

20 at *Kohlendioxyd* auf, erhitzt auf 130° und hält diese Temperatur 3 Stdn. Nach dem Abkühlen bläst man das *Kohlendioxyd* ab und löst den Inhalt des Autoklaven in Wasser auf. Die Lösung wird ein- oder zweimal mit einem Lösungsmittel (Äther oder Benzol) extrahiert. Aus der Benzolphase können 3 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Die wäbr. Phase säuert man mit verd. Salzsäure an, filtriert den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet. Man erhält 10 g eines Rohproduktes, das aus verd. Alkohol umkristallisiert wird: 8 g weißes, kristallines *3-Methyl-4-hydroxy-cumarin* vom Schmp. 229—230°.

$C_{10}H_8O_3$ (176.1) Ber. C 68.17 H 4.57 Gef. C 68.20 H 4.58

ROBERT KLEMENT und KARL OTTO KNOLLMÜLLER *)

Salze und Derivate der Hydrazidothiophosphorsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. Januar 1960)

Es werden die folgenden neuen Verbindungen beschrieben: $(C_6H_5O)_2PS(N_2H_3)$ Hydrazidothiophosphorsäure-diphenylester, $Na_2PO_2S(N_2H_3)$ Natrium-hydrazidothiophosphat, $Na(K)POS(N_2H_3)_2$ Alkali-dihydrazidothiophosphate, außerdem die Acetonhydrazone von Hydrazidothiophosphorsäure-diphenylester und von Dihydrazidothiophosphorsäure-phenylester, für den eine einfachere Darstellungsvorschrift mitgeteilt wird. — Das in der Reihe der Amidothiophosphate noch fehlende Natrium-amidothiophosphat wird dargestellt.

Bisher sind rein anorganische Hydrazidothiophosphate unbekannt gewesen, nur ein Dihydrazidothiophosphorsäure-phenylester war beschrieben¹⁾. Wir haben nun auch den entsprechenden Monohydrazidothiophosphorsäure-diphenylester und durch Verseifung der Ester Salze der Monohydrazido-TPS und der Dihydrazido-TPS erhalten (TPS = Thiophosphorsäure H_3PO_3S). Wie bei den früher²⁾ beschriebenen Hydraziden der Monophosphorsäure ist auch bei den Hydraziden der TPS die Hydrazidogruppe nur mit einem N-Atom an P gebunden, so daß die Verbindungen mit Carbonylverbindungen, besonders mit Aceton, zu Hydrazonen kondensiert werden können. — Unter den Bedingungen, unter denen Phosphoryltrihydrazid $PO(N_2H_3)_3$ gefaßt werden kann²⁾, reagiert Thiophosphorylchlorid mit wasserfreiem N_2H_4 oder mit Hydrazinhydrat unter Bildung gelber bis brauner Zersetzungsprodukte, die in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und mit Wasser langsam unter Entwicklung von H_2S und PH_3 reagieren. Daher ist also $PS(N_2H_3)_3$ bisher nicht zugänglich.

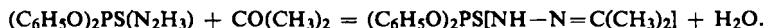
*) Aus der Dissertat. K. O. KNOLLMÜLLER, Univ. München 1959.

1) W. STRECKER und H. HEUSER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1364 [1924].

2) R. KLEMENT und K. O. KNOLLMÜLLER, Chem. Ber. 93, 834 [1960]; Naturwissenschaften 46, 227 [1959].

A. HYDRAZIDOTHIOPHOSPHATE

1. *Hydrazido-TPS-diphenylester*, $(C_6H_5O)_2PS(N_2H_3)$, kann leicht aus Chloro-TPS-diphenylester³⁾ und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten werden. Der in Wasser unlösliche Ester zeigt die Reaktion des N_2H_4 auf ammoniakalische Silberlösung, die jedoch durch ausfallendes Silbersulfid gestört wird. Die Entwicklung von N_2 kann aber gut beobachtet werden. Der sicherste Beweis für das Vorliegen einer einfach gebundenen Hydrazidogruppe wird durch die Bildung des Hydrazons mit Aceton geführt:



2. *Natrium-hydrazidothiophosphat*, $Na_2PO_2S(N_2H_3)$, entsteht durch Verseifung des zuvor erwähnten Esters durch starke Natronlauge. Die Hydrazidogruppe ist an den Rest der TPS fester gebunden als an den der Monophosphorsäure, Hydrazidothiophosphate sind also gegen Lauge gut beständig. Dagegen können hier die Phenylgruppen nicht einzeln durch Verseifung entfernt werden, und so ist ein Phenylhydrazidothiophosphat nicht darzustellen. Man erhält das Natriumhydrazidothiophosphat aus der Verseifungslösung durch Fällung mit Äthanol. Das kristallwasserhaltige Salz kann bei sehr vorsichtiger Trocknung entwässert werden, ohne daß H_2S entsteht. Die papierchromatographisch einheitliche Verbindung hat z. B. das Atomverhältnis P:N:S:Na = 1:2.08:1.01:2.03. Die wäßrige Lösung des Salzes bildet mit Mg^{2+} und NH_3 wenig amorphen Niederschlag, mit Tolidiniumsalzen einen kräftigen Niederschlag, ebenso mit Schwermetallsalzen, die aber Zersetzung bewirken. Während Hydrazidothiophosphate gegen Laugen gut beständig sind, werden sie durch Säuren zerstört, so daß freie Hydrazido-TPS nicht darstellbar ist.

B. DIHYDRAZIDOTHIOPHOSPHATE

1. *Dihydrazido-TPS-phenylester*, $(C_6H_5O)PS(N_2H_3)_2$, läßt sich durch Abänderung eines früher¹⁾ beschriebenen Verfahrens mit besserer Ausbeute gewinnen, wenn man Dichloro-TPS-phenylester, $Cl_2PS(OC_6H_5)$, in gut gekühltes 80-proz. Hydrazinhydrat eintropfen läßt. Das Vorliegen von zwei Hydrazidogruppen in dem reinen Ester wird durch die Reaktion mit Aceton bewiesen. Das in guter Ausbeute erhältliche Hydrazon $(C_6H_5O)PS[NH-N=C(CH_3)_2]_2$ kristallisiert mit Schmp. 121° (Gef. P:N:S = 1:4.06:1.02).

2. *Natrium-dihydrazidothiophosphat*, $NaPOS(N_2H_3)_2$, bildet sich glatt bei der Verseifung des zuvor genannten Esters mit Natronlauge in heftiger Reaktion. Auch im Dihydrazidothiophosphat sind die Hydrazidogruppen fest gebunden. Das Salz läßt sich wasserfrei erhalten, wenn man es bei niedriger Temperatur sehr vorsichtig trocknet. Bei über 60° wird H_2S freigemacht. Nur das ganz trockene Salz ist längere Zeit haltbar, während ein Präparat von der Zusammensetzung des Monohydrates sich in einer zugeschmolzenen Ampulle innerhalb eines halben Jahres kräftig gelb färbte.

3. *Kalium-dihydrazidothiophosphat*, $KPOS(N_2H_3)_2$, läßt sich als einziges kristallisierbares Kaliumsalz aller Hydrazidophosphate (vgl. auch l. c.²⁾) durch Verseifung des Dihydrazido-TPS-phenylesters mit Kalilauge als wasserfreies und chromatographisch

³⁾ W. AUTHENRIETH und O. HILDEBRAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1100 [1898].

einheitliches Salz gewinnen. Dihyrazidothiophosphatlösungen geben mit $Mg^{2\oplus}$ und NH_3 keinen Niederschlag, aber mit Tolidiniumsalz und mit Schwermetallen. Bei diesen bilden sich aber nur Zersetzungsprodukte. Mit Silbernitrat entsteht sofort Ag_2S neben Silber, und es entwickelt sich N_2 . Gegen Laugen sind die Salze beständig, während sie durch Säuren zersetzt werden. Freie Dihyrazido-TPS ist also nicht darstellbar.

Anhang: Natrium-amidothiophosphat, $Na_2PO_2S(NH_2)$, fehlte bisher in der Reihe der Amidothiophosphate als erstes Glied: $Na_2PO_2S(NH_2)$, $NaPOS(NH_2)_2$, $PS(NH_2)_3$ ⁴⁾. Es läßt sich durch Verseifung des Amido-TPS-diphenylesters³⁾, $(C_6H_5O)_2PS(NH_2)$, mit Natronlauge leicht erhalten. Das gereinigte, kristallwasserhaltige Salz ist papierchromatographisch einheitlich. Das entsprechende Kaliumsalz konnte nicht kristallisiert erhalten werden. — Das Ammonium-amidothiophosphat ist kürzlich von H. BEHRENS und L. HUBER⁵⁾ durch Ammonolyse von $P_4O_6S_4$ dargestellt worden.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung durch Bereitstellung von Forschungsmitteln, und der eine von uns (K. O. Kn.) dankt für eine Studienbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A.

1. *Hydrazido-TPS-diphenylester* wird durch Vermischen von 10 g *Chloro-TPS-diphenylester* mit 25 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* und 50 ccm Äthanol und 5 Min. langes Sieden der Mischung auf dem Wasserbade hergestellt. Die Mischung wird in 1 l Eiswasser gegossen und 30 Stdn. stehengelassen. Der auskristallisierte Ester wird abgesaugt und mit 500 ccm Wasser gewaschen. Je 10 g trockener Ester werden aus 40 ccm Äthanol umkristallisiert. Man erhält 6.3 g feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 64°.

$C_{12}H_{13}N_2O_2PS$ (280.3) Ber. P 11.05 N 9.99 S 11.44 Gef. P 11.00 N 10.34 S 11.56
P : N : S = 1 : 2.08 : 1.02

2. *Natrium-hydrazidothiophosphat*: 4 g *Hydrazido-TPS-diphenylester* werden mit 3 g NaOH-Plätzchen und 20 ccm Wasser 6 Min. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf -15° ab und versetzt mit 120 ccm -15° kaltem Äthanol. Das ölig abgeschiedene Salz kristallisiert beim Reiben oder nach Zusatz von Impfkristallen. Man saugt das Salz ab, wäscht es mit 10 ccm Äthanol und löst es zur Reinigung in 10 ccm Wasser, dem eine Spatelspitze Tierkohle zugefügt wird. Nach gutem Umrühren filtriert man durch ein kleines Filter, das man mit 2 ccm Wasser wäscht, und fällt das Filtrat wie zuvor mit 120 ccm kaltem Äthanol. Man saugt ab und wäscht dreimal mit je 30 ccm Äthanol. Ausb. 1.5 g (60% d. Th.). Das Salz wird 2 Tage über $CaCl_2$ i. Vak., dann 6 Tage bei 60° über P_4O_{10} i. Hochvak. getrocknet.

$Na_2PO_2S(N_2H_3)$ (172.1) Ber. P 17.97 N 16.29 S 18.64 Na 26.74
Gef. P 17.80 N 16.72 S 18.66 Na 26.80
P : N : S : Na = 1 : 2.08 : 1.01 : 2.03

B.

1. *Dihyrazido-TPS-phenylester*: Unter guter Kühlung mit Eis/NaCl-Mischung läßt man 42 g *Dichloro-TPS-phenylester*¹⁾ sehr langsam zu 70 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* im Verlauf von 2 Stdn. zutropfen. Die Mischung, die einen leichten PH_3 -Geruch zeigt, gießt man in 200 ccm Eiswasser. Den hierbei ausfallenden Ester saugt man ab und wäscht ihn mit 300 ccm

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

5) Chem. Ber. 93, 1137 [1960].

Wasser. Nach dem Trocknen wird er aus 70 ccm Äthanol umkristallisiert. Man erhält 24 g Ester vom Schmp. 96° (55% d. Th.).

2. *Natrium-dihydrazidothiophosphat*: 10 g des zuvor beschriebenen Esters werden mit 5 g NaOH-Plätzchen und 20 ccm Wasser vermischt. Nach dem Lösen des NaOH erhitzt man vorsichtig, bis heftiges Aufsieden erfolgt. Nachdem man noch 1 Min. gekocht hat, kühlt man sofort in Eis/NaCl-Mischung ab und versetzt mit 70 ccm -15° kaltem Äthanol in zwei Anteilen. Das kristallin abgeschiedene Salz wird abgesaugt und mit 20 ccm Äthanol gewaschen. Ausb. 8 g. Man löst das Salz unter Zusatz von Tierkohle in 15 ccm kaltem Wasser und filtriert durch ein kleines Filter, das man mit 2 ccm Wasser wäscht. Dann fällt man mit Äthanol wie oben. Ausb. 5.5 g (73% d. Th.). Nach 2tägigem Trocknen über CaCl₂ i. Vak. und anschließendem 6tägigem Trocknen über P₄O₁₀ i. Hochvak. bei 60° ist das Salz wasserfrei.

NaPOS(N₂H₃)₂ (164.1) Ber. P 18.88 N 34.14 S 19.53 Na 14.01
 Gef. P 18.83 N 35.36 S 19.48 Na 14.12
 P : N : S : Na = 1 : 4.15 : 1.00 : 1.01

3. *Kalium-dihydrazidothiophosphat* wird wie das zuvor beschriebene Na-Salz durch Verseifen von 10 g Ester mit 6.5 g KOH-Plätzchen und 20 ccm Wasser erhalten. Das bei der Ausfällung mit Äthanol zuerst ölig fallende Salz kristallisiert langsamer als das Na-Salz. Es ist ratsam, nach der Ausfällung die wäßrig-alkoholische Phase abzuhebern und frisches Äthanol zuzugeben. Für die Umfällung sollten Impfkristalle verfügbar sein. Ausbeute 3.2 g (39% d. Th.).

KPOS(N₂H₃)₂ (180.2) Ber. P 17.19 N 31.09 S 17.79 K 21.69
 Gef. P 17.15 N 32.14 S 17.82 K 21.71
 P : N : S : K = 1 : 4.15 : 1.01 : 1.00

Acetonhydrazone*)

a) *des Hydrazido-TPS-diphenylesters*: Der Ester wird mit Aceton 1 Min. lang gekocht. Dann dampft man das Aceton i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Beim Kühlen auf 0° und Reiben wird das anfangs klebrige Produkt in etwa 15 Min. kristallin. Man saugt es ab, wäscht es mit 100 ccm Wasser und kristallisiert es aus wenig Äthanol um. Schmp. 79°. Ausb. 60–70% d. Th.

C₁₅H₁₇N₂O₂PS (320.3) Ber. P 9.67 N 8.75 S 10.01 Gef. P 9.53 N 8.83 S 10.08
 P : N : S = 1 : 2.05 : 1.02

b) *des Dihydrazido-TPS-phenylesters*: Darstellung analog dem zuvor beschriebenen Hydrazon. Schmp. 121°. Ausb. 60–70% d. Th.

C₁₂H₁₉N₄OPS (298.3) Ber. P 10.39 N 18.78 S 10.74 Gef. P 10.27 N 18.84 S 10.83
 P : N : S = 1 : 4.06 : 1.02

Anhang

Natrium-amidothiophosphat: 5 g *Amido-TPS-diphenylester*³⁾ werden mit 7 g NaOH-Plätzchen und 20 ccm Wasser 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt die Mischung in Eis/NaCl-Mischung ab und fällt mit 100 ccm -15° kaltem Äthanol ein beim Reiben oder Impfen kristallin werdendes Öl aus. Das abgesaugte und mit 20 ccm Äthanol gewaschene Salz (4.5 g) löst man in 15 ccm Wasser, rührt die Lösung mit Tierkohle durch und filtriert sie durch ein kleines Filter, das man mit 2 ccm Wasser wäscht. Man fällt wieder mit 100 ccm kaltem

*) Nach einem Vorschlag des Beilstein-Institutes, Frankfurt a. M., können die Hydrazone etwas vereinfacht folgendermaßen benannt werden: a) Isopropylidenhydrazido-TPS-diphenylester und b) Bis-isopropylidenhydrazido-TPS-phenylester.

Äthanol aus und erhält etwa 1.6 g wasserhaltiges Salz, das man je 2 Tage über CaCl_2 und über P_4O_{10} i. Vak. bei 60° trocknet.

$\text{Na}_2\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)$ (157.1) Ber. P 19.73 N 8.92 S 20.42 Na 29.28

Gef. P 19.21 N 8.52 S 20.20 Na 30.10

P : N : S : Na = 1 : 0.98 : 1.02 : 2.11

Bemerkungen zu den Analysen: Zur Bestimmung des N_2H_4 in Hydrazidothiophosphaten wird die Probe mit 20 ccm Wasser und 5 ccm 5-proz. Salzsäure etwa 90 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach je 30 Min. wieder je 5 ccm Salzsäure zugesetzt werden. Nach dem Ansäuern mit 10 ccm konz. Salzsäure wird N_2H_4 bromatometrisch titriert. In organischen Derivaten wird N nach DUMAS bestimmt (Mikroanalysen von Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach). — Zur Bestimmung von S werden organische Derivate nach B. WURZSCHMITT und H. ZIMMERMANN⁶⁾ aufgeschlossen. Hydrazidothiophosphate werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 2 g KBr und 15 ccm konz. Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Oxydation des S zu Sulfat wird zur Trockne eingedampft und dann noch zweimal mit je 20 ccm konz. Salzsäure abgeraucht. Dann wird BaSO_4 wie üblich gefällt. — Alkalimetalle werden nach der Abtrennung mittels Kationenaustausches an Lewatit S 100 in H-Form als Sulfate bestimmt. — Die Papierchromatographie erfolgt aufsteigend auf Papier Schleicher & Schüll Nr. 2040a (ausgewaschen) mit dem Laufmittel von G. BIBERACHER⁷⁾. Gefundene R_f -Werte: $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{S}(\text{N}_2\text{H}_3)$ 0.43, $\text{NaPOS}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 0.93, $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)$ 0.48, $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2$ 0.66 (zum Vergleich).

⁶⁾ Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 [1950]. ⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 285, 74 [1956].