

Hans Falius

Darstellung eines Fluoroamidophosphats

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 10. Oktober 1967)

Als erstes Salz der Fluoroamidophosphorsäure wurde das Kaliumsalz durch Substitution einer Amidogruppe in der Diamidophosphorsäure mittels Fluorid-Ionen dargestellt.

Die leichte Substituierbarkeit der Amidogruppen in den beiden Amidothiophosphorsäuren durch Fluorid-Ionen gestattete die Darstellung von Fluoro-Derivaten¹⁾. In den Amidophosphorsäuren sollten die Amidogruppen die gleiche Eigenschaft besitzen. Versuche zeigten, daß in saurer Lösung die Amidogruppen tatsächlich glatt durch Fluorid-Ionen substituiert werden. Die so gebildeten Fluorophosphorsäuren sind jedoch auf anderem Wege einfacher erhältlich.

Es erschien aber möglich, in der Diamidophosphorsäure nur eine Amidogruppe durch Fluor zu ersetzen. Dafür kam, wie bei der Diamidothiophosphorsäure, nur die Reaktion in neutraler Lösung in Frage. Die Amidogruppen sind dann weniger stark protoniert, es wird nur eine von ihnen abgespalten (vgl. l. c.¹⁾).

Die Darstellung des Kalium-fluoroamidophosphats (**1**) verlief nach folgender Bruttogleichung:



Die entstandene Lösung reagierte schwach alkalisch.

Die Reaktionspartner wurden zwar in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt, doch verlief die Umsetzung nie völlig nach der angegebenen Gleichung. Dies ist auch der Grund, weshalb das Ammoniumsalz weitaus schwieriger zu bereiten war. Zur Trennung des entstandenen Phosphatgemisches wurde die Lösung zunächst eingedampft. Das nicht umgesetzte Ammoniumfluorid verlor dabei Ammoniak und bildete Ammoniumhydrogenfluorid, durch das z. T. auch die zweite Amidogruppe substituiert wurde. Das Resultat war eine starke Verunreinigung mit Difluorophosphat. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniumdiamidophosphat ließ sich diese Nebenreaktion weitgehend unterbinden.

Eigenschaften des Kalium-fluoroamidophosphats

In neutraler wäßr. Lösung zeigt das Anion auch nach kurzzeitigem Erhitzen keine Veränderung. In saurer Lösung tritt schon bei Raumtemperatur langsam Hydrolyse zu Fluoro- und Orthophosphat ein. In der Hitze verläuft sie rasch und führt schließlich zu Orthophosphat, das auch beim Erhitzen in alkalischer Lösung gebildet wird.

¹⁾ H. Falius, Chem. Ber. 100, 1179 (1967).

Das Anion läßt sich aus der Lösung mit keinem Metall-Kation fällen; auch mit Nitron entsteht kein Niederschlag.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (wäßr. Lösung) tritt erwartungsgemäß ein 1 : 1-Dublett auf mit $J = 904$ Hz und $\delta = -18.4 \pm 0.5$ ppm (bez. auf 85proz. wäßr. Orthophosphorsäure).

Die IR-Spektren des Kaliumsalzes wurden von Verreibungen in Nujol bzw. Tripin im Bereich von 70–3600/cm (Beckman IR 11/IR 12) aufgenommen. In der Tabelle sind die Wellenzahlen der IR-Banden und die Zuordnungen aufgeführt. Eine noch zu erwartende Bande konnte nicht gefunden werden.

IR-Banden des Kalium-fluoroamidophosphats und Zuordnung

169 m	δFPN	923 st	νPF
351 m	} $\delta\text{OPF, OPN}$	1137 sst	$\nu_s\text{PO}$
367 m		1308 sst	$\nu_{\text{as}}\text{PO}$
525 sst	$\delta_s\text{PO}_2$	1603 m	δNH_2
742	} sst $\nu\text{P}\cdots\text{NH}_2$	3285 st	$\nu_s\text{NH}_2$
754		3384 sst	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sage ich meinen Dank für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. E. Fluck für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

Beschreibung der Versuche

1. *Diamidophosphorsäure* wurde auf dem üblichen Wege dargestellt²⁾.

In Analogie zur Darstellung von Ammonium-diamidothiophosphat³⁾ wurde versucht, Ammonium-diamidophosphat durch Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid mit wäßr. Ammoniak zu erhalten. Das Salz konnte zwar isoliert werden, doch war die Ausbeute sehr gering, weil die Löslichkeit beträchtlich und dadurch die Trennung vom Ammoniumchlorid kaum möglich ist.

2. *Kalium-fluoroamidophosphat (1)*: 2.0 g (21 mMol) $\text{H}[\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2]$ wurden zusammen mit 1.2 g *Kaliumfluorid* in möglichst wenig Wasser gelöst. Um die Bildung von Difluorophosphat weitgehend zu unterbinden, wurde eine Lösung von 0.1 g $\text{H}[\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2]$ in wenig Wasser zugegeben, die vorher mit einigen Tropfen verd. Kalilauge neutralisiert worden war. Sodann wurde 3 Stdn. bei 50° gehalten und anschließend bei 30° i. Wasserstrahlvak. völlig eingedampft. Nach dem Zerstoßen der abgeschiedenen Kristallkrusten wurden diese mit 50 ccm Methanol intensiv ausgezogen. Der Löserückstand bestand vorwiegend aus Diamidophosphat und Orthophosphat. Die methanolische Lösung wurde i. Vak. unter den oben angeführten Bedingungen eingedampft, der Eindampfrückstand erneut mit 30 ccm Methanol behandelt und die entstehende Lösung dann wieder eingedampft. Dreimalige Wiederholung dieser Prozedur (mit je 30 ccm Methanol) ergab schließlich ein Salz, das nur noch Spuren Difluorophosphat enthielt. Diese geringe Verunreinigung war durch Verreiben des Salzes mit 20 ccm Äthanol

²⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorgan. Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

³⁾ H. Falius, Chem. Ber. 98, 3270 (1965).

leicht herauszulösen. Letzte Reste Feuchtigkeit (1–2%) ließen sich i. Vak. über P_4O_{10} beseitigen. Ausb. 0.6 g (21%) **1** als weißes Pulver, leichtlöslich in Wasser und Methanol, wenig löslich in Äthanol. d_{20}^4 2.15.

$K[PO_2F(NH_2)]$ (137.1) Ber. K 28.52 F 13.86 P 22.59 NH_2 11.69
 Gef. K 28.4 F 14.1 P 22.7 NH_2 11.5
 Mol.-Gew. 129 (kryoskop. in Wasser, 0.05 *n*,
 Annahme vollständiger Dissoziation)

Das *Ammoniumsalz* ließ sich auf gleichem Wege aus $H[PO_2(NH_2)_2]$ und NH_4F erhalten. Dabei mußte der Überschuß an Diamidophosphat-Ionen (als Ammoniumsalz) jedoch mit 50% wesentlich höher gewählt werden.

3. Analysenmethoden

a) *Kalium*: Durch Abtrennung des Anions mit Anionenaustauscher in OH-Form und acidimetrische Titration der gebildeten Kalilauge.

b) *Phosphor*: Durch Totalhydrolyse und Abrauchen mit Salpetersäure, Fällung in salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdat, sodann Bestimmung nach *Woy*.

c) *Fluor*: Durch Destillation als H_2SiF_6 mit SiO_2 und 85proz. Phosphorsäure nach *Seel*⁴⁾, Hydrolyse von H_2SiF_6 in Gegenwart von Ag_2O und Titration nach *Volhard*.

d) *Ammoniak*: Durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure, Destillation mit Natronlauge und acidimetrische Bestimmung.

4. Papierchromatographie

Die angewendete Methode und das ammoniakalische Fließmittel sind früher beschrieben worden³⁾. R_F -Wert für $[PO_2F(NH_2)]^-$: 0.65 (identisch mit Hypophosphit).

5. Debye-Scherrer-Aufnahmen

Cu-K α -Strahlung, Ni-gefiltert, Linienabstände in mm (= 2 ϑ in Grad).

17.0 m	26.0 m	34.2 s	44.0 ss	52.8 s	60.6 ss
19.0 m	27.6 m	35.8 s	45.4 m	55.0 ss	67.5 ss
20.8 st	28.9 m	37.2 m	47.9 m	56.8 ss	68.6 ss
22.5 m	30.3 st	38.3 ss	49.6 m	58.2 ss	70.8 ss
24.4 m	33.0 s	39.6 ss	51.8 s	59.2 m	72.0 m

⁴⁾ *F. Seel*, *Angew. Chem.* **76**, 532 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 424 (1964).