

Das thermische Verhalten von Phenylphosphoroxydiamiden

Von

V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

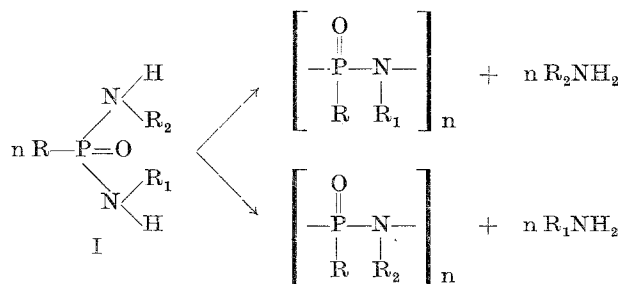
Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1961)

Phenylphosphoroxydiamide werden thermisch zu ketten- und ringförmigen Produkten unter Abspaltung des primären Amins kondensiert. Eigenschaften und Infrarotspektren der Kondensationsprodukte von Phenylphosphoroxy-bis-(p-chloranilid) und Phenylphosphoroxy-bis-(p-toluidid) werden beschrieben.

Beim Erhitzen von Monoamidophosphaten erfolgen Kondensationsreaktionen unter Austritt von Ammoniak zu Imidodiphosphaten bzw. Nitridophosphaten¹. Eine weitere Polykondensation zu höheren Einheiten ist nicht möglich, da im Nitridophosphat am Stickstoff kein Wasserstoffatom mehr verfügbar ist.

Die thermische Kondensation von Phosphoroxydiamiden erfolgt ebenfalls unter Abspaltung von Amin. Die Kondensationsprodukte können jedoch zu höher polymeren Produkten weiterreagieren nach:



unter Bildung von kettenförmigen bzw. ringförmigen Produkten.

¹ R. Klement und G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 246 (1956).

Klement und *Biberacher*² erhielten aus Natriumdiamidophosphat (I, R = ONa, R₁ = R₂ = H) je nach der angewandten Temperatur polymere Produkte mit einer mittleren Kettenlänge n = 2 bis 6, bei höherer Temperatur Stoffe mit n bis 40. *Coover* und Mitarbeiter³ kondensierten Phenylphosphoroxydiamid (I, R = C₆H₅, R₁ = R₂ = H) bei 225 bis 300°C und erhielten Polymere des Typs [—C₆H₅P(O)—NH—]_n unbekanntes Molgewichtes. *Klement*^{1, 2} und Mitarbeiter haben gezeigt, daß bei der Kondensation von NaPO₂(NH₂)₂ nur kettenförmige Produkte entstehen, während *Michaelis*⁴ die durch Destillation von Phenylphosphoroxy-bisanilid [I, R = C₆H₅, R₁ = R₂ = C₆H₅] bei 20 Torr erhaltene ringförmige Verbindung [PhP(O)NPh]₂ beschreibt.

Im folgenden wird das Verhalten sekundärer Diamide bei 225° und 12 Torr beschrieben, und zwar von Phenylphosphoroxy-bis-(p-toluidid) [I, R = C₆H₅, R₁ = R₂ = C₆H₄CH₃] und Phenylphosphoroxy-bis-(p-chloranilid) [I, R = C₆H₅, R₁ = R₂ = C₆H₄Cl]⁵.

Tabelle 1. Molgewichte und Schmelzpunkte der thermisch bei 225° C und 12 Torr kondensierten Produkte von Phenylphosphoroxy-bis-(p-toluidid) und -(p-chloranilid)

Verbindung	% abgespaltenes Amin	Molgewicht (kryoskop. in Eisessig)	Schmp. ° C
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ CH ₃) ₂			
para	—	338	219—220
t = 25 min	60,5	617	170—195
t = 60 min	82,5	920	210—315
t = 120 min	97,0	1442	210—300
t = 180 min	99,0	1778	270—335
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ Cl) ₂			
para	—	362	212—218
t = 15 min	51,8	351	118—120
t = 30 min	66,5	737	215—280
t = 60 min	96,0	837	215—290
t = 120 min	98,0	1425	185—305

Bei 225° C erfolgen die Polykondensationen unter Austritt des Amins zu Produkten, die in Äthanol, Chloroform und Eisessig mäßig löslich, in Benzol nur in der Hitze löslich und in Wasser praktisch unlöslich sind. Bei thermischer Behandlung bis zu 30 Minuten zeigen die Reaktionsprodukte mikrokristallines Gefüge, während länger kondensierte Proben glasig erscheinen.

² R. Klement und G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 74 (1956).

³ H. W. Coover, R. L. McConnell und N. H. Shearer, 134. Meeting Amer. Chem. Soc. Chicago (1958).

⁴ A. Michaelis, Ann. Chem. **293**, 193 (1896).

⁵ V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **91**, 836 (1960).

Der Verlauf der Polykondensation wurde außerdem infrarotspektroskopisch verfolgt. Beim Übergang von monomeren zu polymeren Verbindungen sind folgende Änderungen zu erwarten:

1. Eine Abnahme der Intensität der N—H-Valenzfrequenz bei 3220 cm^{-1} , welche in den Polymeren nur mehr durch Endgruppen bedingt sein kann.
2. Eine Verschiebung der in den Monomeren assoziierten P=O-Frequenz⁶ von 1190 cm^{-1} bzw. 1235 cm^{-1} zu höheren Werten, da mit

Tabelle 2. Absorptionsfrequenzen von Phenylphosphoroxy-bis-(p-toluidid) sowie der nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Produkte der thermischen Kondensation, in den Gebieten $2800\text{ bis }3300\text{ cm}^{-1}$, $1150\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$ und $500\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$

Monomer	25 min	60 min	120 min	180 min	Zuordnung
3220 (st)	3220 (m)	3220 (sw)	3220 (Sch)	3220 (Sch)	NH-Valenz, assoziiert = CH _{arom} .
3030	3020	3020	3020	3020	
—	1255	1257	1255	1257	P=O*
1233	1230	1235	—	—	
1192	1200	1195	—	—	
1177	1184	1182	—	—	
—	975	975	975	975	P—NR—P
945	938	937	938	938	
932	930	930	928	928	

* Die intensivste Bande ist fett gedruckt.

(st) = stark, (m) = mittel, (sw) = schwach, (Sch) = Schulter.

Tabelle 3. Absorptionsfrequenzen von Phenylphosphoroxy-bis-(p-chloranilid) sowie der nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Produkte der thermischen Kondensation, in den Gebieten $2800\text{ bis }3300\text{ cm}^{-1}$, $1150\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$ und $500\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$

Monomer	15 min.	30 min.	60 min.	120 min.	Zuordnung
3185 (st)	3175 (m)	3175 (m)	3175 (Sch)	3175 (Sch)	NH-Valenz, assoziiert = CH _{arom} .
3100	3067	3070	3067	3065	
—	—	1264	1264	1264	P=O*
1232	1235	1238	—	—	
—	1220	—	—	—	
1192	—	—	—	—	
1175	—	—	—	—	P—NR—P
—	976	974	976	975	
942	935	935	935	935	
927	—	—	—	—	

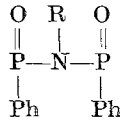
* Die intensivste Bande ist fett gedruckt.

(st) = stark, (m) = mittel, (Sch) = Schulter.

⁶ V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, *Mh. Chem.* **91**, 869 (1960).

der Abnahme der Zahl der NH-Gruppen gleichzeitig die Möglichkeit der Assoziation verringert wird.

3. Eine Brückenabsorption durch die Bildung der Gruppierung



Wie aus Tab. 2 und Tab. 3 hervorgeht, wurden alle drei Effekte aufgefunden.

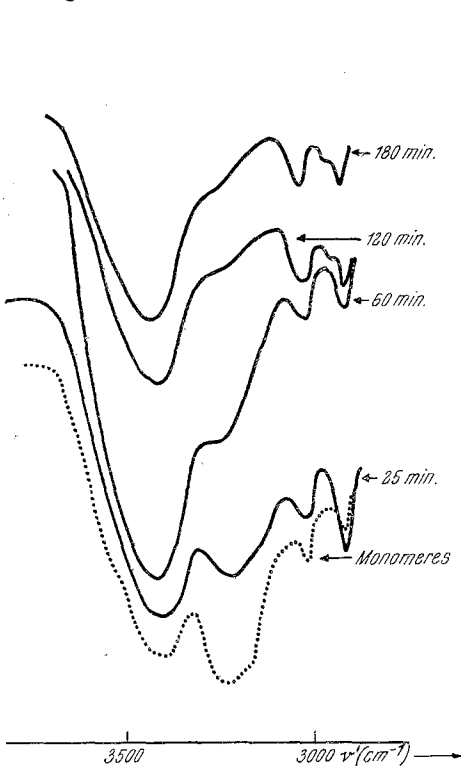


Abb. 1

Abb. 1. Infrarotspektren im Bereiche der NH-Frequenz (3220 cm^{-1}) von PhPO(NHC₆H₄CH₃)₂ und der durch Erhitzen auf 225° zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Kondensationsprodukte

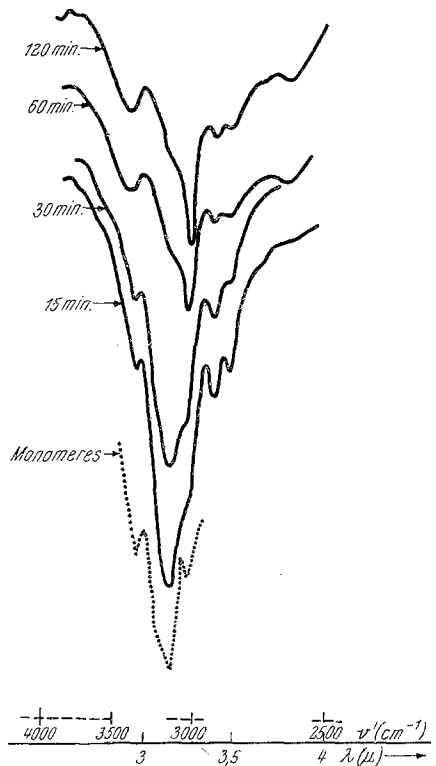


Abb. 2

Abb. 2. Infrarotspektren im Bereich der NH-Frequenz (3220 cm^{-1}) von PhPO(NHC₆H₄Cl) und der durch Erhitzen auf 225° zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Kondensationsprodukte

Nach 2 bis 3 Stunden Kondensationsdauer bei 225° sind etwa 96 bis 98% der theoretisch möglichen Menge Amin abgespalten (Tab. 1); die Infrarot-Spektren zeigen einen ausgeprägten Rückgang der Intensität der N—H-Valenzfrequenz (Abb. 1 und Abb. 2), während gleichzeitig

die Frequenz der assoziierten P=O-Frequenz zur unassoziierten Absorption verschoben wird (Abb. 3 und Abb. 4).

Bei 975 cm^{-1} tritt im Verlauf der Polykondensation eine neue Bande auf (Abb. 5 und 6), deren Intensität mit zunehmender Kondensationsdauer zunimmt. Strukturen, wie $-\text{P}-\text{NH}-\text{P}-$ ⁷ und $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ ^{8,9},

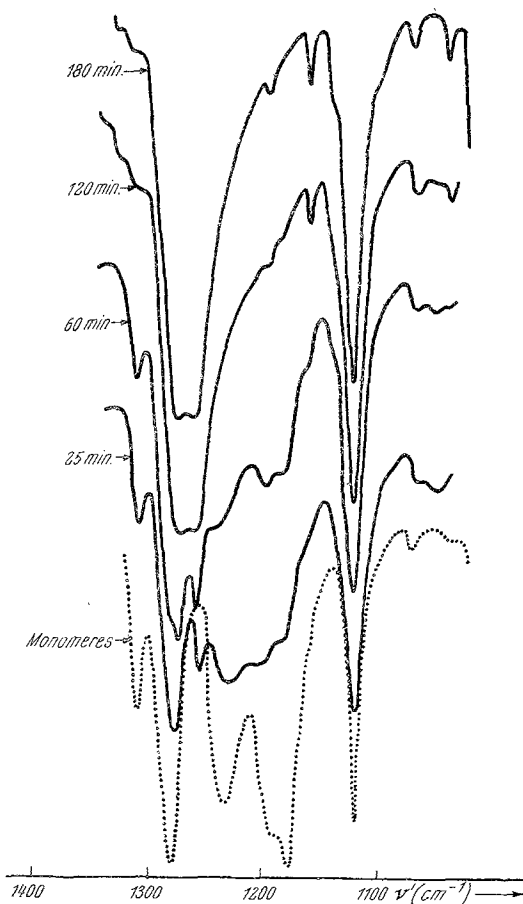


Abb. 3

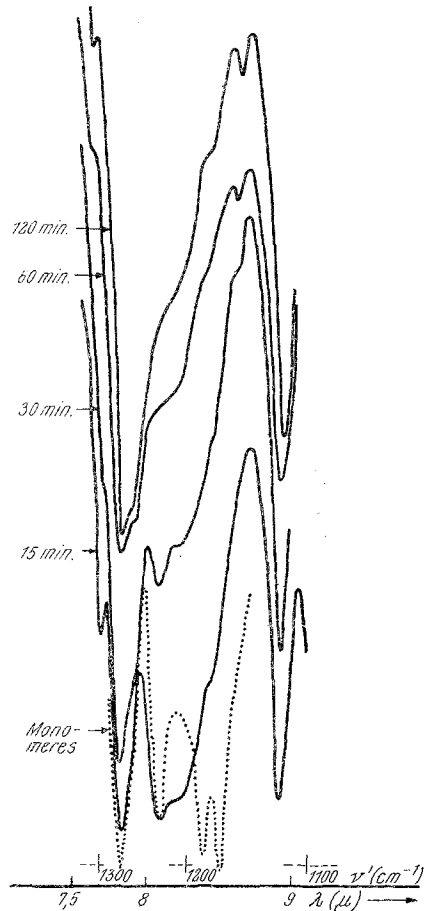


Abb. 4

Abb. 3. Infrarotspektren im Bereich der P=O-Frequenz von $\text{PhPO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ und der durch Erhitzen auf 225° zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Kondensationsprodukte

Abb. 4. Infrarotspektren im Bereich der P=O-Frequenz von $\text{PhPO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ und der durch Erhitzen auf 225° zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Kondensationsprodukte

⁷ I. V. Pustinger, W. T. Cave und M. L. Nielsen, Spectrochim. Acta [London] 1959, 900.

⁸ E. D. Bergmann, V. Z. Littauer und S. Pinchas, J. Chem. Soc. [London] 1952, 847.

⁹ L. W. Daasch und D. C. Smith, Anal. Chem. 23, 853 (1951).

zeigen ebenfalls eine Frequenz bei 930 bis 970 cm^{-1} , welche der Brückenschwingung zugeschrieben wird. Demnach ist es möglich, daß die 975 cm^{-1} -Bande tatsächlich auf die Schwingung der Gruppe $-\text{P}-\text{NR}-\text{P}-$ zurückgehen könnte.

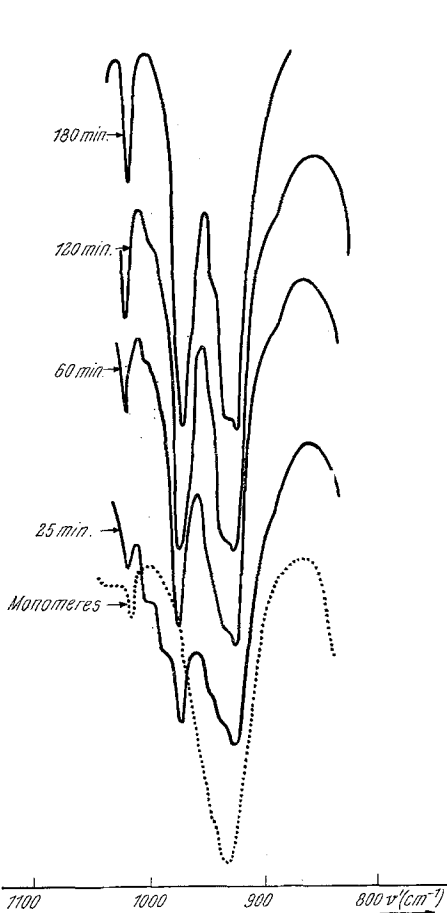


Abb. 5

Abb. 5. Infrarotspektren im Bereich 900 bis 1000 cm^{-1} von $\text{PhPO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ und der durch Erhitzen auf 225° zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Kondensationsprodukte

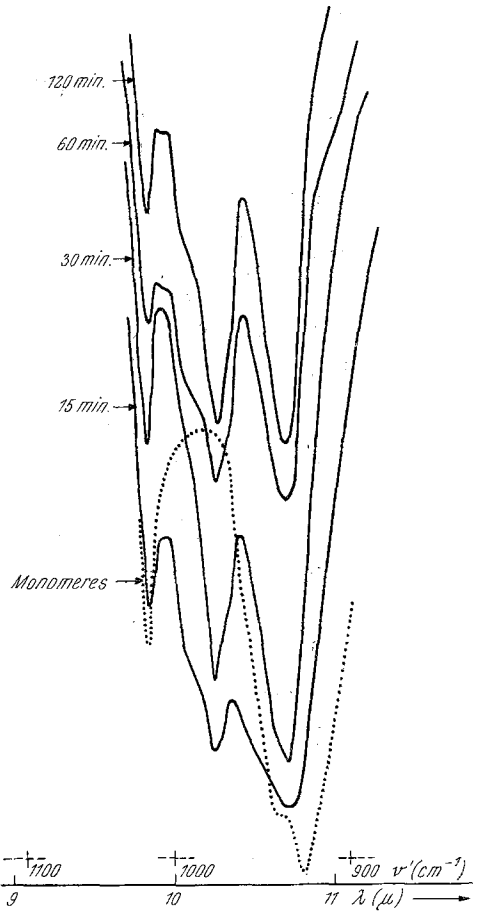


Abb. 6

Abb. 6. Infrarotspektren im Bereich 900 bis 1000 cm^{-1} von $\text{PhPO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ und der durch Erhitzen auf 225° zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Kondensationsprodukte

Die Molgewichte der Reaktionsprodukte liegen allerdings zwischen 1400 und 1800. Angesichts des geringen Gehaltes an Endgruppen (praktisch keine N—H-Frequenz und keine assoziierte P=O-Frequenz) ist anzunehmen, daß Gemenge von Ringen und langen Ketten vorliegen. Aus dem Phosphorgehalt und den Molgewichten läßt sich ein Verhältnis Kette : Ring $\approx 1 : 3$ bis 4 abschätzen.

Experimenteller Teil

Darstellung und Reinigung von Phenylphosphoroxy-bis-(p-toluidid) und - (p-chloranilid) wurde in einer früheren Arbeit beschrieben⁵.

Thermische Kondensation: Die Kondensationsreaktionen wurden in einem dickwandigen, 18 cm langen und in der Mitte um 120° gebogenen Glasrohr durchgeführt. Das Monomere (0,5 bis 1,0 g) wurde in das Rohr eingebracht, dieses auf 12 Torr evakuiert und bei laufender Pumpe mit dem zugeschmolzenen Ende in die genau passende Bohrung eines auf 225° C gehaltenen (elektrisch geheizten) Aluminiumblocks gebracht. Nach verschiedenen Zeiten wurde das Rohr aus dem Ofen genommen, mit trockenem N₂ gefüllt und an der Knickstelle geöffnet. Das Polymerisat am Boden des Rohres wurde entnommen, gepulvert, mit absol. Äther gewaschen, getrocknet und in Röhren abgeschmolzen. Die Menge des primären Amins, das sich im vorderen, luftgekühlten Teil des Rohres abgesetzt hatte, wurde gravimetrisch bestimmt.

Analytische Ergebnisse: C und H wurden mikroanalytisch bestimmt. P wurde nach der Methode von Lorenz, der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Phenylphosphoroxy-bis-(p-toluidid).

	Monomeres	25 min	60 min	120 min	180 min	ber. für [—PhP(O)NR—] _n
% C	69,98	69,0	68,5	68,3	68,1	68,12
% H	6,40	5,8	5,8	5,2	5,2	5,28
% N	7,56	7,5	7,1	6,3	6,2	6,11
% P	9,20	10,9	11,4	13,2	13,6	13,51

Phenylphosphoroxy-bis-(p-chloranilid).

	Monomeres	15 min	30 min	60 min	120 min	ber. für —[PhP(O)NR—] _n
% C	57,08	58,95	59,25	59,90	59,00	57,73
% H	4,08	4,00	3,92	3,72	3,71	3,63
% N	7,50	6,80	6,30	5,60	5,43	5,61
% P	8,20	10,33	10,50	12,24	12,33	12,42

IR-Spektren: Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrometer (Perkin-Elmer 21 und Beckmann IR-4) mit NaCl-Optik aufgenommen. Alle Proben als KBr-Preßlinge.

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir dem General Motors Research Center, Warren/Mich., USA., und Herrn Professor H. Malissa für die Ausführung der C-Bestimmungen.