

Der stufenweise Reaktionsablauf konnte nachgewiesen werden durch Isolierung des Diamidotetrachlorotriphosphornitrils, $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2]_2$, wenn gleich nach Zusatz der äther. Lösung des trimeren Chlorids das Lösungsmittel abgedampft und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet wird. Bei der zweiten Herstellungsmethode ist es deshalb zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung vorteilhaft, das Reaktionsgemisch für längere Zeit sich selbst zu überlassen.

In beiden Fällen erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels ein Gemisch von Ammoniumchlorid und dem entsprechenden Amid. Die Trennung erfolgt entweder durch Extraktion des Ammoniumchlorids mit flüssigem Ammoniak (in welchem die gewünschten Amide unlöslich sind) oder durch Anwendung der KLEMENTschen⁵⁾ Methode, die auf der Reaktion des Ammoniumchlorids mit Diäthylamin beruht. Im letzteren Fall wird das Reaktionsprodukt mit einer Chloroformlösung von Diäthylamin erwärmt. Es bildet sich hierbei das in diesem Lösungsmittel lösliche Diäthylamin-hydrochlorid, wodurch eine Trennung ermöglicht wird. Parallelversuche mit anderen Aminen, wie z. B. Morpholin oder Triäthylamin, zeigten gegenüber Diäthylamin keine besonderen Vorteile. Die Phosphornitrilamide sind in Wasser leicht löslich und können durch sofortigen Zusatz von Äthanol zu der kalt konzentrierten Lösung gefällt und auf diese Weise analysenrein erhalten werden.

Parallelversuche nach MOUREU und ROCQUET²⁾ zur Herstellung der Phosphornitrilamide durch Umsetzung des Phosphorpentachlorids mit flüssigem Ammoniak haben ebenfalls gezeigt, daß das auf diese Weise hergestellte Phosphornitrilamid hauptsächlich das trimere Produkt enthält. Die Charakterisierung und der Nachweis beider Amide ist papierchromatographisch leicht möglich.

Die Phosphornitrilamide sind auch in Eisessig leicht löslich, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich. Durch Kühlen einer mit Äther versetzten Eisessiglösung kann man feste Addukte der ungefähren Zusammensetzung $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HOAc}]_n$ ($n = 3, 4$) erhalten. Jedoch sind diese Substanzen schon bei Raumtemperatur recht unbeständig, da sie nicht nur teilweise die angelagerte Essigsäure schnell im Vakuum verlieren, sondern auch gleichzeitig weitgehende Zersetzung erleiden.

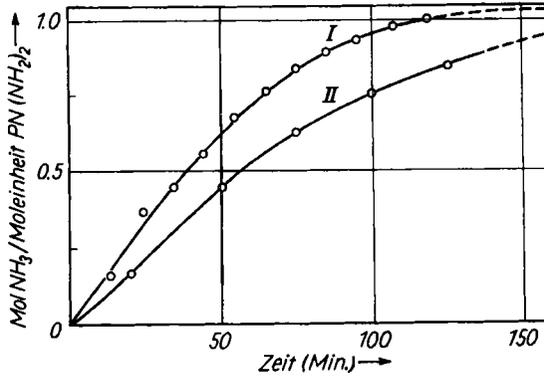
Wie schon von KLEMENT⁶⁾ gezeigt wurde, ist bei den Phosphordiamidaten die Reaktionsfähigkeit zweier Amidogruppen am selben Phosphoratom verschieden. So haben Versuche über Hydrolysegeschwindigkeit in alkalischer wäßriger Lösung gezeigt, daß sich drei bzw. vier Moll. Ammoniak pro Mol. Amid relativ schnell abspalten (s. Abbild. 1).

Weitere Ammoniakabspaltung findet nur in sehr geringem Maße statt. Doch konnten wir die zu erwartenden intermediären Produkte, die Natriumsalze der entsprechenden Amidophosphornitrilsäuren, $[\text{PN}(\text{OH})(\text{NH}_2)]_n$ ($n = 3, 4$), nicht isolieren, obwohl halbquantitative Versuche die Existenz solcher Verbindungen wahrscheinlich machen. Durch Zusatz von Äthanol zu solchen Lösungen konnten nur Öle abgeschieden werden, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

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

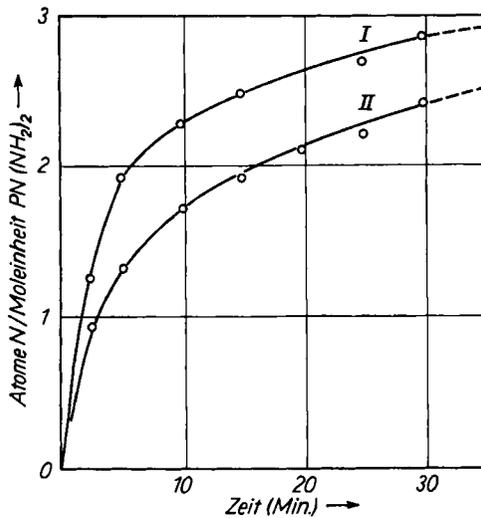
⁶⁾ R. KLEMENT und L. BENEK, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 12 [1956]; R. KLEMENT, G. BIBERACHER und V. HILLE, ebenda **289**, 80 [1957].

Versuche, Amidostickstoff als Stickstoff zu bestimmen und dabei durch Anwendung der VAN SLYKESchen Methode⁷⁾ vom Ringstickstoff zu differenzieren, zeigten, daß



Abbild. 1. Alkalische Hydrolyse von $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_3$ (I) und von $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_4$ (II)

annähernd nur zwei Stickstoffatome pro Atom Phosphor schnell reagieren, daß jedoch die weitere Reaktion, vermutlich die Hydrolyse in saurer Lösung, viel langsamer vor sich geht (s. Abbild. 2).



Abbild. 2. Reaktion der Phosphornitrilamide I und II mit salpetriger Säure

In wäßriger Lösung könnte man annehmen, daß die Phosphornitrilsäuren (Metaphosphinsäuren) sich als intermediäre Produkte bilden.



⁷⁾ C. A. MORROW, „Biochemical Laboratory Methods“, S. 151, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1927.

Interessant ist die Reaktion der Phosphornitrilamide mit Formaldehyd. Solche Kondensationsreaktionen sind immer mit polyfunktionellen Amiden organischen oder anorganischen Charakters zu erwarten. Zusatz einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd zu einer wäßrigen Lösung des betreffenden Amids führt zu einer schwach exothermen Reaktion. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein wasserklares Harz zurück, das in Wasser kaum löslich ist. Die Analysenwerte deuten auf die Bildung von Methylolverbindungen hin, d. h. auf Substanzen der Zusammensetzung $[\text{PN}_3(\text{CH}_2\text{OH})_6]_n$ ($n = 3, 4$). Zwar hatten wir die Hoffnung, auf diese Weise ein bei höheren Temperaturen stabiles anorganisch-organisches Polymeres zu erhalten; doch erleiden solche Produkte schon bei Temperaturen oberhalb von 150° weitgehende Zersetzung.

Durch thermogravimetrische Analyse der Phosphornitrilamide wurde dann gezeigt, daß die Desaminierungsreaktion keine Anhaltspunkte zeigt, die man als die Bildung von Intermediärprodukten wie z. B. $[\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_5] - \text{NH} - [\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_5]$ deuten könnte. Bei schnellem Anheizen (10° pro Minute) beobachtet man schnell stattfindende Gewichtsverluste, für das trimere Amid beginnend bei 280° , unter den selben Bedingungen für das tetramere Derivat erst bei einer etwas höheren Temperatur. Bei langsamer Anheizgeschwindigkeit beginnt die Ammoniakabspaltung dagegen schon bei 125° , doch muß die Temperatur langsam immer weiter erhöht werden, bis eine Ammoniakabspaltung entsprechend der Phosphambildung stattgefunden hat.

Für die resultierenden Phosphate ließ sich mittels Infrarotuntersuchung nicht der erhoffte Nachweis möglicher struktureller Unterschiede erbringen, wie auch aus den kürzlich veröffentlichten Arbeiten STEGERS⁸⁾ zu ersehen ist.

Die Phosphate erwiesen sich als röntgenamorph. Wir schließen uns völlig den auf infrarotspektroskopischen Untersuchungen basierenden Vermutungen von STEGER an, wonach die durch die verschiedensten Methoden hergestellten Phosphate keine regelmäßige räumliche Anordnung zeigen.

Wir danken den MITGLIEDERN DER FORSCHUNGSABTEILUNG DER VICTOR CHEMICAL COMPANY, Chicago Heights, Illinois, für ihre Mithilfe bei der Entwicklung eines reproduzierbaren Analysenverfahrens sowie auch Herrn Dr. S. GORDON vom Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, der die vakuumthermogravimetrischen Studien durchgeführt hat, und Herrn D. F. HARNISH für seine ausgezeichnete Mitarbeit. Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch ein Stipendium der NATIONAL SCIENCE FOUNDATION, Washington, ermöglicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Hexaamidotriphosphornitril, $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_3$ (I)

a) *Durch Ammonolyse unter Druck*: 30 g (0.086 Mol) $[\text{PNCl}_2]_3$ wurden mit 250 ccm flüss. NH_3 in einer Druckflasche 48 Std. bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir 48.2 g eines Reaktionsproduktes, dessen Gewicht zeigte, daß vollständige Ammonolyse eingetreten war.

Zur Entfernung des NH_4Cl wurden 2 Methoden angewandt. Im ersten Fall wurden 22 g des Reaktionsgemisches unter Gebrauch des von M. BECKE-GOEHRING und H. NIEDENZU⁹⁾ beschriebenen Apparates mit fünf 70-ccm-Portionen von flüss. NH_3 extrahiert. Man erhielt 9.2 g eines chloridfreien Produktes, was 98% d. Th. an I entspricht.

⁸⁾ E. STEGER, Chem. Ber. 94, 266 [1961].

⁹⁾ Chem. Ber. 90, 2072 [1957].

Im zweiten Verfahren wurden 12 g des Reaktionsgemisches in einer Suspension von 250 ccm Chloroform und 40 ccm Diäthylamin unter Rückfluß erwärmt, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte (2–3 Stdn.). Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Chloroform und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausb. 4.9 g (96% d. Th.).

b) *Durch Ammonolyse bei tieferer Temperatur*: Eine Lösung von 7 g (0.02 Mol) der *Chlorverbindung* in 50 ccm Äther ließ man während 30 Min. zu 150 ccm flüss. NH_3 tropfen. Das Reaktionsgefäß war mit einem Rührer versehen und auf -40° gekühlt. Nach Zusatz der äther. Lösung wurde weitere 4 Stdn. gerührt. Danach ließ man das Reaktionsgemisch über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen, unter gleichzeitiger Verdampfung des Ammoniaks. Aus dem Reaktionsgemisch extrahierte man mit flüssigem Ammoniak 75% I. Parallelversuche zeigten, daß diese längere Reaktionszeit nötig ist, da kleinere Quantitäten eines intermediären Produkts, $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2^{3)}$, im Reaktionsgemisch nachzuweisen waren, wenn das Produkt gleich nach Zusatz der äther. Lösung aufgearbeitet wurde.

Die Ausbeute ist bei dieser Methode jedoch nicht quantitativ, wie die mit flüss. NH_3 neben NH_4Cl extrahierten Phosphorverbindungen zeigten. Wir nehmen an, daß solche ammoniaklöslichen Verbindungen sich bilden können, wenn die benutzten Lösungsmittel nicht ganz wasserfrei sind.

2. *Octaamidotetraphosphornitril*, $[PN(NH_2)_2]_4$ (II): Dieselben Methoden wurden auch für die Herstellung von II angewandt. Z. B. erhielten wir durch Umsetzung von 20 g $[PNCl_2]_4$ mit 200 ccm flüss. NH_3 unter Anwendung des Druckverfahrens 12.7 g II. 10 g $[PNCl_2]_4$ (0.029 Mol) in 150 ccm Äther gaben mit 200 ccm flüss. NH_3 6.5 g (98%) II.

3. *Analysenverfahren*: Beide Phosphornitrilamide können analysenrein erhalten werden, indem man sie aus kalt konzentrierter wäbr. Lösung durch Zusatz von 1 1/2 Vol. Äthanol fällt. Die entsprechenden Niederschläge wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. bei 50° getrocknet. Die N-Werte waren nach der Mikro-Dumas-Methode immer zu niedrig, wahrscheinlich wegen der Bildung von hochtemperaturstabilen Phosphor-Stickstoffverbindungen während des Verbrennungsprozesses. Dagegen ergab die Kjeldahl-Methode gute Werte nach Hydrolyse der Analysenproben mit 50-proz. Schwefelsäure. Phosphor wurde nach Hydrolyse der Proben zu Orthophosphat (mit Salpetersäure) volumetrisch durch Titration des Phosphormolybdat bestimmt.

$(PN_3H_4)_n$	Ber.	P 40.26	N 54.54	H 5.20
Gef. für I		P 40.5	N 54.7	H 5.4
Gef. für II		P 40.2	N 54.1	H 5.3

4. *Eigenschaften*: Die Phosphornitrilamide sind nur in Wasser und Essigsäure löslich. In Wasser bei 25° beträgt die Löslichkeit pro 100 g Wasser für I 8.5 g und für II 2.04 g. Wäbr. Lösungen der Phosphornitrilamide zeigen alkalische Reaktionen und sind nur kurze Zeit stabil. In solchen Lösungen ist nach wenigen Stunden Orthophosphat nachweisbar.

Die IR-Spektren in Nujolgemischen zeigen die folgenden Absorptionen in cm^{-1} :

I: 780 (m), 925 (m), 1060 (s), 1170 (st), 1575 (st), 1875 (s), 2850 (s), 3180, 3300 (st).

II: 690 (s), 815 (s), 915 (m), 1240 (st), 1565 (st), 3240, 3360 (st).

Die Absorptionen bei 1170/cm (für I) und 1240/cm (für II) deuten auf das Vorhandensein der sechs- und achtgliedrigen PN-Ringsysteme hin¹⁰⁾. Die Absorptionen im Bereich von 1570/cm und 3200/cm sind als N–H-Deformationen und -Schwingungen zu deuten¹¹⁾.

¹⁰⁾ L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. 76, 3403 [1954].

¹¹⁾ J. V. PUSTINGER JR., W. T. CAVE und M. L. NIELSEN, Spectrochim. Acta [London] 11, 909 [1959].

5. *Chemisches Verhalten*: Durch Zusatz von 100 ccm Äther zu einer Lösung von 500 mg I in 20 ccm Eisessig und nachherige Kühlung auf -30° erhält man 750 mg einer farblosen krist. Substanz, die äußerst hygroskopisch ist, einen hohen Eisessig-Dampfdruck hat und sich in Wasser leicht zu einer sauren Lösung löst. Die Analysenwerte deuten auf ein Solvat der Formel $I \cdot 3 \text{HOAc}$. Auf gleiche Weise erhält man aus einer Eisessiglösung von II ein Solvat $II \cdot 4 \text{HOAc}$, das bei Raumtemperatur etwas stabiler zu sein scheint; doch findet beim Erhitzen beider Solvate auf 100° weitgehende Zersetzung statt.

$[\text{PN}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]_n$	Ber.	P 22.63	N 30.66	C 17.52	H 5.84
	Gef. für I · 3 HOAc	P 26.4	N 31.5	C 15.6	H 6.1
	Gef. für II · 4 HOAc	P 20.2	N 30.5	C 15.7	H 6.0

Die Resultate der Hydrolyse von I bzw. II in alkalischer Lösung (Abbild. 1) zeigen, daß 3 bzw. 4 Moll. Ammoniak pro Mol. I bzw. II relativ schnell abgegeben werden. Den dargestellten Resultaten liegen folgende Ansätze zugrunde: 1.089 g I in 70 ccm Wasser, enthaltend 1.4 g NaOH; 0.7 g II in 70 ccm Wasser, enthaltend 1.4 g NaOH.

6. *Die Phosphame*: Die Herstellung der Phosphame gelingt, indem man die entsprechenden Phosphornitrilamide bei höherer Temperatur längere Zeit i. Vak. erhitzt. So verlieren z. B. 988 mg (4.47 mMol) I bei 24stdg. Erhitzen i. Vak. auf 300° 205 mg (12.06 mMol) Ammoniak (ber. 218 mg (12.84 mMol)). In gleicher Weise kann man durch Erhitzen von 855 mg (2.78 mMol) II unter Abspaltung von 190 mg (11.18 mMol) Ammoniak das entsprechende Phospham herstellen. Die Produkte sind amorph und in Wasser und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse wurden Proben mit einem Gemisch Salpetersäure und Perchlorsäure 6 Stdn. erhitzt.

$(\text{PN}_2\text{H})_x$	Ber.	P 51.67	N 46.67
Gef. für I		P 51.1	N 47.5
Gef. für II		P 51.1	N 45.3

7. *Reaktion von Phosphorpentachlorid mit fl. Ammoniak*: Eine Lösung von 11.2 g (0.054 Mol) PCl_5 in 150 ccm Chloroform wurde tropfenweise zu 150 ccm fl. Ammoniak zugesetzt. Das Reaktionsgefäß war auf -50° gekühlt und war mit einem starken Rührer und Verschuß versehen, um soweit als möglich Feuchtigkeitszutritt zu vermeiden. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 Stde. stark gerührt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die so erhaltene Chloroformsuspension wurde filtriert, das Filtrat mit zehn 70-ccm-Portionen flüssigem Ammoniak extrahiert. Dabei wurden als Rückstand 1.5 g eines chlorfreien Produkts erhalten, was einer 37-proz. Ausb. an *Phosphornitrilamid* entspricht.

PN_3H_4	Ber.	P 40.26	N 54.54	Gef.	P 40.1	N 55.0
-------------------------	------	---------	---------	------	--------	--------

Die Identität dieser Substanz mit trimerem Phosphornitrilamid wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Auch papierchromatographisch (Aceton/Wasser/konz. wäßr. Ammoniak (9 : 10 : 5)) konnte gezeigt werden, daß nach Ammonolyse des Phosphorpentachlorids der in flüssigem Ammoniak unlösliche Anteil hauptsächlich aus trimerem Phosphornitrilamid besteht. Hierzu wurden Parallelversuche mit reinem I und II, mit Gemischen aus I und II sowie dem durch Ammonolyse von PCl_5 erhaltenen Produkt ausgeführt. Auf dem Chromatogramm wurden anschließend die Phosphorverbindungen mit Chloressigsäure zu Orthophosphat hydrolysiert, mit einer Ammoniummolybdatlösung besprüht und durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid als blaue Flecken sichtbar gemacht. (R_F -Werte: $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_3$ 0.47, $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_4$ 0.38).