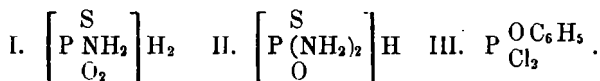


468. Fritz Ephraim: Über Diamido-thio-phosphorsäure.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Vor kurzem wurde über einige Derivate der Monamido-thio-phosphorsäure (I), berichtet¹⁾. Im Anschluß hieran sind noch einige Versuche gemacht worden, die zu der Diamido-thiophosphorsäure (II) geführt haben. Diese Substanz erhält man, wenn



man an die Verbindung III. Schwefel addiert, dann die Chloratome durch Behandeln mit Ammoniak gegen Amidogruppen eintauscht und schließlich den Phenylester verseift. Die freie Säure ist, wie vorauszusehen war, wenig beständig.



Die Verbindung III. löst beim Erwärmen auf über 100° beträchtliche Mengen Schwefel mit gelber Farbe, läßt diese aber beim Erkalten wieder auskristallisieren. Erhitzt man dagegen ein Grammolekül des Esters mit einem Grammatom Schwefel im Bombenrohr 1/2 Stunde auf 220—230°, so findet Addition statt, und beim Abkühlen kristallisiert kein Schwefel wieder aus. Das Reaktionsprodukt bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 260° nicht ohne Zersetzung destilliert, unter einem Druck von 22 mm aber unzersetzt bei 133° übergetrieben werden kann. Das Destillat ist farblos, stark lichtbrechend, von schwachem, aber unangenehmem Geruch. Es mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnis, ist in Wasser unlöslich und kann damit längere Zeit ohne Zersetzung gekocht werden. Auch mäßig verdünnte Säure ist wirkungslos, und sogar konzentrierte Natronlauge verseift dieses Säurechlorid beim Kochen so gut wie gar nicht, offenbar wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in wäßrigen Flüssigkeiten. Salpetersäure 1.40 löst beim Erwärmen, wobei sich Phosphorsäure-phenyl- bzw. -nitrophenylester bildet. Rote, rauchende Salpetersäure zersetzt unter Verpuffung.

0.2965 g Sbst.: 0.3774 g AgCl. — 0.3902 g Sbst.: 0.3882 g BaSO₄.

SP(O C₆H₅)Cl₂. Ber. S 14.09, P 31.25.

Gef. » 14.02, » 31.49.

¹⁾ B. 44, 631 [1911].

Thiophosphorsäure-phenylester-diamid, $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{O C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$.

Das Dichlorid wird in dem 8—10-fachen Volumen Alkohol gelöst und mit wäßrigem Ammoniak vom spez. Gewicht 0.82 versetzt, bis die Lösung deutlich danach riecht. Der Zusatz soll nicht zu langsam erfolgen, weil sonst durch die eintretende Reaktionswärme eine anderweitige Umsetzung des Säurechlorids befördert wird. Man versetzt dann, unbekümmert um das sich ausscheidende Ammoniumchlorid, mit kaltem Wasser, bis nach Lösung des Ammoniumchlorids eine deutliche Trübung eintritt. Alsbald füllt sich die Lösung mit prachtvollen, großen Krystallschuppen, die stark glänzen und ziemlich voluminös sind. Man filtriert sie ab und wäscht mit verdünntem Alkohol.

Das Diamid ist in Alkohol und Äther leicht löslich, ebenso in heißem Wasser, in kaltem dagegen sehr schwer löslich. Man kann es daher aus Wasser sehr gut umkrystallisieren. Es schmilzt bei 118°.

0.1957 g Sbst.: 26.4 ccm N (16°, 711 mm). — 0.2475 g Sbst.: 0.3019 g BaSO₄. — 0.4532 g Sbst.: 0.5640 g BaSO₄, 0.2707 g Mg₂P₂O₇.

SP(O C₆H₅)(NH₂)₂. Ber. S 17.02, P 16.49, N 14.89.
Gef. » 16.76, 17.09, » 16.83, » 14.76.

Die Verbindung zersetzt sich mit roter, rauchender Salpetersäure heftig, zuweilen unter Feuererscheinung und Knall. Digeriert man sie in Lösung mit einer Brom-Bromkalium-Lösung, so liefert sie sofort Tribromphenol.

 Thiophosphorsäure-diamid, $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{O} \end{array} \right]$ H.

Durch Kochen mit wäßriger Alkalilauge kann der Phenylester nicht verseift werden. Vermischt man ihn aber mit 2—3 Mol. festem Ätzkali und fügt einige Tropfen Wasser hinzu, so tritt, begünstigt durch die Lösungswärme des Kaliumhydroxyds, Verseifung ein, die sich an einer plötzlich erfolgenden Temperatursteigerung und am Verschwinden des Öls zu erkennen gibt und in wenigen Augenblicken beendet ist. Nun versetzt man unter Kühlung mit der zum Freimachen der Säure berechneten Menge Essigsäure von 50 % und vermischt dann, ohne auf eine ölige Auscheidung zu achten, mit dem 5—6-fachen Volumen absolutem Alkohol. Hierbei wird die Masse anfangs klar, später fällt ein Öl aus, welches zweifellos das Thiophosphorsäure-diamid darstellt. Dies ist, wie zu erwarten, wenig beständig; ließ sich doch nicht einmal die Amidophosphorsäure in reinem Zustande isolieren¹⁾. Es erstarrt nicht, sondern zersetzt sich nach dem Abhebern langsam unter Entwicklung

¹⁾ Stokes, Am. 15, 198 [1893].

von Schwefelwasserstoff. Diese Zersetzung verläuft bereits bei gelindem Erwärmen mit beträchtlicher Schnelligkeit, wobei die Substanz sehr stark aufschwillt und einen voluminösen, klebrigen, halbfesten Rückstand bildet.

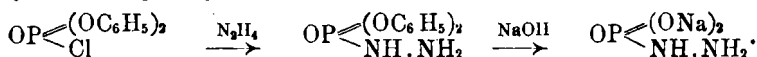
Für die Diamido-thiophosphorsäure ist ein Silbersalz charakteristisch, das auch in großer Verdünnung aus der Lösung ausfällt. Es ist weiß, sehr voluminös und käsigt und zersetzt sich sehr bald unter Braunfärbung.

454. Fritz Ephraim und M. Sackheim: Über Hydrazido-phosphorsäure.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Auf die Mitteilungen über das Hydrazid der Schwefelsäure¹⁾, $\text{SO}_2(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$, lassen wir heute Beobachtungen über das Hydrazid der Phosphorsäure folgen. Wir versuchten, zunächst das Monohydrazid der Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{N}_2\text{H}_5)$, darzustellen. Ähnlich, wie dies für das Hydrazid der Schwefelsäure beschrieben war, wollten wir das Amid der Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_2$, nitrieren, um durch Reduktion des Nitramids zum Hydrazid gelangen zu können. Da die freie Amidophosphorsäure sehr wenig beständig ist, so wurden die Nitrierungsversuche an ihrem Phenylester vorgenommen. Es erfolgte aber stets Nitrierung an den Phenylgruppen und Abspaltung des Amidrestes, so daß bald ein anderer Weg eingeschlagen wurde, der besser zum Ziele führte.

Das Chlorid des Phosphorsäure-diphenylesters läßt sich nämlich durch Hydrazin sehr leicht in das entsprechende Hydrazid überführen; darauf kann man durch Verseifung Salze der freien Hydrazido-phosphorsäure gewinnen:



Die Säure selbst ließ sich nicht in reinem Zustande darstellen, sie zerfällt leicht unter Abspaltung des Hydrazin-Restes. Sie ist aber in wäßriger Lösung haltbar, zerfällt bei Gegenwart freier Säuren allmählich, besonders beim Erwärmen, ist dagegen in alkalischer Lösung sehr beständig. Sie liefert zwei Reihen von Salzen, von denen diejenigen der Alkalien, Erdalkalien und mehrerer Schwermetalle löslich sind, während das Bleisalz unlöslich ist; auch zeichnet sich das saure Natriumsalz durch verhältnismäßig geringe Löslichkeit aus. Die Eigenschaften der Salze sind denen der Amidophosphorsäure durchaus ähnlich.

¹⁾ Ephraim und Lasocki, B. 34, 395 [1901].