu. Man röhrt noch 3 Std. kräftig weiter und steigert die Temperatur durch ein Wasserbad allmählich auf 40°. Dann destilliert man i. Vak. bei 40° CCl_4 , gebildetes CHCl_3 und überschüss. N_2H_4 ab. Das vollkommen trockene Produkt wird unter $1/2$ stdg. Röhren mit 250 ccm kaltem Wasser behandelt. Der zurückbleibende Ester wird abgesaugt, mit 250 ccm Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und etwa 3 Tage in einem Exsikkator bei Ölpumpenvakuum über Paraffinschnitzeln aufbewahrt, um ihn von Resten des Phosphorigsäure-dibenzylesters zu befreien. Zur Reinigung löst man den rohen Ester entweder in wenig Äthanol und gießt die Lösung in Wasser, aus dem der Ester zunächst ölig ausfällt, jedoch im Laufe eines Tages kristallisiert, oder man kristallisiert aus Äthanol um, wobei man zwar ein reineres Produkt aber eine kleinere Menge als nach dem ersten Verfahren erhält. Ausbeute an Rohester 28 g (95% d. Th.). Schmp. (aus Wasser) 71°, (aus Äthanol) 73°.

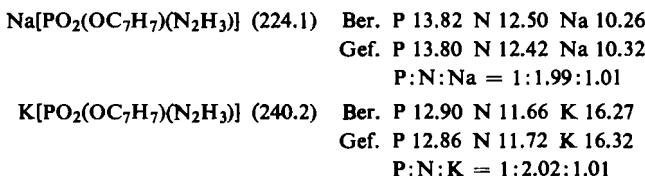


6. Hydrazido-PS-monobenzylester. a) Freie Säure: Eine Lösung von 7.3 g *Hydrazido-PS-dibenzylester* in 100 ccm absol. Methanol nimmt unter Zusatz von 2 Spatelspitzen Pd/Tier-

kohle-Katalysator im Laufe von etwa 7 Stdn. 550 ccm H_2 auf. Die so entstandene freie Säure fällt aus. Sie wird mit dem Katalysator unter Schutzgas abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Dann löst man sie in 250 ccm Wasser, filtriert den Katalysator ab und dampft die Lösung i. Vak. bis auf 25 ccm ein. Die ausfallende Säure wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 3.2 g (63% d. Th.).

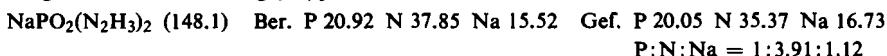


b) *Na- und K-Salz*: Die Salze werden durch Neutralisation einer Suspension der freien Säure mit den betr. Laugen und Eindampfen der Lösungen i. Vak. erhalten.



7. *Dihydrazido-PS-phenylester*: Einer mit Eis/NaCl gut gekühlten Lösung von 90 ccm 80-proz. N_2H_4 in 200 ccm Äthanol läßt man innerhalb von 1 Stde. unter Röhren 60 g *Dichloro-PS-phenylester* zutropfen. Das Filtrat vom ausgefallenen $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ wird i. Vak. bei 45° bis zu einem öligem Rückstand eingedampft, den man i. Hochvak. bei 40° von überschüss. N_2H_4 befreit. Wenn das Öl nicht über Nacht im Eisschrank kristallisiert, muß die Hochvak.-Behandlung wiederholt werden. Man löst die Kristalle unter leichtem Erwärmen in genau 100 ccm Wasser und kühlte die filtrierte Lösung in Eis. Nach dem Waschen mit 10 ccm Eiswasser und Trocknen erhält man 28 g Rohester (50% d. Th.). Man kristallisiert aus 100 ccm Äthanol um. Der i. Vak. getrocknete Ester schmilzt bei 103°. Ausb. 14 g (24% d. Th.).

8. *Natrium-dihydridophosphat*: 4 g *Dihydrazido-PS-phenylester* werden mit einer Lösung von 2 g NaOH in 10 ccm Wasser übergossen. Die bis zum Einsetzen der Reaktion vorsichtig erwärmte Mischung wird dann sofort abgekühlt und mit 60 ccm -12° kaltem Äthanol versetzt. Das zuerst ölig anfallende Salz kristallisiert bald. Man fällt das Salz aus 10 ccm währ. Lösung durch 80 ccm Äthanol um, saugt es ab, wäscht es mit 50 ccm Äthanol und 20 ccm Äther und trocknet es zuerst über CaCl_2 , dann i. Hochvak. über P_4O_{10} 3 Tage bei 60° und 2 Tage bei 100°. Ausb. 1.2 g (37% d. Th.).



9. *Phosphoryltrihydrazid*: In einen Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rohr mit CaCl_2 bringt man 200 ccm absol. Äther und 20 ccm wasserfreies N_2H_4 (0.6 Mol). Unter guter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung läßt man in 3 Stdn. in Anteilen von etwa 0.5 ccm eine Lösung von 9.5 ccm POCl_3 (0.1 Mol) in 50 ccm absol. Äther zutropfen. Vor jeder neuen Zugabe wartet man, bis die entstehende milchige Trübung verschwunden ist. Gegen Ende der Umsetzung fügt man noch 5 ccm wasserfreies N_2H_4 zu der Mischung im Kolben hinzu und setzt das Zutropfen des POCl_3 fort. Nach dessen Beendigung röhrt man noch 15 Min. und destilliert dann den Äther i. Vak. ab. Danach destilliert man überschüss. N_2H_4 i. Hochvak. bei 30° ab. Man löst das Umsetzungsprodukt in 200 ccm Wasser und gibt die filtrierte Lösung auf einen Austauscher (270 ccm Amberlite IRA-400 oder Dowex 2 x 8 in OH-Form). Wenn bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 Tropfen/Sek. der Durchlauf alkalisch wird (freies $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{OH}$), fängt man ihn auf und bringt je 50 ccm sofort in eine Apparatur, die aus einem Kolben mit zwei großräumigen Fallen mit weiten Röhren besteht, um die Lösung i. Hochvak. einzudampfen. Die Fallen werden auf -80° gekühlt. Den Durchlauf

prüft man laufend auf Chloridfreiheit. Tritt Chlorid auf, so führt man den Austauscher in der Säule durch und gibt den Durchlauf erneut auf. Der Austauscher wird erschöpfend ausgewaschen, und das Waschwasser wird ebenfalls i. Hochvak. eingedampft. Wenn kein Wasser mehr übergeht, stellt man den Kolben in Eis/Kochsalz-Mischung und fügt zu der Lösung 150 ccm -12° kaltes Äthanol. Nach einigen Tagen kristallisiert die ölige Fällung bei dauernder guter Kühlung. Wenn alles kristallisiert ist, saugt man ab und wäscht mit kaltem Äthanol aus. Man bewahrt das Präparat i. Vak. über CaCl_2 im Eisschrank auf und stellt es vor der Analyse einige Zeit über frische konz. Schwefelsäure. Ausb. 10.5 g (75% d. Th.).

$\text{PO}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$ (140.1)	Ber. P 22.11	N 59.99
	Gef. P 20.48, 20.45, 21.21	N 53.14, 55.30, 56.23
	P:N = 1:5.74; 5.98; 5.86	

10. *Acetonhydrazone. a) des Dibenzylesters:* Dieser reagiert beim Erwärmen mit überschüss. Aceton in kurzer Zeit. Das Hydrazon wird mit Wasser gefällt und aus Äthanol umkristallisiert (Schmp. 109°).

$(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{PO}[\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ (332.3)	Ber. P 9.32	N 8.43	Gef. P 9.27	N 8.27
			P:N = 1:1.97	

b) des *Monophenylesters*: Es entsteht analog dem vorerwähnten, läßt sich aber durch Wasser nicht ausfällen. Nach dem Einengen der Aceton-Lösung erhält man Kristalle vom Schmp. 156.5°.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}[\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$ (282.3)	Ber. P 10.97	N 19.85	Gef. P 10.77	N 19.81
			P:N = 1:4.07	

c) des *Phosphoryltrihydrazids*: 5 g *Phosphoryltrihydrazid* werden mit 50 ccm *Aceton* übergossen, das bald ins Sieden gerät. Man erhitzt noch 1 Min., fügt noch 20 ccm Aceton hinzu und filtriert. Beim Einengen der Lösung kristallisiert das Hydrazon aus. Man saugt es ab und trocknet es i. Vak. Ausb. 2.8 g (30% d. Th.). Es zersetzt sich ohne zu schmelzen oberhalb von 150°. In Wasser ist es gut löslich, die Lösung leitet den elektrischen Strom nicht. Daher wandert es nicht bei der Papierelektrophorese und wird von Ionenaustauschern nicht gebunden.

$\text{OP}[\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$ (260.3)	Ber. C 41.53	H 8.13	N 32.29	P 11.90
	Gef. C 40.95	H 7.61	N 31.80	P 11.72
	P:N:C:H = 1:6.00:9.01:19.96			

11. *Bemerkungen zu den Analysen:* Zur *P-Bestimmung* werden Ester und Hydrazone nach B. WURZSCHMITT und H. ZIMMERMANN¹²⁾ aufgeschlossen. Bei Salzen wird P in der Lösung bestimmt, in der N_2H_4 bromatometrisch ermittelt wurde. Die Lösung wird zweimal mit Salpetersäure eingedampft, dann wird Phosphat nach v. LORENZ gefällt. — Zur Bestimmung von N_2H_4 werden die Hydrazidophosphate mit 10 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das freigemachte N_2H_4 bromatometrisch titriert. Aryl-hydrazidophosphate und Ester werden in einem verschlossenen Schliffkolben 15 Min. lang mit 30 ccm konz. Salzsäure stehen gelassen, dann wird N_2H_4 nach der Jodatmethode¹³⁾ ermittelt. — In Hydrazonen wird N nach DUMAS bestimmt (Mikroanalysen von Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach). — *Natrium* oder *Kalium* werden nach Abtrennung der PS durch Lewatit S 100 in H-Form als Sulfate ausgewogen — Die *Papierchromatographie* erfolgte aufsteigend auf Papier Schleicher & Schüll, Nr. 2040a (ausgewaschen) mit dem Laufmittel von BIBERACHER³⁾. Gefundene *Rf*-Werte: (S = Schwanzbildung) $\text{Na}_2\text{PO}_3(\text{N}_2\text{H}_3)$ 0.49 S, $\text{NaPO}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 0.83 S, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$ 0.97 S, $\text{Na}[\text{PO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_3)]$ 0.97, $\text{Na}[\text{PO}_2(\text{OC}_7\text{H}_7)(\text{N}_2\text{H}_3)]$ 0.92.

¹²⁾ Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 [1950].

¹³⁾ L. F. AUDRIETH und R. PENNEMAN, Analytic. Chem. 20, 1058 [1948].