

ÜBER PHOSPHORSÄUREUREIDE

F. MARKALOUS^a, Z. JERMAN^a, J. BERÁNEK^a, M. ČERNÍK^b und J. TOUŽÍN^b

^a Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Ústí n.L. und

^b Institut für anorganische Chemie, Purkyně-Universität, Brno

Eingegangen am 19. Januar 1971*

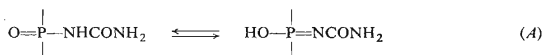
Durch Reaktion von Harnstoff mit Phosphoroxidchlorid in polaren Lösungsmitteln wurden Ureidophosphorsäuredichlorid und Diureidophosphorsäurechlorid bereitet. Die Umsetzung dieser Ureide mit einigen monofunktionellen Alkoholen führte zu den betreffenden Mono- und Diureidophosphorsäure-estern. Durch Reaktion von Ureidophosphorsäuredichlorid mit Ammoniak in Chloroform wurde Diamidophosphorsäureureid und durch Reaktion von Ureidophosphorsäure-dimethylester mit Ammoniak das Ammoniumsalz der Methoxoureidophosphorsäure bereitet. Aus den Ergebnissen der pH-Messung der Ureidlösungen und dem Einfluß des pH auf die Löslichkeit der Ureide und auch aus der IR-spektroskopischen Untersuchung der wäßrigen Ureidlösungen folgt, daß Ureidophosphorsäure-dimethylester und Phosphoroxotriureid schwache Säuren sind, bei deren Neutralisation ein Anstieg der P—N-Bindungsordnung eintritt. Die P—N-Bindungen der Ureide widerstehen der Hydrolyse und Umsetzung mit salpetriger Säure stärker als die P—N-Bindungen der Phosphorsäureamide und eignen sich deshalb zum Studium der Aufnahme von kovalent gebundenem Phosphor und Stickstoff durch Pflanzen.

In der Literatur¹ werden organische Derivate des Monoüreidophosphorsäuredichlorids, z.B. Dichlorphosphoryldiphenylharnstoff (C_6H_5)₂NCONHPOCl₂ und Dichlorphosphorylphenylharnstoff C_6H_5 NHCONHPOCl₂, beschrieben. Die Darstellung anderer Verbindungen beruht auf der Reaktion von Phosphorylisocyanaten mit Alkyl- und Arylaminen¹.

Die Zielsetzung unserer Arbeit bestand in der Darstellung einiger weiterer in der Literatur nicht beschriebener Mono- und Diureidophosphorsäurederivate sowie des Phosphoroxotriureids und in der Klärung einiger ihrer Eigenschaften unter nachstehendem Gesichtspunkt. Einige dieser Substanzen waren nämlich zur Untersuchung der Aufnahme von kovalent gebundenem Stickstoff und Phosphor durch Pflanzen bestimmt, weshalb die Ausführung von Messungen erforderlich war, aus denen sich Schlüsse ziehen lassen über die Resistenz der P—N-Bindungen in diesen Substanzen gegen Reaktionen, die in Böden auftreten können (Hydrolyse, Reaktion mit salpetriger Säure). Im Verlauf der Untersuchung wurde der Einfluß des pH auf die Wasserlöslichkeit der Ureide festgestellt. Zur Klärung dieses Einflusses wurden weitere Messungen, einschließlich infrarotspektroskopischer Messungen der kristallinen Substanzen und ihrer Lösungen vorgenommen. Auf Grund des Einflusses des pH auf die Löslichkeit setzten wir voraus, daß die Ureide Säureeigenschaften

* In ursprünglicher Version ging die Arbeit am 27. 12. 1968 bei der Redaktion ein.

besitzen; dieses Problem wurde pH-metrisch und konduktometrisch gelöst. Wichtig war die Frage der Basizität dieser Säuren; z.B. Phosphoroxotriureid wäre eine dreibasische Säure, wenn die Abspaltung des Protons vom phosphorgebundenen Stickstoffatom nicht durch Erhöhung der P—N-Bindungsordnung auf Kosten der P—O-Bindungsordnung begleitet und bedingt wäre. Dieses Problem und die mögliche Existenz der Tautomerie



wurde infrarotspektroskopisch gelöst.

EXPERIMENTELLER TEIL

Angewandte Stoffe und Methoden

Phosphoroxidchlorid wurde vor der Anwendung destilliert. Chemisch reiner Harnstoff hatte einen Stickstoffgehalt von 46,1%. Analysenreines Acetanhydrid (Lachema) war 97%ig. *Phosphoryltriisocyanat* wurde nach der Lit.² bereitet. In Druckflaschen geliefertes Schwefeldioxid (Chemické závody, Ostrava) wurde vor der Verflüssigung mit dem Molekularsieb Potasit 3 gereinigt. Der N-, H- und C-Gehalt der Proben wurde mittels der Elementaranalyse bestimmt. Die Phosphorbestimmung wurde nach der Methode von Lorenz vorgenommen.

Die Kristallstruktur der Stoffe (mit Ausnahme von Diureidophosphorsäurechlorid, das in flüssigem Zustand anfiel) wurde mittels der Röntgenstrahlenbeugungsmethode unter Anwendung des Geräts Müller Mikro 111 nachgewiesen.

Die GTA-Diagramme wurden mit dem Gerät Chevenard, Modell TBM 24 bei der Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min erhalten.

Messung des pH-Einflusses auf die Wasserlöslichkeit der Ureide. Bestimmt wurde die Löslichkeit bei 25°C in 0,01M-HCl, Wasser und Ammoniaklösungen (Lösung I: 1 Volumteil 25%iges wäßriges Ammoniak +100 Volumteile H₂O; Lösung II: 1 Volumteil wäßriges Ammoniak +10 Volumteile H₂O). Die pH-Messung erfolgte mit dem pH-Meter Azidimeter AK.

Die Titrationskurven wurden beim Ureidophosphorsäure-dimethylester und Phosphoroxotriureid bestimmt. Da Phosphoroxotriureid nicht wasserlöslich ist, wurde der feste Stoff zu 50 ml 0,01M-NaOH gefügt und die Lösung mit Wasser jeweils auf 100 ml aufgefüllt.

Die Hydrolysekinetik der Anidogruppen wurde an den in 0,5M-CH₃COOH gelösten Stoffen bei 25°C gemessen und der Hydrolyseverlauf durch vergleichende Kolorimetrie unter Anwendung von Neßlers Reagens bestimmt. Die Reaktionskinetik von Diamidophosphorsäureureid mit salpetriger Säure wurde nach Zit.³ gemessen.

Die IR-Spektren der Proben wurden mit dem Zeiss IR-Spektrophotometer, Modell UR 20, im Spektralgebiet 400—4000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren der festen Proben erfolgte in KBr-Küvetten in Nujolsuspension. Für Spektralbereiche, bei denen Nujol Eigenabsorption aufweist, wurde die Suspension in Kel-F herangezogen. Die Aufnahme der Spektren der gesättigten wäßrigen Lösungen bei verschiedenem pH, das durch Zusatz von KOH eingestellt wurde, erfolgte in einer auseinandernehmbaren AgCl-Küvette mit Distanzfolie aus Polyäthylen.

Aufgenommen wurden auch die IR-Spektren der deuterierten Präparate, die durch mehrmaliges Abdampfen der Lösungen der Proben in D_2O bereitet wurden. Die Lösungen wurden im Vakuum bei ca. $30^\circ C$ abgedampft. Der Deuterierungsverlauf wurde IR-spektrometrisch verfolgt. Wenn bereits mehr keine Änderung des Spektrums eintrat, ließ sich annehmen, daß das Gleichgewicht zwischen der D- und H-Form erreicht war, und die Deuterierung wurde beendet. Fünf- bis achtmalige Umkristallisation aus D_2O erwies sich fast immer als ausreichend. Erwartungsgemäß wurde lediglich stickstoffgebundener Wasserstoff durch Deuterium ersetzt, während die OCH_3 -Gruppen nicht deuteriert wurden. Deuteriertes Phosphoroxotriureid wurde nicht bereitet, da es in Wasser nicht löslich ist.

Bereitung der Ureide

Bei der direkten Reaktion von $POCl_3$ mit $CO(NH_2)_2$ entstehen nicht definierbare Produkte. Wir fanden, daß sich bei Ausführung der Reaktion von $POCl_3$ mit $CO(NH_2)_2$ im Milieu von flüssigem SO_2 oder Acetanhydrid Ureidophosphorsäuredichlorid bzw. Diureidophosphorsäurechlorid bereiten läßt. Die Bereitung von Phosphoroxotriureid ist nach diesem Verfahren bisher nicht gelungen, weshalb wir diese Verbindung nach einem anderen Verfahren darstellten.

Phosphoroxotriureid (Gleichung (B)). 2,85 g frisch bereitetes Phosphortriisocyanat wurden im Erlenmeyerkolben auf $-40^\circ C$ abgekühlt und sukzessiv mit 300 ml flüssigem Ammoniak versetzt. Die nach 1 Stunde gebildete weiße kristallinische Substanz wurde abfiltriert, mit flüssigem Ammoniak, Äthanol und Äther gewaschen, in 0,5M-NaOH gelöst und dann durch Neutralisation mit 0,5N- H_2SO_4 auf pH 8 wieder ausgeschieden. Die Fällung wurde abfiltriert und mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Ausbeute 3,5 g.



Ureidophosphorsäuredichlorid (Gleichung (C)). 60 g Harnstoff wurden mit 300 ml Acetanhydrid verrührt, dann 92 ml $POCl_3$ zugefügt und die Temperatur des Gemisches durch Kühlen auf 10 bis $15^\circ C$ gehalten. Nach 15 Minuten schied sich aus der Lösung das weiße kristallinische Ureid ab. Es wurde abfiltriert und mit Acetanhydrid und Äther gewaschen. Ausbeute 100 g (56%). Einen ähnlichen Verlauf, jedoch mit kleinerer Ausbeute (max. 20%), nahm die Reaktion in flüssigem SO_2 bei $-12^\circ C$. Bei Temperaturen über $85^\circ C$ erfolgt rasche Zersetzung des Ureidophosphorsäuredichlorids.

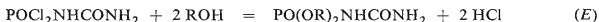


Diureidophosphorsäurechlorid. Voraussetzung für die Bildung dieser Verbindung ist der Reaktionsverlauf gemäß Gleichung (D), der bei nachstehender Verfahrensweise stattfand. 180 g Harnstoff wurden mit 500 ml Acetanhydrid vermischt und 46 ml $POCl_3$ zugefügt. Nach 20 Minuten trat spontane Erhitzung des Gemisches ein unter Bildung einer öligen Flüssigkeit, die vorwiegend Diureidophosphorsäurechlorid enthielt. Die Temperatur wurde in den Grenzen von 15 bis $20^\circ C$ gehalten. Nach 1 Stunde wurden die Schichten im Scheidetrichter getrennt und das in der öligen Flüssigkeit enthaltene Acetanhydrid mit Äther extrahiert; Ausbeute 30 g (30%). Die Reinheit dieses Produktes wurde nicht bestimmt, jedoch das Vorliegen von Diureidophosphorsäurechlorid durch Bildung von Diureidophosphorsäureestern bei Behandlung mit Alkoholen nachgewiesen. Diureidophosphorsäurechlorid nimmt mit der Zeit eine dicke Konsistenz an und geht in eine harzige Masse über.



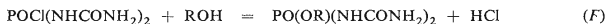
Ureidophosphorsäure-ester

Ureidophosphorsäuredichlorid reagiert mit monofunktionellen Alkoholen gemäß Gleichung (E). 30 bis 40 g Ureid wurden in 200 ml des betreffenden Alkohols gelöst, und nach 10–15 Minuten begann sich das Gemisch spontan zu erhitzen. Die Temperatur des Gemisches wurde durch Kühlen auf 40–45°C gehalten. Nach 30 Minuten setzte die Abscheidung des betreffenden Esters in Form von weißen nadelförmigen Kristallen ein. Das Gemisch ließ man noch 2–3 Stunden reagieren, wonach die Kristalle in einem S4-Tiegel abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Bei Anwesenheit von Chloriden wurden die Ester aus wäßriger Lösung umkristallisiert. In dieser Weise wurde der Ureidophosphorsäure-dimethyl-, -diäthyl-, -diisopropyl- und -dibutylester bereitet. Die Eigenschaften dieser Ester sind in Tabelle I aufgeführt.



Diureidophosphorsäure-ester

Diureidophosphorsäurechlorid reagiert mit Methanol und Äthanol nach Gleichung (F). 30 g Diureid wurden in 150–200 ml des betreffenden Alkohols unter Rühren gelöst. Nach 48 Stunden schieden sich aus der Lösung weiße Kristalle des betreffenden Esters ab, die abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden; Ausbeute 10–15%. Die Eigenschaften dieser Ester sind in Tabelle I aufgeführt.



Diamidophosphorsäureureid

Beim Eintragen von Ureidophosphorsäuredichlorid in flüssiges Ammoniak vollzieht sich selbst bei –70°C eine stürmische Reaktion unter Entwicklung von weißen Dämpfen. Das gebildete

TABELLE I

Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der Ureide

Verbindung	Berechnet, %				
	N	P	C	H	Cl
Ureidophosphorsäuredichlorid	15,80	17,50	6,80	1,69	40,01
Phosphoroxotriureid	37,50	13,82	16,07	4,03	—
Diureidophosphorsäure-methylester	28,60	15,80	18,40	4,58	—
Diureidophosphorsäure-äthylester	26,62	14,70	22,88	5,24	—
Ureidophosphorsäuredi-methylester	16,70	18,41	21,42	5,36	—
Ureidophosphorsäure-diäthylester	14,30	15,80	30,60	6,60	—
Ureidophosphorsäure-diisopropylester	12,50	13,82	37,50	7,60	—
Ureidophosphorsäure-dibutylester	11,20	12,30	42,80	8,34	—
Diamidophosphorsäureureid	40,60	22,50	8,69	5,07	—
Methoxyureidophosphorsäure-Ammoniumsalz	24,58	18,15	14,05	5,86	—

Produkt ist der Röntgenstrukturanalyse nach amorph und in Ammoniak und Wasser nicht ohne Rückstand löslich. Seine chemische Zusammensetzung entspricht nicht dem Reaktionsprodukt nach Gleichung (G). Die Reaktion gemäß Gleichung (G) verlief bei folgender Verfahrensweise: Zu 500 ml auf -50°C gekühltem Chloroform wurden 48 g Ureidophosphorsäuredichlorid zugefügt und unter Rühren während 6 Stunden über KOH und metallischem Natrium getrocknetes gasförmiges Ammoniak eingeleitet, wobei man die Temperatur auf -45 bis -55°C hielt. Dann wurde das Gemisch so lange ohne Kühlen belassen, bis das überschüssige Ammoniak abgedunstet war und sich die Temperatur mit der Raumtemperatur ausgeglichen hatte. Das gebildete Produktgemisch teigiger Konsistenz wurde nach Abtrennen des Chloroforms nach zwei Verfahren aufgearbeitet: a) Aus dem Gemisch wurde Ammoniumchlorid mit Methanol extrahiert; b) das Gemisch wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur zur Kristallisation abgedunstet, solange sich Ammoniumchlorid nicht abzuschneiden begann. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol und Äther gewaschen und getrocknet. Nach beiden Verfahren wurde die gleiche kristallinische Substanz erhalten, wie dies mittels chemischer und Röntgenstrahlenbeugungsanalyse festgestellt wurde. Bei der Extraktion mit Methanol betrug die Ausbeute 14,5 g (40%) und bei der fraktionierten Kristallisation aus 65 g Dichlorid 15 g (30%). Es wurde gefunden, daß die Reaktion nach Gleichung (G) auch in Äther und Pyridin verläuft:



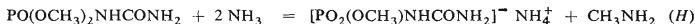
Ammoniumsalz der Methoxoureidophosphorsäure

10 g Ureidophosphorsäure-dimethylester wurden in 100 ml flüssigem Ammoniak gelöst und 10 Tage im Autoklaven bei Raumtemperatur belassen. Aus der Lösung schied sich eine kristallinische Substanz ab, und das Reaktionsgemisch hatte einen Geruch nach organischen Aminen. Das Produkt wurde in Wasser gelöst, und die aus der Lösung durch Zusatz von Methanol und

TABELLE I
(Fortsetzung)

Gefunden, %					Smp. unter Zers. $^{\circ}\text{C}$	Löslichkeit bei 25°C g/100 g H_2O
N	P	C	H	Cl		
15,90	17,20	6,85	1,87	39,50	—	hydrolysiert
36,70	13,40	15,98	4,54	—	197	0,03
28,33	15,80	18,40	4,79	—	—	1,66
26,07	14,71	23,05	5,44	—	—	0,51
16,38	18,35	21,21	5,33	—	143,5	7,37
14,22	16,00	29,43	6,60	—	136	1,82
12,84	14,30	37,50	7,71	—	151,5	2,47
10,98	12,80	41,82	8,34	—	132	0,09
39,58	22,0	8,83	5,31	—	168,5	} nicht bestimmt, löslich
24,05	18,30	14,40	6,20	—	—	

Äther ausgeschiedenen nadelförmigen Kristalle wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung dieser Substanz ergab, daß es sich um eine Ionenverbindung handelt. Die Reaktion verlief nach Gleichung (H).



Einfluß des pH auf die Löslichkeit

Phosphoroxotriureid ist in Wasser nicht löslich. Erhöhung des pH auf 10 bewirkt einen wesentlichen Anstieg der Löslichkeit dieser Verbindung, die sich bei Neutralisation mit Säure wieder aus der Lösung abscheidet. Die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit des Ureidophosphorsäure-dimethylesters, Diureidophosphorsäure-methylesters und Phosphoroxotriureids wurde bei 25°C bestimmt (Abb. 1). Die Bestimmung der NH_4^+ -Ionen in gesättigter Ureidophosphorsäure-dimethylester-Lösung ergab, daß Erhöhung des pH von 7 auf 8,9 durch Zusatz von NaOH einen Anstieg der NH_4^+ -Ionenkonzentration von 0,002 auf 0,005 mol/l hervorrief, was der Hydrolyse von 1% des gelösten Dimethylesters entspricht, weshalb der Anstieg der Löslichkeit durch Erhöhung des pH nicht durch Hydrolyse bewirkt wird.

Die Titrationskurve des Triureids und Ureidophosphorsäure-dimethylesters erwies, daß diese Ureide schwache einbasische Säuren sind, was auch konduktometrisch bestätigt wurde (pK des Triureids 7,1 und des Ureidophosphorsäure-dimethylesters 7,7).

Hydrolytische Reaktionen der Ureide

Wäßrige Ureidophosphorsäuredichlorid- und Diureidophosphorsäurechlorid-Lösungen hydrolysieren unter Bildung von HCl; die Untersuchung dieser Reaktionen ist noch nicht abgeschlossen. Bei den Estern ist in wäßriger Lösung die Bindung der Alkoxygruppen selbst bei Anwesenheit von Säuren oder Basen auch unter Sieden gegenüber der hydrolytischen Spaltung beständig. Bei den Estern sind in neutraler und saurer Lösung auch die Ureidogruppen beständig. In alkalischer Lösung spaltet sich die N—C-Bindung unter Bildung einer an Phosphor gebundenen Amidogruppe. Die Substitution einer Amidogruppe in Phosphoroxotriamid durch die Ureidogruppe hat eine Verringerung der hydrolytischen Abspaltgeschwindigkeit der Amidogruppen zur Folge. Die vergleichende Messung der Geschwindigkeit dieser Reaktion, die an 0,1 molarer Lösung von Phosphoroxotriamid und 0,15 molarer Lösung von Diamidophosphorsäureureid in 0,5 molarer CH_3COOH bei 25°C ausgeführt wurde, ergab für die Abspaltung der Amidogruppen die Halbwertszeit von 6 bzw. 47 Stunden.

Die Reaktion der Ureide mit salpetriger Säure wurde in einer anderen Arbeit³ ausgewertet. Die Messungen wurden jetzt durch die Reaktion von Diamidophosphorsäureureid ergänzt; unter gleichen Bedingungen betrug die Halbwertszeit der Reaktion der Amidogruppen mit salpetriger Säure bei 25°C beim Triamid 5 Minuten und beim Diamidophosphorsäureureid 270 Minuten. Dies steht im Einklang mit dem früheren Befund⁴, daß die Stickstoffphosphorverbindungen die gleiche Reaktivitätsreihenfolge mit salpetriger Säure aufweisen wie die Reihenfolge ihrer hydrolytischen Reaktivität (unter ähnlichen Bedingungen war aber die Reaktivität einer jeden P—N-Verbindung mit salpetriger Säure bisher immer größer als ihre hydrolytische Reaktivität).

Infrarot-Spektroskopie

Der Vergleich der IR-Spektren der Ureide in der ursprünglichen und in der deuterierten Form ermöglichte die Unterscheidung der Valenzschwingungen von den Deformationsschwingungen,

und im Hinblick auf die Spektren von $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ (Zit.⁵) und $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ (Zit.^{6,7}) gestattete dieser Vergleich eine derartige Zuordnung der beobachteten Absorptionen, daß alle Spektren ein konsistentes System bildeten. In erster Linie richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungen. Die Zuordnung der Wellenzahlen in den IR-Spektren der kristallinen Ureide und der deuterierten kristallinen Ureide sowie der wäßrigen Lösungen ist in Tabelle II aufgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den untersuchten Verbindungen liegt die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung innerhalb der Grenzen von $1170\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (im Fall von $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ liegt nach Zit.⁵ die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1200 cm^{-1}). Bei den deuterierten Verbindungen ist $\nu(\text{P}=\text{O})$ um $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ erhöht. Dieser Einfluß der Deuterierung ist bei Tetrametaphosphorsäure beschrieben worden⁸ und wird durch die Bildung von schwäche-

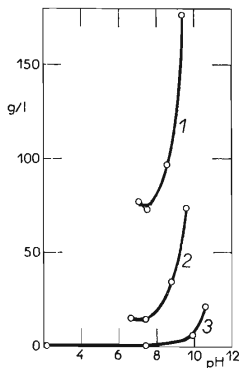


ABB. 1

pH-Abhängigkeit der Löslichkeit der Phosphorsäureureide in Wasser bei 25°C

1 Ureidophosphorsäure-dimethylester, 2 Diureidophosphorsäure-methylester, 3 Phosphoxytriureid.

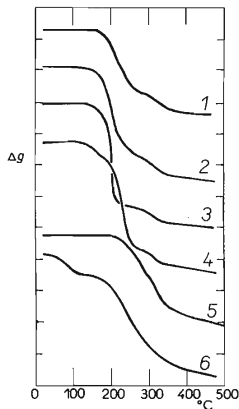


ABB. 2

GTA-Kurven der Ureide

1 Ureidophosphorsäure-dimethylester, 2 Ureidophosphorsäure-diäthylester, 3 Ureidophosphorsäure-diisopropylester, 4 Ureidophosphorsäure-dibutylester, 5 Diureidophosphorsäure-methylester, 6 Diureidophosphorsäure-äthylester. Ein Teilstrichabstand auf der Abszisse Δg entspricht einer Gewichtsabnahme von 20%.

ren Wasserstoffbindungen bei den deuterierten Verbindungen erklärt. Die gefundenen Wellenzahlen der ν_s und ν_{as} P—N-Valenzschwingungen (757–784 und 875 bis 932 cm^{-1}) sind bei diesen Verbindungen um $50-90\text{ cm}^{-1}$ höher als bei $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$.

Im Fall der wäßrigen Lösungen des Ureidophosphorsäure-dimethylesters wurde bei Anstieg des pH eine Abnahme der Intensität der P=O-Valenzschwingungsbande festgestellt; bei pH 11,2 verschwand diese Bande überhaupt, wobei gleichzeitig ein Anstieg der Intensität der Bande bei $1200-1210\text{ cm}^{-1}$ (die in Tab. II nicht aufgeführt ist) und der der P=N-Valenzschwingung zukommenden Bande bei 1418 bis

TABELLE II

Zuordnung der Wellenzahlen der IR-Spektren der Ureide in festem Zustand und in Lösung
Intensität der Absorptionsbanden (*I*): schw schwach, m mittel, st stark, s-st sehr stark.

Ureid	νPN	<i>I</i>	νPO	<i>I</i>	
$\text{PO}(\text{NHCONH}_2)_3$	911 $\nu(\text{asPN})$	m	1 230 $\nu(\text{P=O})$	m	
	728 $\nu(\text{sPN})$	schw			
	782				
$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{NHCONH}_2$	914 $\nu(\text{PN})$	m	1 240 $\nu(\text{P=O})$	s-st	
$\text{PO}(\text{OCH}_3)\text{NDCOND}_2$	885 $\nu(\text{PN})$	m	1 249 $\nu(\text{P=O})$	s-st	
$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{NHCONH}_2$ in H_2O	—		1 240 $\nu(\text{P=O})$	m	
	pH 5,0				
	pH 8,2	1 430 $\nu(\text{P=N})$	schw	1 243 $\nu(\text{P=O})$	m
	pH 9,3	1 425 $\nu(\text{P=N})$	m	1 238 $\nu(\text{P=O})$	m
	pH 9,9	1 418 $\nu(\text{P=N})$	s-st	1 235 $\nu(\text{P=O})$	schw
	pH 11,2	1 420 $\nu(\text{P=N})$	s-st	—	
$\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{NHCONH}_2)_2$	784 $\nu(\text{sPN})$	schw	1 247 $\nu(\text{P=O})$	s-st	
	932 $\nu(\text{asPN})$	st			
$\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{NDCOND}_2)_2$	766 $\nu(\text{sPN})$	m	1 268 $\nu(\text{P=O})$	s-st	
	875 $\nu(\text{asPN})$	st			
$[\text{PO}_2(\text{OCH}_3)\text{NHCONH}_2]^- \text{NH}_4^+$	870 $\nu(\text{PN})$	st	1 050 $\nu(\text{sPO}_2) \div \nu(\text{CN}_2)$	s-st	
			1 217 $\nu(\text{asPO}_2)$	s-st	
			1 049 $\nu(\text{sPO}_2)$	s-st	
$[\text{PO}_2(\text{OCH}_3)\text{NDCOND}_2]^- \text{NH}_4^+$			1 215 $\nu(\text{asPO}_2)$	s-st	
$\text{PO}(\text{NH}_2)_2\text{NHCONH}_2$	757 $\nu(\text{sPN})$	schw	1 170 $\nu(\text{P=O})$	s-st	
	925	st			
	959 $\nu(\text{asPN})$	m			
$\text{PO}(\text{ND}_2)_2\text{NDCOND}_2$	771 $\nu(\text{sPN})$	schw	1 192 $\nu(\text{P=O})$	st	
	902	st			
	929 $\nu(\text{asPN})$	schw			
$\text{PO}(\text{NH}_2)_2\text{NHCONH}_2$ in H_2O	—		1 208 $\nu(\text{P=O})$	m	
	pH 10,1	1 360 $\nu(\text{PN})$	schw	1 194 $\nu(\text{P=O})$	s-st
	pH 11,2	1 360 $\nu(\text{PN})$	schw	1 192 $\nu(\text{P=O})$	s-st

1430 cm^{-1} beobachtet wurde. Die Azidität dieser Verbindung wird also durch die Dissoziation



hervorgerufen, die durch einen Anstieg der P—N-Bindungsordnung begleitet wird. Die $\nu(\text{P}=\text{N})$ zukommende Absorptionsbande wurde auch beim gelösten Diamidophosphorsäureureid festgestellt, und zwar bei höherem pH bei 1360 cm^{-1} ; aber selbst bei pH 11,2 bleibt diese Bande schwach, was man durch die kleine Elektonegativität der Amidogruppe im Vergleich mit den OCH_3 -Gruppen erklären kann; dies hat die Unterdrückung der Dissoziationsfähigkeit des Wasserstoffatoms am Stickstoff der Ureidogruppe zur Folge.

Die sauren Eigenschaften von Phosphoroxxytriureid und der Ureidophosphorsäure-ester wurden an Hand der Titrationskurven und auch konduktometrisch nachgewiesen.

Die Tatsache, daß die Ureidogruppen im Vergleich zu den Amidogruppen der hydrolytischen Spaltung in sauren Lösungen besser widerstehen, läßt sich durch die Unfähigkeit des phosphorgebundenen Stickstoffatoms der Ureidogruppe zur Protonierung erklären. Dies entspricht dem spektroskopischen Befund, daß, umgekehrt, das Wasserstoffatom der NH-Gruppe leicht dissoziiert.

Die Verringerung der hydrolytischen Abspaltungsgeschwindigkeit der Amidogruppen nach Substitution einer Amidogruppe durch eine Ureidogruppe in Phosphoroxxytriureid wird zweifellos durch den Anstieg der P—NH₂-Bindungsordnung bewirkt. Den Einfluß der Ureidogruppe auf die Reaktionen der phosphorgebundenen Amidogruppen mit salpetriger Säure kann man dadurch erklären, daß in beiden Fällen, sowohl bei der hydrolytischen Spaltung als auch bei der Reaktion mit salpetriger Säure, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die elektrophile Substitution am Amidstickstoff durch H_3O^+ und NO^+ als Elektrophile ist.

Aus den thermogravimetrischen Messungen (Abb. 2) ist die gegenseitige Ähnlichkeit der Ureidophosphorsäure-diester zu ersehen. Die thermische Stabilität nimmt vom Dimethyl- zum Dibutyl-ester ab. Unterschiedliche Kurven zeigen die Diureidophosphorsäure-ester; während der Diureidophosphorsäure-methylester eine größere Stabilität als die Monoureidophosphorsäure-diester aufweist, ist der Diureidophosphorsäure-äthylester sehr wenig stabil. Bei der thermischen Zersetzung der Ureidophosphorsäure-ester entstehen gasförmige Produkte mit dem für aliphatische Amine charakteristischen Geruch. Die zunehmende Unbeständigkeit mit wachsender Kettenlänge der Alkylgruppe kann man durch die sich verringernde Entfernung des Alkyls von der NH₂-Gruppe im Molekül erklären.

Nach den ausgeführten Messungen kann man die Existenz der Tautomerie im Sinne der Gleichung (A) nicht für nachgewiesen ansehen.

Die größere Beständigkeit der Ureide gegen die Hydrolyse bildet die Voraussetzung für die Anwendung dieser Stoffe zum Studium der Aufnahme von kovalent gebundenem Phosphor und Stickstoff durch Pflanzen.

Die Autoren danken RNDr. J. Waňková für die frdl. Ausführung der Röntgenstrukturanalysen, Dipl.-Ing. J. Synek, Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví für die Durchführung der Elementaranalysen und den Rezensenten dieser Zeitschrift für wichtige Bemerkungen zum Problem der Tautomerie der Ureide, die wir bei der Überarbeitung dieser Mitteilung berücksichtigten.

LITERATUR

1. Dixon C. A. E., Taylor J.: J. Chem. Soc. 93, 2148 (1908).
2. Anderson M. M.: J. Chem. Soc. 64, 1757 (1949).
3. Jerman Z., Rathánová H., Markalous F.: diese Zeitschrift 34, 3991 (1969).
4. Jerman Z., Markalous F., Novák J., Rathánová H.: *Darstellung und Hydrolytische Reaktionen von Amidocyclophosphazenen, Phosphorsäure-amiden und -ureiden*. Vortrag auf der VI. gesamtstaatlichen Tagung über anorganische Chemie, Brno, Juni 1969.
5. Steger E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 310, 114 (1961).
6. Baudler N.: Z. Elektrochem. 59, 173 (1955).
7. Meyrick C. I., Thompson H. W.: J. Chem. Soc. 1950, 225.
8. Steger E., Lunkwitz K.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 316, 293 (1962).

Übersetzt von M. Wichsová.