

Die nach R. M. CAVEN²⁸⁾ hergestellte Vergleichssubstanz lieferte ähnliche abweichende Analysenwerte. Das Chromatogramm zeigte Übereinstimmung.

8. *Vergleichssubstanzen:*

a) *Barium-monoäthylphosphat* wurde durch Verseifen von Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid mit Barytlauge erhalten.

b) „*Äthylmetaphosphat*“ wurde nach BALAREW^{20,22)} dargestellt, n_D^{21} 1.4440. Phosphorsäure-diäthylester-chlorid erhielten wir nach MASTIN²⁹⁾ und WALCZYNSKA²¹⁾.



9. *Infrarotaufnahmen:* Die Aufnahmen wurden mit dem Leitz-Infrarotspektrographen ausgeführt.

²⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **81**, 1362 [1902].

²⁹⁾ T. W. MASTIN, G. R. NORMAN und E. A. WEILMUNSTER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1662 [1945].

MARGOT BECKE-GOEHRING und JOACHIM SCHULZE

Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, IX¹⁾

Über Amide und Imide der metaphosphorigen Säure

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 12. März 1958)

Es werden Verfahren zur Herstellung des polymeren $[HNPNH_2]_x$ sowie von Derivaten dieses Imid-amids der metaphosphorigen Säure beschrieben.

Die freie metaphosphorige Säure, $HO-P=O$, ist monomer nicht beständig. Auch die Ester dieser Säure, die von R. SCHWARZ und H. GEULEN²⁾ erhalten wurden, sind polymer. Es sollte nun möglich sein, Verbindungen herzustellen, die sich von der metaphosphorigen Säure dadurch ableiten, daß die OH-Gruppe der Säure durch NH_2 und der Sauerstoff durch die NH-Gruppe bzw. durch NR ersetzt wird: $H_2N-P=NH$.

Es war zu erwarten, daß Phosphorimid-amid bzw. dessen Derivate polymer sind, wie die anderen Abkömmlinge der metaphosphorigen Säure. Gleichzeitig war aber zu hoffen, daß diese Stoffe besonders beständige Derivate der metaphosphorigen Säure sein würden.

Als erster vermutete A. JOANIS³⁾, daß Phosphorimid-amid, $HN=P-NH_2$, entstände, wenn man Phosphorrichloriddämpfe in verflüssigtes Ammoniak einleitete. Durch Zersetzung sollte daraus leicht Imidodiphosphorigsäure-diimid, $HN=P-NH-P=NH$,

¹⁾ VIII. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Chem. Ber. **90**, 952 [1957]. ³⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 365 [1904].

entstehen. Schon vor JOANIS hatte aber R. SCHENK⁴⁾ Phosphorimid-amid als Nebenprodukt der Umsetzung von rotem Phosphor und wäßrigem Ammoniak erhalten.

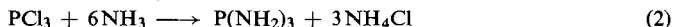
Wir versuchten zunächst, das Phosphorimid-amid durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Ammoniak zu gewinnen.

Es zeigte sich, daß bei Zugabe von PCl_3 zu *verflüssigtem Ammoniak* je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte entstehen können. Gibt man nur wenige Tropfen Phosphortrichlorid zu einem großen Überschuß an verflüssigtem Ammoniak, so erhält man nach Abdampfen des Ammoniaks ein Gemisch von vorwiegend Phosphortriamid, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, und Ammoniumchlorid. Gibt man mehr Phosphortrichlorid zu, so enthält das entstehende Gemisch auch HNPNH_2 und NH_4Cl . Nach Zugabe größerer Mengen an Phosphortrichlorid erhält man aber ein Gemisch von Ammoniumchlorid und einer Verbindung mit der Bruttozusammensetzung PN . Wir konnten bei dieser Reaktion in guter Ausbeute Phosphornitrid, PN , isolieren, als wir zu verflüssigtem Ammoniak viel PCl_3 in rascher Tropfenfolge zugeben. Die exotherme Reaktion lieferte nach Gl. (1) ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Phosphornitrid. Das Ammoniumchlorid konnte durch Behandeln mit Diäthylamin und Chloroform in der Hitze entfernt werden⁵⁾, oder es konnte mit flüssigem Ammoniak



aus dem Reaktionsgemisch herausgewaschen werden⁶⁾. Das so erhaltene Phosphornitrid erwies sich als bei Zimmertemperatur sehr beständig. Es stellte ein gelbliches, amorphes Pulver dar, das in Wasser, flüssigem Ammoniak und allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Es zersetzte sich bei Zimmertemperatur an der Luft nur langsam unter Bildung von Phosphin und Ammoniak.

Ein anderes Ergebnis erhielten wir, als wir Phosphortrichlorid mit *Ammoniak in stark verdünnter Lösung* und in der Kälte umsetzten. Durch Zugabe von Phosphortrichlorid zu Chloroform, das bei -78° mit Ammoniak gesättigt war, erhielten wir nach Gl. (2) ein Gemisch von Phosphortriamid und Ammoniumchlorid. Das weiße feste Reaktionsprodukt löste sich sehr leicht in Wasser oder in Säuren, Laugen,



flüssigem Ammoniak und Formamid. Sowohl das Produkt wie auch die wäßrige Lösung waren bereits bei Raumtemperatur wenig beständig. Die Substanz zersetzte sich unter Bildung von Phosphin und braunen, schmierigen Reaktionsprodukten. Es gelang nicht, das Phosphortriamid vom gleichzeitig gebildeten Ammoniumchlorid zu befreien.

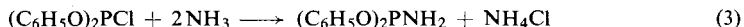
Ein monomeres Derivat dieses Amids der phosphorigen Säure konnten wir isolieren, als wir Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid mit Ammoniak in einem organischen Lösungsmittel reagieren ließen (Gl. 3). Das Amid $\text{NH}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ erwies sich als löslich in organischen Lösungsmitteln. Aber auch dieses monomere Amid neigte zu Disproportionierungsreaktionen; schon bei Zimmertemperatur trat Zersetzung ein, wobei elementarer Phosphor und Phosphin entstanden. Bei dem Versuch der Destillation i. Hochvak. wurde roter Phosphor

4) Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 4206 [1903].

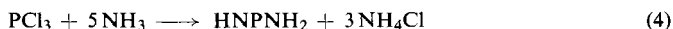
5) R. KLEMENT und O. KOCH, Chem. Ber. **87**, 333 [1954].

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

gebildet. Bei der Umsetzung des Phosphorigsäure-diphenylester-chlorids mit verflüssigtem Ammoniak wurde dagegen ein Gemisch verschiedener Amide und Imide der phosphorigen Säure neben Ammoniumchlorid und Phenol erhalten.



Erst durch Umsetzen von *Ammoniak* mit Phosphortrichlorid in *ätherischer Lösung* bei -20° erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das der Analyse nach aus einem Gemisch von Phosphorimid-amid, $NH=P-NH_2$, und Ammoniumchlorid bestand. Aus diesem Gemisch von Reaktionsprodukten konnten wir das reine Phosphorimid-amid durch Dekantieren mit flüssigem Ammoniak erhalten. Obgleich die Substanz in verflüssigtem Ammoniak etwas löslich ist, löst sich Ammoniumchlorid doch so viel besser und rascher, daß eine Trennung auf Grund der Löslichkeit in verflüssigtem



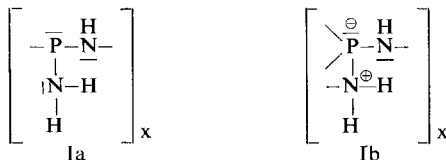
Ammoniak gelingt. Phosphorimid-amid erwies sich als ein in Wasser, flüssigem Ammoniak und Formamid schwerlösliches, bräunliches, hygroskopisches Pulver. Es erleidet bereits bei Zimmertemperatur Zersetzung und riecht daher nach Phosphin und Ammoniak. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 115 und 120° (Zers.). Bei der Zersetzung bei hohen Temperaturen tritt ein ziegelroter Stoff auf.

Einen zweiten Weg zur Herstellung des Phosphorimid-amids fanden wir, als wir ein Phosphortriamid/Ammoniumchlorid-Gemisch, wie es bei der Umsetzung zwischen PCl_3 und Ammoniak nach Gl. (2) anfällt, mit Phosphortrichlorid umsetzten.



Ließ man das primäre Produkt⁷⁾ der Reaktion (5) noch mit verflüssigtem Ammoniak weiterreagieren, so erhielt man als Reaktionsprodukte Phosphorimid-amid und Ammoniumchlorid. Phosphorimid-amid konnte vom Ammoniumchlorid wieder durch Auswaschen mit verflüssigtem Ammoniak abgetrennt werden. Es ist zu vermuten, daß die durch Gl. (5) und (6) beschriebene Umsetzung auf einem analogen Wege verläuft, wie er für die Umsetzung zwischen Phosphoroxotriamid und Phosphoroxotrichlorid früher⁸⁾ geschildert worden ist.

Seinen ganzen Eigenschaften nach ist Phosphorimid-amid polymer. Es gelang uns bisher nicht, seine Molekülgröße zu ermitteln. Wir möchten Formel Ia oder auch Ib für die Verbindung vorschlagen.



Zur Herstellung von *Derivaten des Phosphorimid-amids* ließen wir Phosphorigsäure-ester-dichlorid mit Ammoniak reagieren. Gleichgültig ob wir das Säurechlorid



⁷⁾ Dieser Stoff wurde nicht isoliert; die angegebene Formel ist nur vermutet.

⁸⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. **89**, 1774 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phosphornitrid, PN: Man verflüssigt unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einem mit Stickstoff gefüllten Kondensationsrohr 200 bis 300 ccm *Ammoniak*. Dazu gibt man in rascher Tropfenfolge durch einen Tropftrichter 27.5 g frisch dest. *Phosphor-trichlorid*. Dabei kühlt man mit einem Bad von etwa -78° . Man läßt dann — nach Entfernen des Kältebades — das überschüss. Ammoniak in einem Reinstickstoffstrom verdampfen. Es bleibt ein gelblicher Rückstand, der aus PN und NH_4Cl besteht. Die Ausbeute beträgt etwa 95 % der nach Gl. (1) zu erwartenden Menge. Die Trennung von PN und NH_4Cl gelingt nach dem Verfahren von R. KLEMENT und O. KOCH⁵⁾ oder durch Auswaschen mit verflüssigtem Ammoniak⁶⁾. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man einen schwach gelben festen Stoff, der röntgenamorph ist; d^{25} 1.79. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % d. Th.

NP (45.0) Ber. N 31.1 P 68.9 Gef. N 31.6 P 68.1

Phosphortriamid, P(NH₂)₃: Man bringt 500 ccm trockenes Chloroform in einen 1-/Dreihalskolben, der mit einem Rührwerk, einem Tropftrichter, einem Einleitungsrohr für Ammoniak und einem langen, mit KOH gefüllten Trockenrohr versehen ist. Man vertreibt zunächst aus dem Reaktionsgefäß sorgfältig die Luft durch Reinstickstoff. Dann kühlt man so stark ab, daß das Chloroform eben noch nicht fest wird, und leitet etwa 1 Stde. einen kräftigen Strom trockenen *Ammoniaks* ein. Dann gibt man tropfenweise im Verlaufe 1 Stde. unter kräftigem Rühren und Kühlung mit einem Kältebad von -78° eine Lösung von 13.7 g *Phosphor-trichlorid* in 100 ccm trockenem Chloroform zu. Diese Reagenzlösung wird in dem Tropftrichter, der mit einem Kühlmantel versehen ist, gut vorgekühlt. Während des Zutropfens der PCl_3 -Lösung leitet man noch weiter Ammoniak ein. Nach Zugabe des Reagenzes entfernt man das Kältebad, bläst dann trockenen Stickstoff durch Apparatur und Lösung, um überschüssiges Ammoniak zu entfernen, und filtriert das Reaktionsprodukt unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ab. Man wäscht mehrmals mit kaltem absol. Äther, trocknet i. Vak. und bewahrt die Substanz gut verschlossen unter 0° auf. Das feste, fast weiße Pulver entsteht in einer Ausbeute, wie sie nach Gl. (2) zu erwarten ist. Es enthält 12.8 % P, 33.4 % N und 44.6 % Cl und besteht danach aus einem Gemisch von 1 Mol. $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ und 3 Moll. NH_4Cl .

Amidophosphorigsäure-diphenylester: Das als Ausgangssubstanz benötigte *Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid* wird nach E. NOACK⁹⁾ bzw. R. ANSCHÜTZ und W. O. EMERY¹⁰⁾ hergestellt. Man kühlt 300 ccm absol. Äther in dem oben beschriebenen Kolben mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung und leitet einen Strom trockenen *Ammoniaks* bis zur Sättigung ein. Dann unterbricht man die Ammoniakzugabe und setzt tropfenweise eine Lösung von 50.6 g *Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid* in 100 ccm Äther zu. Zum Schluß wird wieder etwa 1 Stde. Ammoniak eingeleitet. Man läßt das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur kommen und filtriert das ausgeschiedene Ammoniumchlorid unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ab. Die äther. Lösung wird i. Vak. bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft. Man erhält einen festen Stoff, der in Wasser und flüssigem Ammoniak unlöslich ist, sich aber sehr leicht in organ. Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol löst. Schon bei Zimmertemperatur zersetzt sich der Stoff unter Ausscheidung von weißem Phosphor und Verflüssigung. Schmp. $40-42^{\circ}$ (Zers.).

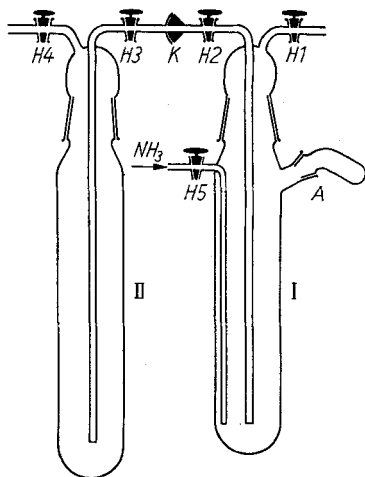
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{P}$ (233.2) Ber. N 6.0 P 13.3 Gef. N 5.9 P 13.6 Mol.-Gew. 225 (kryoskop.)

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **218**, 85 [1883].

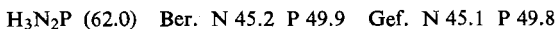
¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **239**, 301 [1887]; **253**, 105 [1889].

Phosphorimid-amid, HNPNH_2 : In dem früher beschriebenen Dreihalskolben werden 300 ccm absol. Äther auf -20° gekühlt und mit trockenem Ammoniak gesättigt. Dann läßt man unter weiterem Rühren, Kühlen und Ammoniak einleiten innerhalb etwa 1 Stde. eine Lösung von 27.4 g frisch dest. *Phosphortrichlorid* in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Der ausgefallene Niederschlag wird unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit filtriert, mit viel absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 60 % d. Th., entspr. Gl. (4). Der ausgefallene Niederschlag enthält 13.9 % P, 31.5 % N und 47.6 % Cl.

Zur Trennung von Phosphorimid-amid und Ammoniumchlorid benutzt man die verschiedene Löslichkeit in Ammoniak. Man kann sich dabei nicht der früher⁶⁾ beschriebenen Apparatur bedienen, da bei der relativ langen Berührung des auszuwaschenden Gutes mit flüssigem Ammoniak in dieser Waschapparatur sich nicht nur das Ammoniumchlorid, sondern auch das Phosphorimid-amid vollständig löst. Verwendet man dagegen die in nebenstehender Abbildung dargestellte Apparatur, so kann man durch Dekantieren mit verflüssigtem Ammoniak das Ammoniumchlorid in so kurzer Zeit auswaschen, daß Phosphorimid-amid nur zum geringen Teil mitgelöst wird. Die Apparatur besteht aus zwei Kondensationsrohren I und II, die durch einen Kugelschliff K über zwei Hähne, H2 und H3, miteinander verbunden sind. In Rohr I kondensiert man 100–200 ccm trockenes Ammoniak, dann trägt man 10–20 g Substanz durch den Ansatz A ein. Man entfernt das Kältebad und schüttelt das Rohr gut durch, so daß die Substanz in dem verflüssigten Ammoniak aufgewirbelt wird. Anschließend bringt man das Kondensationsrohr wieder in die auf etwa -70° gekühlte Kältemischung und läßt die nichtgelöste Substanz sich absetzen. Anschließend verbindet man das mit einer Kältemischung von -70° vorgekühlte Rohr II über den Kugelschliff K mit Rohr I und öffnet die Hähne H2 und H3. Man evakuiert bei H4 und leitet bei H1 reinen, trockenen Stickstoff ein. Dadurch wird das verflüssigte Ammoniak aus Rohr I in Rohr II übergeführt. Man arbeitet so, daß bei dieser Operation höchstens 50 ccm Ammoniak in Rohr I zurückbleiben. Dieser Vorgang muß mindestens 4–5 mal wiederholt werden. Zum Schluß verdampft man dieses verflüssigte Ammoniak im Reinstickstoffstrom. Nach dem Auswaschen des Phosphorimid-amid/Ammoniumchlorid-Gemisches erhält man in 20- bis 50-proz. Ausbeute ein schwerlösliches, bräunliches, hygroskopisches Pulver. Es erleidet bereits bei Zimmertemperatur Zersetzung und riecht daher nach Phosphin und Ammoniak. Schmp. $115-120^\circ$ (Zers.).

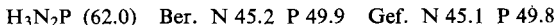


Apparatur zur Trennung von Phosphorimid-amid und Ammoniumchlorid

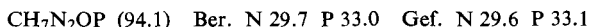


Nach einem zweiten Verfahren gewinnt man Phosphorimid-amid, indem man zunächst nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Phosphortriamid/Ammoniumchlorid-Gemisch herstellt. 10 g dieses Gemisches werden mit 80 ccm Phosphortrichlorid sehr vorsichtig übergossen. Dieses Reaktionsgemisch wird etwa 3 Stdn. in einer 100-ccm-Schliffstöpselflasche geschüttelt. Man filtriert unter Reinstickstoff von nicht umgesetztem Phosphortrichlorid ab und wäscht mit sehr viel absol. Äther mehrmals gut aus. Das Reaktionsprodukt wird dann

sofort in ein Kondensationsrohr gegeben, Ammoniak aufkondensiert und dieses rasch wieder verdampft. Man wiederholt diese Operation 3—4mal und wäscht anschließend 8mal mit verflüssigtem Ammoniak durch Dekantieren aus. Ausb. 4 g *Phosphorimid-amid*.

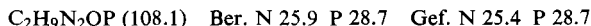


Diamidophosphorigsäure-methylester, $(\text{NH}_2)_2\text{POCH}_3$: *Phosphorigsäure-methylester-dichlorid* wird nach A. W. KOWALEWSKY¹¹⁾ dargestellt. In den früher beschriebenen Reaktionskolben bringt man 300 ccm absol. Äther, den man auf -20° kühlt und unter Rühren mit trockenem *Ammoniak* sättigt. Man löst 26.6 g *Phosphorigsäure-methylester-dichlorid* in 100 ccm absol. Äther und läßt diese Lösung unter Kühlung auf -20° , Rühren und weiterem Ammoniak einleiten zu der äther. Lösung von Ammoniak zutropfen. Diese Operation soll etwa 1 Stde. währen. Zur Vervollständigung der Reaktion leitet man anschließend mindestens noch 1 Stde. Ammoniak ein. Anschließend wird auf Zimmertemperatur erwärmt. Man filtriert das ausgeschiedene Produkt unter Reinstickstoff ab, wäscht es mit absol. Äther aus und trocknet im Vakuumexsikkator. Zur Reinigung wäscht man mit verflüssigtem Ammoniak durch Dekantieren aus. Ausb. 3 g (21.4 % d. Th.) *Diamidophosphorigsäure-methylester*.



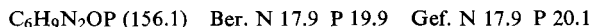
Die Substanz stellt einen gelblichen, nach Phosphin und Ammoniak riechenden, sehr hygroskopischen Festkörper dar. Schmp. $130-132^\circ$ (Zers.); d^{25} 1.842.

Diamidophosphorigsäure-äthylester, $(\text{NH}_2)_2\text{POC}_2\text{H}_5$: Das als Ausgangssubstanz benötigte *Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid* wird nach N. MENSCHUTKIN¹²⁾ hergestellt. Zur Gewinnung der Diamidoverbindung wird ebenso verfahren, wie das im vorigen Abschnitt beschrieben worden ist. Ausb. 25.8 % d. Th.



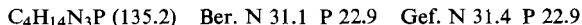
Diamidophosphorigsäure-äthylester ist eine gelbliche, pulvrige, amorphe Substanz. Schmp. $140-142^\circ$ (Zers.); d^{25} 1.975.

Diamidophosphorigsäure-phenylester, $(\text{NH}_2)_2\text{POC}_6\text{H}_5$: *Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid* wird nach E. NOACK⁹⁾ bzw. R. ANSCHÜTZ und W. O. EMERY¹⁰⁾ hergestellt. Man setzt mit *Ammoniak* um, wie oben beschrieben. Ausb. 36.6 % d. Th.



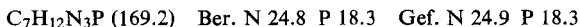
Diamidophosphorigsäure-phenylester ist ein gelbstichiger, nach Phosphin und Phenol riechender, pulvriger, amorpher Festkörper. Schmp. $110-112^\circ$ (Zers.); d^{25} 2.145.

Diamidophosphorigsäure-diäthylamid, $(\text{NH}_2)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: Das als Ausgangssubstanz gebrauchte *Phosphorigsäure-dichlorid-diäthylamid* wird nach A. MICHAELIS¹⁴⁾ hergestellt. Die Umsetzung mit *Ammoniak* nimmt man vor, wie oben beschrieben. Ausb. 36.0 % d. Th.



Diamidophosphorigsäure-diäthylamid ist ein weißer, amorpher, sehr hygroskopischer Festkörper. Schmp. $107-108^\circ$ (Zers.); d^{25} 1.93.

Diamidophosphorigsäure-N-methylanilid, $(\text{NH}_2)_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$: Das als Ausgangssubstanz benötigte *Phosphorigsäure-dichlorid-N-methylanilid* wird nach A. MICHAELIS¹⁴⁾ hergestellt. Man nimmt die Umsetzung mit *Ammoniak* vor, wie oben beschrieben. Man erhält ein gelbliches, amorphes, nach Phosphin riechendes Pulver. Schmp. $140-150^\circ$ (unscharf, Zers.); d^{25} 1.96.

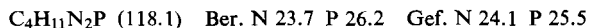


¹¹⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. **29**, 217; [1897]; C. **1897** II, 333.

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. **139**, 343 [1866]. ¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **326**, 154 [1903].

Kondensation von Diamidophosphorigsäure-äthylester mit Chlorwasserstoff: Man kann Diamidophosphorigsäure-äthylester bei Temperaturen zwischen -60° und $+38^{\circ}$ mit Chlorwasserstoff umsetzen. Zweckmäßigerweise suspendiert man die Substanz in absol. Äther und sättigt diese Suspension mit trockenem Chlorwasserstoff. Die Kondensationsreaktion nimmt einige Stunden in Anspruch. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit verflüssigtem Ammoniak in der beschriebenen Weise gewaschen. Die Ausbeute beträgt bei allen Versuchen etwa 1 g, wenn man von 2.5 g Diamidophosphorigsäure-äthylester ausgeht.

Kondensation von Diamidophosphorigsäure-diäthylamid mit Chlorwasserstoff: Man kann die Umsetzung, wie oben beschrieben, bei -60° oder auch bei höheren Temperaturen bis zu $+38^{\circ}$ vornehmen. Ausb. etwa 3 g, wenn man von 8 g Diamidophosphorigsäure-diäthylamid ausgeht.



¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **326**, 221 [1903].

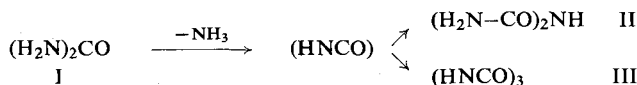
ROLF APPEL und WERNER SENKPIEL

Über das Harnstoffmonosulfonsäureamid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 19. März 1958)

Während aus Chlorsulfonylisocyanat, $ClSO_2NCO$, und sekundären Aminen direkt *N*-Alkylderivate des Harnstoffsulfonsäure-amids entstehen, liefert die Umsetzung mit Ammoniak hauptsächlich das Harnstoffsulfonsäure-imid. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung wird das gemischte Amid $H_2N-CO-NH-SO_2-NH_2$ erhalten.

Zwischen den Amiden der Schwefelsäure und den entsprechenden Verbindungen der Kohlensäure bestehen enge Beziehungen. Dies zeigt sich z. B. beim Erhitzen von Harnstoff (I) und Sulfamid (IV). Erwärmt man Harnstoff einige Zeit auf 150° , so spaltet sich aus zwei Molekülen Harnstoff ein Molekül Ammoniak heraus, und es wird Biuret (II) gebildet; dagegen entsteht bei höherer Temperatur vor allem Cyanursäure (III). Diese Reaktion wird auf eine intermediäre Bildung von Cyansäure, $HNCO$, zurückgeführt¹⁾, die sich entweder bei niedriger Temperatur an noch vorhandenen Harnstoff zum Biuret anlagern, oder — bei höherer Temperatur — sich selbst zur Cyanursäure trimerisieren kann:



¹⁾ E. A. WERNER, J. chem. Soc. [London] **103**, 1010 [1913].