

EKKEHARD FLUCK und FRIEDRICH LUDWIG GOLDMANN

Zur Kenntnis der Imido-diphosphonsäuren und ihrer Derivate, II¹⁾

Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure und ihr Trichlorid

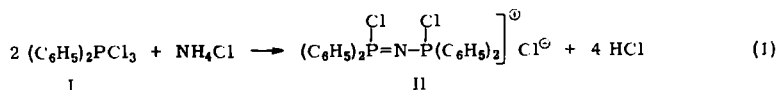
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 19. Juni 1963)

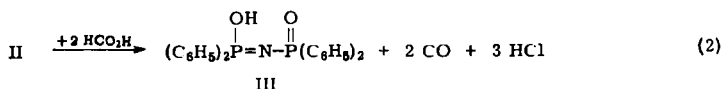
(C₆H₅)₂PCl₃ und NH₄Cl₃ reagieren in Tetrachloräthan zu Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure-trichlorid (II). Durch partielle Hydrolyse von II entsteht Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure (III).

Nachdem wir auf verschiedenen Wegen Imido-dibenzol-diphosphonsäure erhalten hatten²⁾, versuchten wir auf analoge Weise Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure herzustellen.

Tatsächlich ist diese Säure aus ihrem Trichlorid leicht zugänglich. Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure-trichlorid (II) (zur Nomenklatur vgl.¹⁾) entsteht bei der Umsetzung von Diphenyl-orthophosphinsäure-trichlorid (I) mit Ammoniumchlorid in Tetrachloräthan nahezu quantitativ nach

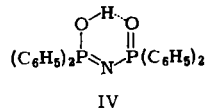


Vor kurzem setzten V. V. KORSHAK und Mitarbb.³⁾ ebenfalls I mit Ammoniumchlorid um. Sie ließen äquimolare Mengen in Chlorbenzol bei 120–125° 12 Stunden reagieren und erhielten ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 270–272°, dem sie die Formel (C₆H₅)₄P₂O₂NH zuschrieben. Offensichtlich handelt es sich dabei jedoch um ein Hydrolysenprodukt einer primär entstandenen Verbindung. Als Produkt der bei 160–170° in Dichlorbenzol ausgeführten Umsetzung der gleichen Ausgangsstoffe beschreiben die Autoren eine Verbindung der Zusammensetzung (C₆H₅)₈P₄N₃O₂H (Schmp. 171.0–171.5°). Auch diese Substanz kann nur als Hydrolysenprodukt verstanden werden. I und Ammoniumchlorid im Molverhältnis 1 : 5 in Dichlorbenzol bei 175° umgesetzt, ergaben Octaphenyl-tetraphosphornitrid neben einer Verbindung, die als HN=P(C₆H₅)₂–N=P(C₆H₅)₂–NH₂·HCl beschrieben wird.



Bei der Hydrolyse von II, die zweckmäßig mit Ameisensäure durchgeführt wird, bildet sich Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure (III).

III ist in Wasser sehr schwer löslich und reagiert nur schwach sauer. Ähnlich wie bei der entsprechenden Imido-dibenzol-diphosphonsäure^{1,2)} nehmen wir in der Säure III das Vorliegen einer starken Wasserstoffbrückenbindung an, wie es Formel IV andeutet.



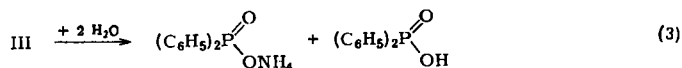
¹⁾ I. Mitteil.: E. FLUCK und R. M. REINISCH, Chem. Ber. **96**, 3085 [1963], vorstehend.

²⁾ E. FLUCK, Angew. Chem. **75**, 348 [1963].

³⁾ V. V. KORSHAK, I. A. GRIBOVA, T. V. ARTAMONOVA und A. N. BUSHMARINA, Vysokomol. Soed. **2**, 377 [1960]; Progress in Inorganic Chemistry, Band IV, S. 306, Interscience Publishers, New York 1962.

In Methanol ist III gut löslich, ebenso in Alkalilaugen oder in konz. Ammoniak unter Salzbildung.

Die Säure III ist sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung sehr hydrolysenbeständig. Durch Wasser wird sie erst bei sehr langem Kochen nach Gl. (3) in Diphenyl-phosphinsäure bzw. deren Ammoniumsalz gespalten:



Das 1:1-Gemisch aus Diphenyl-phosphinsäure und Ammonium-diphenyl-phosphinat (entstanden nach (3)) läßt sich mit Ammoniak in Ammonium-diphenyl-phosphinat, mit Säuren in die in Wasser schwer lösliche Diphenyl-phosphinsäure überführen.

Während sich PCl_5 oder $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ ⁴⁾ sehr leicht mit Schwefeldioxid zu Thionylchlorid und POCl_3 bzw. P_2NOCl_5 umsetzen, ist diese Reaktion schon beim Imido-dibenzol-diphosphonsäure-pentachlorid erschwert¹⁾. Mit Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure-trichlorid (II) erfolgt die analoge Umsetzung selbst in siedendem Tetrachloräthan (140°) noch nicht. Erst beim Überleiten von SO_2 über die auf 200° erhitzte Substanz tritt eine Reaktion ein. Auch mit H_2S setzt sich II erst bei Temperaturen über 150° um.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Arbeiten sind unter strengem Feuchtigkeitsausschluß auszuführen.

Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure-trichlorid (II): In der Lösung von 220 g (1.0 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCI}$ in 500 ccm Tetrachloräthan werden 40 g (0.75 Mol) trockenes, fein zermahlenes Ammoniumchlorid suspendiert. In die Suspension wird Chlor eingeleitet, bis $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCI}$ quantitativ in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ übergeführt ist (71 g Chlor). Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter weiterem schwachem Einleiten von Chlor 2 Stdn. auf 130° erhitzt, die heiße Lösung von überschüss. Ammoniumchlorid abfiltriert und im Rotationsverdampfer i. Vak. größtenteils eingedampft, wobei sich II in farblosen, derben Kristallen abscheidet. Die Substanz wird auf einer Glasfritte mit Benzol gewaschen. Ausb. 220 g (90% d. Th.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Cl}$ (490.8) Ber. C 58.72 H 4.08 Cl 21.71 N 2.85 P 12.64
Gef. C 57.68 H 4.44 Cl 21.89 N 2.85 P 12.55

Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure (III): 4.9 g (10.0 mMol) II werden in etwa 100 ccm Chloroform gelöst. Unter Rückflußkochen läßt man 0.92 g (20.0 mMol) absol. Ameisensäure in 20 ccm Chloroform langsam zutropfen. Nach 2–3stdg. Kochen scheiden sich feine, farblose Nadeln ab, die abfiltriert und mit Chloroform gewaschen werden. Ausb. 4.2 g, Schmp. 266.5° . Aus dem Filtrat läßt sich nach Eindampfen eine 2. Fraktion gewinnen.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{P}_2$ (417.4) Ber. C 69.01 H 5.04 N 3.36 Gef. C 68.15 H 5.08 N 3.27

Hydrolyse der Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure: 4.9 g (10.0 mMol) III werden in 30 ccm Wasser/3 ccm Äthanol 60 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen von Wasser/Äthanol bleibt das 1:1-Gemisch aus Diphenyl-phosphinsäure und Ammonium-diphenyl-phosphinat zurück. Ausb. 4.5 g.

$\text{NH}_4[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}] + \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (453.4) Ber. C 63.57 H 5.56 N 3.08 P 13.66
Gef. C 63.47 H 5.68 N 3.02 P 13.55

⁴⁾ M. BECKE-GOEHRING und W. LEHR, Chem. Ber. 94, 1591 [1961].

Ammonium-diphenyl-phosphinat: Das 1:1-Gemisch aus *Diphenyl-phosphinsäure* und *Ammonium-diphenyl-phosphinat* wird in 10-proz. *Ammoniak* gelöst. Nach Abdampfen des *Ammoniaks* bleibt *Ammonium-diphenyl-phosphinat* zurück.

$\text{NH}_4[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}]$ (235.2) Ber. N 5.96 P 13.17 Gef. N 5.80 P 13.20

Diphenyl-phosphinsäure: Das 1:1-Gemisch aus *Diphenyl-phosphinsäure* und *Ammonium-diphenyl-phosphinat* wird in möglichst wenig konz. *Ammoniak* gelöst. Bei langsamem Ansäuern mit verd. Salpetersäure fällt *Diphenyl-phosphinsäure* in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen werden. Schmp. 193°.

Debye-Scherrer-Aufnahmen von Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure (III),
Diphenyl-phosphinsäure und deren Ammoniumsalzen (Cu-K α -Strahlung)

2 θ °	geschätzte Intensität (1–10)	2 θ °	geschätzte Intensität (1–10)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OH})=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O})$		$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O})]^\ominus\text{NH}_4^\oplus$	
16.0	8	13.6	10
17.0	8	16.4	7
19.2	10	17.8	3
21.0	9	19.6	10
22.2	9	24.0	8
25.8	8	27.8	7
26.4	3	30.2	5
29.6	4	33.8	3
30.8	5	35.4	3
31.4	5	38.0	3
32.8	4	39.2	2
34.2	3	44.2	1
37.0	4	46.0	1
38.8	1	49.8	2
40.2	1	51.6	2
45.0	4	72.8	1
47.8	3	74.8	1
50.2	2	76.8	1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$		$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^\ominus\text{NH}_4^\oplus$	
17.0	10	13.4	8
19.2	7	15.2	8
20.8	3	17.8	8
23.0	10	19.2	9
25.6	4	23.2	10
27.2	4	27.4	7
29.2	2	30.2	6
31.8	5	32.6	8
34.4	4	34.0	4
35.6	3	36.8	3
38.6	2	40.0	3
40.0	2	42.0	1
42.4	2	43.6	1
43.8	2	47.0	1
46.0	3	50.0	1
48.6	1	51.8	1
51.0	2	53.0	1
58.8	1	58.2	3
61.0	1	68.2	1
66.2	2	78.0	2
		96.2	2