

ERGEBNISSE UND PROBLEME BEIM KNÜPFEN VON P—N-BINDUNGEN

H.-A. LEHMANN

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, GDR

ABSTRACT

Starting from a uniform point of view, it is attempted to find an explanation for polymerization and condensation reactions arising during nucleophilic substitution of chlorine by amines in P—Cl-bonds.

In the synthesis of phosphoric triamide under various conditions as well as condensation by hydrogen chloride a hypothesis of phosphoric imidoamide proved to be a comprehensive and acceptable solution. A restriction, however, has to be made in so far as an intermediate state of the same reactivity is also obtainable without qualitative change of the symmetry of the electronic shell at the phosphorus. It seems to depend on the possibility of the intermediate formation of an imide configuration at the phosphorus, whether polymerization arises under aminolysis of cyclic phosphorus nitride chlorides or not and whether the substitution is a geminal or vicinal one.

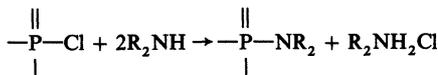
Finally we consider the formation of P—N-bonds by ammonolysis of P—O—P-bridges in aqueous medium and also by thermal condensation reactions. We further discuss the conditions for condensing the NH₂ and OH ending groups of catenaphosphates in which the nitrogen is kept in the formation of P—NH—P-bridges.

EINLEITUNG

Im Aufschwung, den die Chemie des Phosphors in den letzten Dezennien nahm, ist noch keine Minderung zu verzeichnen. Im Gegenteil liefert die Entdeckung bisher unbekannter organisch vorkommender Phosphorverbindungen¹ immer neue Anregungen sowie Einsatzmöglichkeiten. Auch der Anteil P—N-Bindungen enthaltender Substanzen im Gesamtrahmen aller Phosphorverbindungen erhöht sich ständig. Die Gründe, wie z.B. ihre gegenüber entsprechenden Sauerstoffverbindungen im allgemeinen niedrigere Toxizität, sind vielfältiger Natur und sollen hier nicht weiter ausgebreitet werden.

Obwohl nun die Chemie der PN-Verbindungen ständig an Umfang zunimmt, komplizierter wird und sich die Zahl der Substanzen kaum noch überschauen läßt, ist das Wachstum weiterer Kenntnisse über die bei ihrer Präparation ablaufenden Reaktionsmechanismen durchaus unbefriedigend.

Von den an sich wenigen Methoden, die für die Knüpfung einer P—N-Bindung infrage kommen, besitzt wohl nach wie vor die einer nucleophilen Substitution etwa vom Typ:

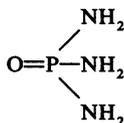


vorrangige Bedeutung. Umso erstaunlicher ist es, bei einer kritischen Betrachtung derartiger Substitutionsreaktionen immer wieder auf offene Fragen und Probleme zu stoßen, denen in empirischer Weise mit dem bestimmenden Verlangen neue Verbindungen oder Verbindungsklassen zu erschließen, meist ausgewichen wird.

Ziel der folgenden Ausführungen soll es daher sein, auf einige von ihnen hinzuweisen, Ergebnisse anzuführen, die sowohl neue Probleme aufweisen, als auch zur Lösung anstehender beitragen, ohne dabei die Kenntnis des Weges zu ihrer Lösung zu beanspruchen oder sich Vollständigkeit in substantieller oder literarischer Hinsicht anzumaßen.

DIE DARSTELLUNG DES PHOSPHORYLTRIAMIDS, $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, UND SEIN REAKTIONSVERHALTEN

Da dem Phosphor in der Oxydationsstufe +V zweifellos die größere Bedeutung zukommt und die wichtigste Verbindung mit dieser Oxydationsstufe die Phosphorsäure selbst ist, sollen deren Ammoniakderivate an den Anfang gestellt werden. Die Verbindung mit zentralem Charakter aus dieser Klasse ist das Triamid, (PTA)



Seine Darstellung scheint bei Durchsicht der entsprechenden Literatur² keine Probleme zu bieten. Das gewöhnlich angewandte Prinzip besteht in der Umsetzung von Phosphoryltrichlorid mit Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen. Allerdings ist dabei zu beachten, daß die Temperatur—sie ist nach unten begrenzt durch den Schmelzpunkt des Ammoniaks von $-77,8^\circ\text{C}$ —möglichst niedrig gehalten wird und das Amidierungsmittel ständig im Überschuß vorliegt, was durch langsames Zutropfen einer Lösung des Phosphorylhalogenids unter fortwährender Kühlung erreicht wird.

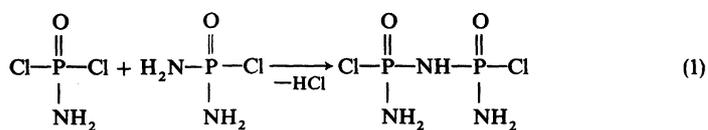
Es sind dies vergleichsweise die gleichen Forderungen, die an das Verfahren³ zur Herstellung von Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, aus Sulfurylchlorid und Ammoniak gestellt werden müssen, um die Bildung von Imidodisulfamid und höherer Polyimidodisulfurylamide, $\text{H}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{NH})_n\text{H}$, möglichst weitgehend zu unterdrücken. Hier wie dort führen höhere Temperaturen und Mangel an Amidierungsreagens zu Polymeren unterschiedlichen Grades, die die Ausbeuten an Monomeren erheblich belasten können.

In einem Ende 1972 offengelegten Verfahrenspatent der Monsanto Co.⁴ zur Herstellung von Phosphoryltri amid en wurde überraschend gefunden, daß bei Verwendung einer besonderen Zugabereihenfolge der Reaktionspartner diese höheren Temperaturen verwendet werden können, ohne daß Bildung unerwünschter Nebenprodukte eintritt und gleichzeitig Verbesserungen sowohl der Ausbeute als auch Reinheit des Produktes erzielt werden können. Daß auf diese Weise ein verbessertes Produkt erhalten werden kann, war ziemlich unerwartet, da kein Aminüberschuß bis nahe dem

Ende der Reaktion verwendet wird, was ein klares Abweichen von den Lehren des Standes der Technik bedeutet. Worin besteht nun im einzelnen die gefundene Überraschung?

- Es werden primäre bzw. sekundäre Amine oder Ammoniak einem Gemisch von Phosphoryltrihalogenid und einem geeigneten inerten Lösungsmittel zugegeben, und es darf erst gegen Ende der Reaktion zu deren Vervollständigung ein Überschuß von nicht mehr als fünf Prozent der stöchiometrisch notwendigen Menge erreicht werden.
- Die Lösungsmittelmenge sollte der Menge des eingesetzten Phosphoryltrihalogenids mindestens gleich sein.
- Das Amin wird unter die Oberfläche der zu rührenden Lösung eingegeben.
- Die Temperatur hat $< 40^{\circ}\text{C}$ zu sein, bevorzugt $10^{\circ}\text{--}25^{\circ}\text{C}$ zu betragen. Sie ist durch die Zugabegeschwindigkeit des Amins bei gegebener Kühlung einzustellen.
- Des weiteren ist, wie auch sonst, Wasser möglichst vollständig auszuschließen, da dieses zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte beiträgt. Der zweifellos ausschlaggebende Faktor bei dieser neuen Verfahrensweise liegt in einer sorgfältigen Abstimmung des Angebotes an Amin und seines zeitlichen Verbrauches. Die Reaktionstemperatur, die durch das Aminangebot gesteuert wird, ist dabei von sekundärem Interesse, wengleich nicht ohne prinzipielle Bedeutung.

Die anfangs geschilderte in den Laboratorien eingeführte Art der Präparation von Phosphoryltri amidinen folgte empirisch aus der Tatsache, daß erstens bei konstanter Temperatur je größer das Aminangebot pro Raum und Zeit umso geringer die Bildung an Nebenprodukten war, die ihrerseits bei sonst gleichbleibenden Bedingungen mit fallender Temperatur immer weiter zurückging. Die allgemein bestehende Vorstellung über den Ablauf der Substitution des Chlors im POCl_3 durch Ammoniak nahm den schrittweisen Ersatz über die Stufen POCl_2NH_2 , $\text{POCl}(\text{NH}_2)_2$ zum $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ an. Die als Zwischenprodukte formulierten Amidchloride sollten Ursache für die Bildung der hochpolymeren Nebenprodukte sein, da sie durch intermolekulare Kondensation gemäß

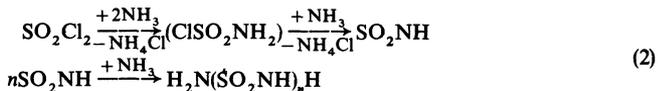


über entsprechende Oligomere zu letzteren führen.

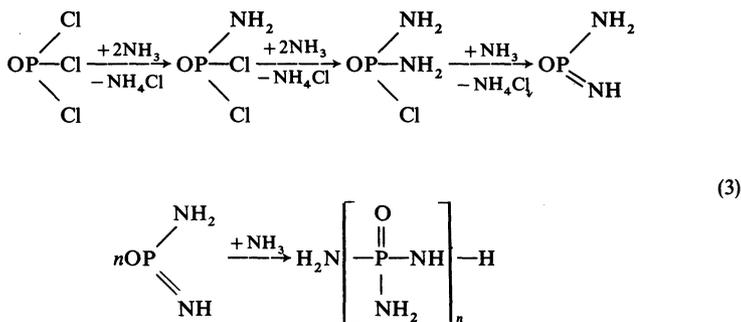
Der jeweils angewandte Aminüberschuß hatte die Aufgabe solches weitestgehend zu verhindern. Aus der Erfahrung folgte eine grössere Temperaturabhängigkeit der Kondensation, weshalb bei tiefen Temperaturen die Substitution vorherrschend wird.

Amidchloride, wie sie in (1) formuliert worden sind, lassen sich aus POCl_3 und primären bzw. sekundären Aminen ohne besondere Schwierigkeiten erhalten. Für die Reaktion von POCl_3 mit Ammoniak unter beliebigen Bedingungen ist allerdings noch nicht bekannt geworden, daß ausser dem von Roesky und Niecke²⁹ dargestellten unbeständigen OPCH_2NH_2 derartige Zwischenprodukte der Ammonolyse von POCl_3 gefaßt worden wären.

Es drängt sich damit der Vergleich mit der Ammonolyse des Sulfurylchlorids auf, bei der die erste Stufe das Chlorid der Amidoschwefelsäure, ClSO_2NH_2 ebenfalls nicht gefaßt werden kann, sondern auf dem Umweg über die vorsichtige partielle Hydrolyse des Sulfurylchloridiscyanates, ClSO_2NCO mit wasserfreier Ameisensäure⁵ präpariert werden muß. Dieser Befund führte zu der Annahme der Bildung eines hochaktiven, polymerisierungsfähigen Sulimidids, SO_2NH^3 , gemäß



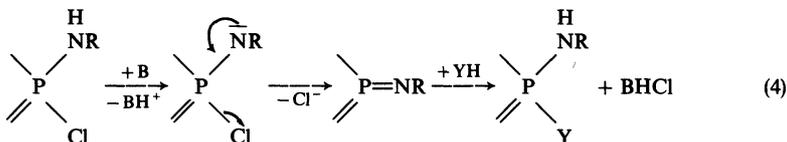
Eine singemäße Übertragung auf die Ammonolyse des POCl_3 würde verlangen, daß schrittweise nachstehende Reaktionen ablaufen sollten:



Plausibel wäre danach ohne weiteres, daß n von der herrschenden Ammoniakkonzentration abhängt und tiefe Temperaturen das Abfangen des Imidamids $\text{OPNH}(\text{NH}_2)$ als PTA infolge kleinerer Polymerisationsgeschwindigkeit erleichtern.

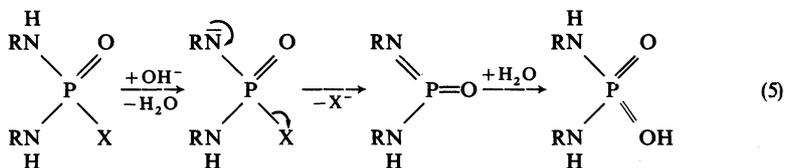
Substituierte Imidamide der Phosphorsäure sind in letzter Zeit⁶ Gegenstand des Interesses und schon von Michaelis um die Jahrhundertwende formuliert worden. Der exakte Nachweis bzw. die Isolierung eines auch organylierten monomeren Phosphorylimidamides $\text{OPNR}(\text{NR}_2)$ ist bisher nicht gelungen.

Welche Hinweise sind jedoch für die Existenz eines solchen oder ähnlichen Monomeren mit Phosphor(V) der Koordinationszahl drei gegeben? So haben Shaw und Mitarb.⁷ zur Erklärung der Bildung des geminalen $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$ - $(\text{NHR})_2$ ($\text{R} = \text{'Bu}$) eine Protonenabspaltung aus der NH -Bindung durch Einwirkung von Amin postuliert und folgenden Mechanismus angegeben:

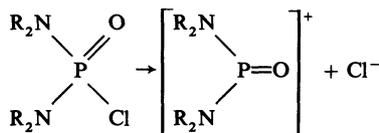


Zu einem damit praktisch identischen Mechanismus, bei dem Phosphor(V) mit der Koordinationszahl drei auftreten soll, gelangen gleichzeitig und in zweifachem Sinn unabhängig voneinander Taylor und Westheimer⁸ bei

kinetischen Untersuchungen der Hydrolyse von Phosphoryldiamidchloriden:

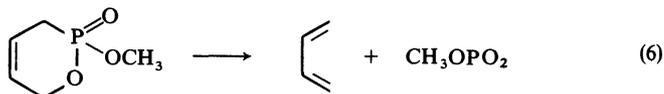


Für eine leichte Abspaltbarkeit des Protons spricht sein rascher Austausch gegen Deuterium in DMSO mit D₂O z.B. bei Bis-(propylamido)-phosphorylchlorid, (C₃H₇NH)₂P(O)Cl. Die hiergegen 4 × 10⁶ mal langsamer verlaufende Hydrolyse des Bis-(dimethylamido)-phosphorylchlorids, [(CH₃)₂N]₂P(O)Cl wird einem S_N1-Mechanismus nach



zugeschrieben, obwohl der Verlauf über einen Zwischenzustand mit trigonalbipyramidaler Konfiguration am Phosphor, S_N2, nicht ausgeschlossen wird.

Über die Existenz von Phosphor(V)-verbindungen mit der Koordinationszahl drei am P-Atom berichtete kürzlich Westheimer.⁹ Es gelang bei der Gasphasenpyrolyse nach



entstandenes Methylmetaphosphat durch Abfangen mit Methylanilin nachzuweisen.

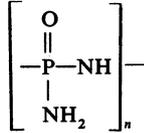
Die Übereinstimmung der postulierten Mechanismen für gleichartige Reaktionen (Hydrolyse bzw. Aminolyse) und der Nachweis der Koordinationszahl drei am Phosphor(V)-atom, wenn auch nur im instabilen Zwischenzustand, gibt die Berechtigung, die mit (3) begonnene Diskussion fortzusetzen und fernerhin nach mit Phosphorylimidamiden erklärbaaren Phänomenen zu suchen.

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß dem postulierten 'Imidamid' zurzeit nur der Charakter eines Symbols für eine polymerisationsfähige, aber noch nicht definierbare Konfiguration zukommt. Denkbar ist durchaus, daß sie auch ohne qualitative Änderung der Symmetrie der Elektronenhülle am Phosphor(V)atom ein gleiches Reaktionsverhalten zuläßt.

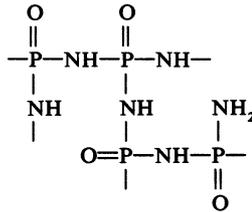
Ein Hinweis, welchem der beiden in (1) und (3) aufgezeigten Wege zur Bildung polymerer Reaktionsprodukte der Vorzug zu geben ist, sollte durch die Umsetzung von Phosphoryltriamid mit Chlorwasserstoff unter den Bedingungen seiner Darstellung aus Phosphoryltrichlorid und Ammoniak getroffen werden können.

Offenbar unter zugrundelegen des ersten Weges haben Goehring und Niedenzu¹⁰ versucht aus PTA und Chlorwasserstoff in ätherischer Suspension die ersten Glieder der Oligoimidophosphorsäureamide zu synthetisieren. Zu ihren Ergebnissen ist bereits prinzipiell Stellung¹¹ genommen worden.

Der weitere Verfolg dieses Problems¹² bestätigte in vollem Umfang die bisher geäußerten Zweifel an einer derartigen einfachen Kondensation des PTA. Beispielsweise werden bei -15°C nach sechsstündiger Einwirkung von Chlorwasserstoff auf PTA in Äther und Abzug des gebildeten Ammoniumstickstoffs ein N/P-Verhältnis von 2,13–2,31 und ein solches von Cl/P von eins erhalten, woraus zunächst folgt, daß je Mol PTA ein Mol Chlorwasserstoff in Reaktion getreten ist und die Kondensation über die Stufe des Imidodiphosphorsäuretetraamids (IDPTEA), N/P = 2,5, und des Diimidotriphosphorsäurepentamids (DITPPEA) N/P = 2,33 hinaus fortgeschritten sein muß. Wird aber weiter berücksichtigt, daß im festen Reaktionsprodukt neben $\sim 40\%$ NH_4Cl noch ungefähr 30 Prozent nicht umgesetztes PTA vorliegen, so folgt für das entstandene Kondensationsprodukt ein Molverhältnis von N/P < 2 und Cl/P > 1. Da aber für ein linear kondensiertes Produkt,



N/P maximal gleich zwei sein kann und demzufolge auch Cl/P den Wert eins nicht überschreiten dürfte, folgt eine mindestens zweidimensionale Kondensation etwa zu



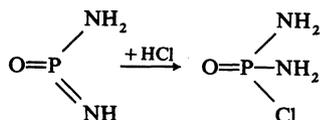
den sogenannten Ultraimidophosphaten. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei 0°C . Bei sinkender Temperatur nimmt zwar die Löslichkeit an Chlorwasserstoff und damit seine Konzentration zu, gleichzeitig aber die Reaktionsgeschwindigkeit ab, sie wird bei -70°C praktisch null. Eine geeignete Wahl der drei Parameter: HCl-Konzentration im Äther, Temperatur und Einwirkungsdauer läßt es zu, HCl-Aufnahmen zu erreichen, die der Bildung von IDPTEA (0,5 HCl/PTA) und DTPPEA (0,67 HCl/PTA) entsprechen. Am heterogenen Charakter des Reaktionsproduktes wird aber naturgemäß dadurch nichts geändert. Es enthält nichtumgesetztes PTA neben höherkondensierten Produkten, die die erwähnten Oligomeren, wenn überhaupt, nur in Spuren enthalten.

Die wiedergegebenen Beobachtungen führen auf einen Mechanismus nach (3) hin, wenngleich andere Interpretationen dadurch nicht ausgeschlossen

werden. Besonders gestützt wird dies durch das Ergebnis, daß erhebliche Anteile nichtumgesetzten Amids neben praktisch ausschließlich höhermolekularer Substanz vorliegen. Dafür kann nur ein sehr reaktives Zwischenprodukt verantwortlich gemacht werden, das seinerseits infolge Überwindung einer Phasengrenze langsam aus dem PTA gebildet wird. Die Tatsache, daß erhebliche Anteile an Ausgangsstoff unumgesetzt bleiben, läßt darauf schließen, daß das primär entstehende Zwischenprodukt ätherlöslich ist und damit alle weiteren Schritte in Lösung ablaufen, bis schließlich nach einem bestimmten Kondensationsgrad die Wiederausfällung einsetzt.

Nach der Abtrennung des ätherunlöslichen Anteils und Verdampfen des Äthers lassen sich geringere Anteile einer festen Substanz isolieren, die ein Verhältnis P:N:Cl wie 1:1:2 aufweist. IR-spektroskopisch wird nicht nur das Vorliegen von P—Cl-Bindungen bestätigt, sondern auch auf die Anwesenheit von NH_2 -Gruppen geschlossen. (Die Deformationsschwingung des NH_4^+ ist nicht zu beobachten.) Die isolierte Substanz ist sehr hygroskopisch und deshalb direkt papierchromatographisch nicht zu identifizieren. Wird sie jedoch mit flüssigem Ammoniak umgesetzt, so ist nach der Amidierung der erwarteten Chloride mit Sicherheit PTA und Diamidophosphat (DAP) nachzuweisen. In Spuren treten oligomeres und höhermolekulares Produkt auf, von dem die Herkunft nicht angegeben werden kann, da ihre Bildung sowohl während der Isolierung wie der Amidierung möglich wäre. Auch das DAP dürfte seinen Nachweis der Bildung durch Hydrolyse der Phosphorylamidchloride während ihrer Handhabung verdanken.

Für die Behandlung des gestellten Problems ist es aber von besonderer Bedeutung, daß offenbar das reaktive Zwischenprodukt nicht nur zur Polymerisation mit sich selbst neigt, sondern auch der Addition von Chlorwasserstoff etwa nach



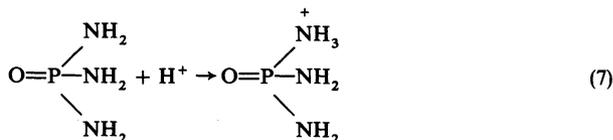
fähig ist.

In diesem Zusammenhang gewinnt die Eigenschaft der isolierten pulvrigen, stark hygroskopischen und leicht in Wasser löslichen Kondensationsrohprodukte aus PTA und Chlorwasserstoff, nach kurzem Kontakt mit feuchter Luft eine zähe, gummiartige, in Wasser kaum noch lösliche Masse zu bilden, an Interesse, weil sie auf das Vorhandensein oder die unter Feuchtigkeitseinfluß erfolgende Bildung reaktiver Zentren hindeutet.

Die Darstellung von Phosphor(III)-Chloriden aus den entsprechenden Amiden durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff in aprotischen Lösungsmitteln ist allgemein eingeführt¹³. Für den Phosphor der Oxydationsstufe +V ist dies bisher nur in einem Falle¹⁴ praktiziert worden, wobei jedoch vorwiegend Diester bzw. Dichloride der Monoalkylamidophosphorsäure zum Einsatz kamen. Von einem Ersatz einer NH_2 -Gruppe am P(V)-Atom durch Chlor mit Chlorwasserstoff ist noch nicht berichtet worden. Immerhin ist die Möglichkeit der Spaltung einer P—N-Bindung und anschließender

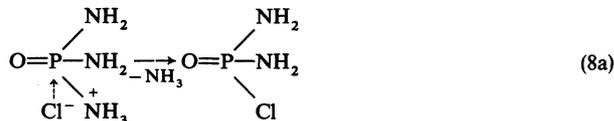
Ersatz des Stickstoffs durch Chlor mittels Chlorwasserstoff im Prinzip gegeben.

Der erste Schritt auf diesem Weg ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung^{12, 14-16} mit großer Sicherheit die Protonierung einer NH_2 -Gruppe des PTA nach

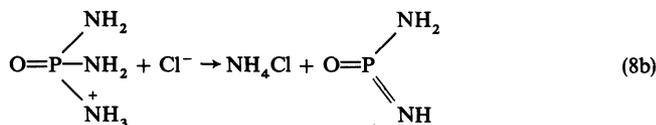


Für eine Addition von Chlorwasserstoff an PTA unter Bildung eines Adduktes, $\text{PTA} \cdot \text{HCl}$ oder aber eines Salzes $[\text{PO}(\text{NH}_2)_3\text{H}]\text{Cl}$, liegen vorerst keine Anhaltspunkte vor. Bei -70° jedenfalls wird von in Äther suspendiertem PTA kein Chlorwasserstoff gebunden¹². Andererseits führt aber die Anwesenheit von Wasserspuren in der ätherischen Suspension sowohl zu einer verstärkten Bildung hochmolekularer Polymerisate als auch, wie nach der Amidierung des im Äther gelösten papierchromatographisch nachgewiesen, zu einem vermehrten Auftreten von Hydrolyseprodukten wie DAP, Mono-amido- und Monophosphat.

Für den folgenden oder nahezu gleichzeitigen nucleophilen Angriff am Phosphor steht zur Diskussion einmal die Aufnahme eines Chloridions unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak, die durch dessen sofortige Umwandlung mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Ammoniumchlorid wesentlich erleichtert wird



oder aber die intramolekulare Eliminierung von Ammoniumchlorid unter Bildung des Imidamides



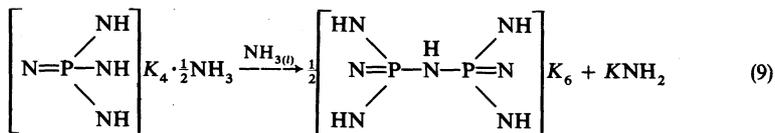
Denkbar wäre ebenfalls, daß im ersten Schritt ein HCl -Molekül nucleophil am P-Atom angreift und der weitere Verlauf einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus folgend zu den gleichen Endprodukten führt. Mit (8a) ist eine weitere Möglichkeit für die Bildung des Diamidchlorides eröffnet. Welcher Weg vorherrscht, wird sicherlich von mehreren Faktoren, wie Konzentration der Teilnehmer, Charakter der Lösungsmittel, Temperatur, Löslichkeit des Ammonchlorids im angewandten Lösungsmittel usw. in schwer zu übersehender Weise abhängen.

Ob nun aus dem Diamidchlorid nach (3) das Imidamid bei der Einwirkung von Amin bzw. Ammoniak in ausreichendem Überschuß entsteht oder

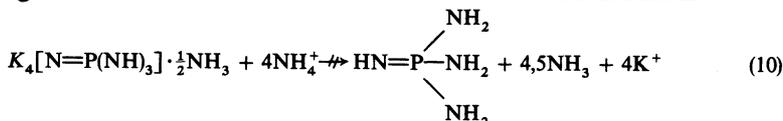
durch weitere Substitution des Chlors das PTA, sollte letzten Endes durch die Temperatur entschieden werden. Erst jüngst beschreibt Kobayashi¹⁷ die Darstellung des Phosphorylaniliddiamids, P(O)HNC₆H₅(NH₂)₂. Danach wird das Phosphorylaniliddichlorid bei -15°C bis -20°C Tropfen für Tropfen in ammoniakgesättigtem Chloroform unter starkem Rühren und zusätzlichem Einleiten gasförmigen Ammoniaks umgesetzt. Bei guter Ableitung der Reaktionswärme findet keine Bildung von Nebenprodukten statt. Sie setzt jedoch auf alle Fälle ein, wenn die Temperatur ≥ 20°C wird. Um eine thermische Kondensation kann es sich dabei sicher nicht handeln, da das Aniliddiamid bis zu seinem Schmelzpunkt von 140°C stabil ist.

Umso deutlicher wird damit aber der Widerspruch zu den im eingangs erwähnten Patent enthaltenen Angaben, wonach bei Temperaturen zwischen 10°C und 25°C gearbeitet, das Phosphoryltrichlorid in Lösung vorgelegt und nur die stöchiometrisch verlangte Aminmenge langsam eingeführt wird, so daß das Säurehalogenid bis gegen Ende der Umsetzung im Überschuß vorhanden ist. Es folgt aus dem Vergleich beider Methoden, daß eine erhöhte Temperatur offenbar nur dann zu Nebenprodukten Anlaß gibt, wenn ein Überschuß an Amin bzw. Ammoniak zugegen ist. Da aber oben plausibel wurde, daß sich höhermolekulare Produkte durch Polymerisation des intermediär auftretenden Imidamids bilden, dieses aber im System POCl₃-NH₃ durch Eliminierung von Chlorwasserstoff in Form von Ammoniumchlorid aus Diamidchlorid entsteht, existiert noch eine ganz andere bisher nicht in Betracht gezogene Variante für das Entstehen der Kondensate.

Wenn man am Imidamid als ihrem Ursprung festhält, kann diese Variante wie folgt aussehen. Für die Bildung des Imidamids könnte der Weg (8b) im Prinzip noch ins Auge gefaßt werden. Der dort eingesetzte Chlorwasserstoff ist beim Übergang in das System NH₃-NH₄Cl durch letzteres zu ersetzen. Da mit NH₃ bzw. Amin normalerweise stets im großen Überschuß gearbeitet wird, entsteht eine Divers'sche Lösung¹⁸, in der die Konzentration der Ammonosäure stetig bis zur Sättigung wächst und gegebenenfalls sogar Ammoniumchlorid als feste Phase auftritt. Was in diesen Fällen tatsächlich vor sich geht, ist bisher ungeklärt. Als Anhaltspunkte können dienen einmal eine ausgezeichnete Löslichkeit von Phosphorylamiden, insbesondere des PTA, in diesem System, obwohl sie in reinem flüssigen Ammoniak praktisch unlöslich sind und zum anderen Beobachtungen von Ross¹⁹ am Azaphosphat. Danach unterliegt das Azaphosphat in flüssigem Ammoniak einer Solvolyse unter gleichzeitiger Kondensation gemäß

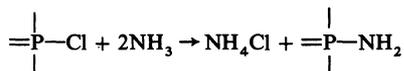


zu Azadiphosphat. Der Versuch, die freie Azaphosphorsäure durch Verdrängung aus dem Tetraalkaliumsalz mit starker Ammonosäure nach

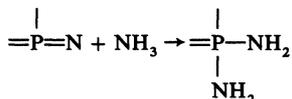


darzustellen, mißlang infolge irreversibler Kondensation zu hochpolymeren, röntgenamorphen Produkten (P:N = 1:3 bis 2:2), die auch mit einem Überschuß an Ammonosäure nicht in Lösung gehen.

Ist diese Variante—Kondensation von PTA im Ammonosystem mit Ammonosäure—tatsächlich gegeben, so sollte sie verschwinden, wenn das Ammoniakangebot so eingestellt wird, daß zwar die Substitution nach



bzw. eine Addition gemäß



ablaufen, das gebildete Ammoniumchlorid aber ungelöst in den Bodenkörper geht und ein Ammonosystem sich nicht ausbildet. Eben diesen Bedingungen wird das eingangs zitierte Patent gerecht.

POLYMERISATIONSERSCHHEINUNGEN DER AMINOLYSE VON TRIMEREM PHOSPHORNITRIDDICHLORID, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$

Eine Fülle offener Probleme bietet das Feld der Aminolyse der Phosphornitridchloride beliebigen Typs. Im Hinblick auf die vorangegangene Diskussion ähnlicher Fragen scheint eine Beobachtung interessant, die von Shaw und Mitarbeitern²⁰ gemacht wurde. Bei einem Vergleich der bei der Aminolyse von trimerem Phosphornitridchlorid mit Äthyl-, *i*-Propyl- und *t*-Butylamin entstehenden Produkte fällt auf, daß dreifach substituierte Produkte mit einer Ausnahme, dem nicht geminalen $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_3$, nicht auftreten oder aber nicht zu fassen sind. Auch das Tris-Äthylamid fand sich nur in sehr geringen Ausbeuten. Eine Übersicht über die Substitutionsfolgen für die genannten primären Amine am $(\text{PNC}_2)_3$ gibt die *Abb. 1*.

Danach folgen den disubstituierten Produkten gleich ob geminaler oder nicht geminaler Konstitution mit der erwähnten Ausnahme unmittelbar die einheitlich geminalen vierfach substituierten. Es wird angenommen, daß die Dreifachsubstituierten, wenn auch als nicht faßbare Zwischenstufen, auf dem Wege zu den Tetrakisalkylaminoderivaten gebildet werden. Sehr wahrscheinlich dürften sie schneller weiterreagieren als sie gebildet werden.

Wenigstens im Falle der Äthylaminderivate—für die beiden anderen Reihen werden entsprechende Angaben nicht gemacht—können diese Annahmenden Sachverhalt nicht befriedigend erklären. In der nachstehenden *Tabelle 1* sind die vorhandenen Daten über Ansatzverhältnisse und Ausbeuten in der Äthylaminreihe zusammengestellt.

In den Versuchen 1 und 2 werden durchaus normale Ausbeuten an den zu erwartenden mono- und disubstituierten Stufen erzielt. Wird das Aminangebot weiter erhöht, wie in den Versuchen 3, 4 und 5 geschehen, so wird neben den in der Tabelle angegebenen Substanzen ein erheblicher Anteil (> 70 Prozent) an zähem hochpolymerem Material mit einem Schmelzpunkt von > 360° vorgefunden. Werden auch die Schwierigkeiten bei der

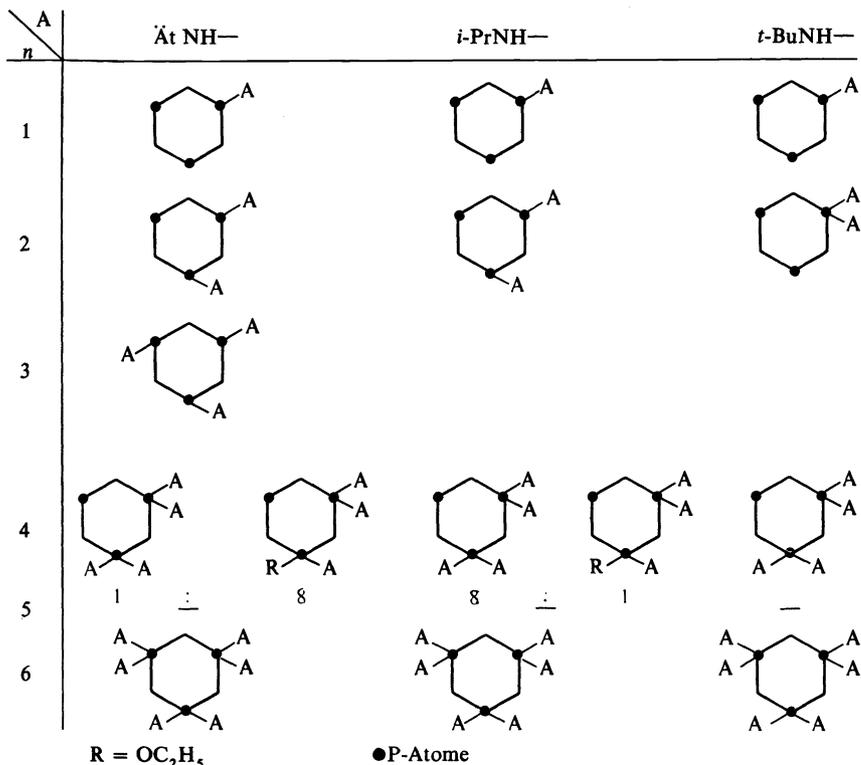


Abb. 1. Die Substitutionsprodukte der Reaktion von trimerem Phosphornitridchlorid mit primären Aminen, AH, in organischen Lösungsmitteln nach Shaw und Mitarbeitern²⁰.

Isolierung der definierten Substanzen erhöht und ihre Ausbeuten erniedrigt, so weist dessenungeachtet das Fehlen geminaler dreifach substituierter Derivate im Verein mit der in ihrem Erwartungsbereich vorherrschenden Polymerisation auf einen Zusammenhang besonderer Art hin, der nach Angaben der Autoren²⁰ auch auf Umsetzungen mit Methylamin oder Ammoniak zutreffen soll.

Das Auftreten von $P_3N_3(NRH)_3OR$ im Versuch 5 erklären die Autoren mit dem Eintritt des das Chloroform stabilisierenden Äthanol in die Reaktion, da nach Eintritt von drei Amingruppen die im System vorhandene Aminkonzentration der des Äthanol gleich wird.

Die Bildung polymeren Materials unter diesen Bedingungen (siedendes Lösungsmittel) ist offenbar auf stark basische und primäre Amine beschränkt. Sie sind es aber auch, die mit der Fähigkeit HCl abspalten zu können, als Katalysatoren für die Phosphornitridchloridpolymerisation in Frage kommen sollten, wie dies von Konecny und Mitarbeitern²¹ für Alkohole, Äther, organische Säuren und Zinn angegeben wird. Daß im betrachteten Falle der als Lösungsmittel verwendete Äther keine Rolle gespielt haben dürfte, zeigt ein Vergleich der Versuche 4 und 5 in Tabelle 1, die sich im angewandten Lösungsmittel (Äther und Chloroform) erheblich, nicht aber im Ergebnis wesentlich unterscheiden.

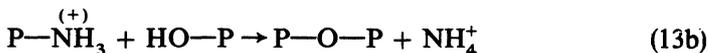
Tabelle 1. Präparative Daten der Umsetzung von $P_3N_3Cl_6$ mit $C_2H_5NH_2$;
Molverhältniszahlen () $P_3N_3Cl_6 : C_2H_5NH_2$; (R = C_2H_5)

Vers. Nr.	$P_3N_3Cl_6$		$C_2H_5NH_2$		Lösungsmittel Art	ml	Ansatzverhältnisse		Substanzen	
	g	mmol	g	mmol			Ausbeuten g	%		
1	20	57 (1)	5,2 (2,03)	116	$(C_2H_5)_2O$	450	20,4	8	$P_3N_3Cl_6$	I
							61		$P_3N_3Cl_5NRH$	II
							6		$P_3N_3Cl_4(NRH)_2$	III
2	20	57 (1)	10,4 (4,05)	231	$(C_2H_5)_2O$	590	21,0	20		II
							72			III
3	20	57 (1)	15,4 (6)	342	$(C_2H_5)_2O$	650	18,5	8		III
							13		$P_3N_3Cl_3(NRH)_3$	IV n.gem.
							4		$P_3N_3Cl_2(NRH)_3OR$	V gem.
4	20	57 (1)	20,7 (8,05)	460	$(C_2H_5)_2O$	650	17,3	17		III
							1			IV
							1			V
5	20	57 (1)	20,7 (8,05)	460	$CHCl_3$	550	17,6	0,5		III
							Spur			IV
							16		$P_3N_3Cl_2(NRH)_4$	VI gem. V
6	10	29 (1)	35 (26,8)	778	C_6H_6	200	9	52	$P_3N_3(NRH)_6$	VII
							20		$P_3N_3(NRH)_6 \cdot HCl$	VIII

Es erscheint vielleicht vermessen, ohne experimentelle Grundlagen allein auf der Basis der bisher zur Polymerisation von Phosphornitridchlorid vorgeschlagenen, größtenteils voneinander abweichenden Mechanismen für den vorliegenden Fall einen Weg zu diskutieren. Wenn trotzdem der Versuch gewagt wird, dann in Anlehnung an die am Phosphoryltriamid diskutierte Problematik und um für die Rolle des Amins eine Arbeitshypothese zu finden.

Zunächst kann mit *Tabelle 1* festgehalten werden, daß die Möglichkeit zur Polymerisation offenbar erst durch den wie auch immer gearteten Angriff des dritten Moleküls Amin auf das bereits zweifach substituierte Produkt (III) geschaffen wird. Als Ursache liegt die Öffnung des Ringes nahe, die wiederum durch die beiden bereits eingetretenen Substituenten begünstigt werden sollte. Da Aminstickstoff in seiner Elektronegativität zwar dem Chlor entspricht, aber einen wesentlich größeren + M-Effekt aufweist, wäre beim Ersatz des Chlors durch Amin mit einer Lockerung der endocyclischen P=N-Bindung zu rechnen, die im disubstituierten Produkt (III) bis zum Bindungsausgleich am Brückenstickstoffatom zwischen den beiden, Amingruppen tragenden, Phosphoratomen führen könnte. Beobachtungen in dieser Hinsicht sind von Goubeau und Mitarbeitern²² bei der Untersuchung der Valenzkraftkonstanten in der Reihe $OPCl_3-OP(NR_2)_3$ gemacht worden.

In der Reaktionslösung ist der größte Teil des vorgelegten Amins für die Stufe (IIIb) mit fünf von sechs bzw. acht Molen verbraucht und die Konzentration damit so gesunken, daß dieser reaktive Zwischenzustand (IIIb) nicht wie etwa im Versuch 6 unter vollständiger Amidierung des $(PNCl_2)_3$



läßt sich zwanglos deuten, wenn für (13a) angenommen wird, daß die bei kondensierten Phosphaten an den Enden befindlichen schwachen Säurefunktionen nicht betätigt werden. Ist die OH-Gruppe deprotoniert, so bleibt das Amidodiimidotriphosphation $[\text{P}_3\text{O}_7(\text{NH})_2\text{NH}_2]^{4-}$ existent. Wird sie zum $[\text{HOP}_3\text{O}_6(\text{NH})_2\text{NH}_2]^{3-}$ protoniert, kann die Recyclisierung unter Stickstoffhalt nach (13a) stattfinden. Erfolgt die Protonierung bei gesunkenem pH auch an der NH_2 -Gruppe, läuft (13b) ab.

Im ganzen klassisch muten die Verhältnisse bei der thermischen Kondensation^{26–28} der Amidophosphate an. Sie sind insofern vielfältiger, als sie neben (13a, b) auch noch einen dritten Weg gemäß



eröffnen, auf dem aus Monoamidophosphat das Imidodiphosphat entsteht, das weiterer Kondensation mit Monoamidophosphat bei höheren Temperaturen zu Nitridotriphosphat unterliegt.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ M. Horiguchi und M. Kandatsu. *Nature, London*, **184**, 901 (1959).
- P. Mastalerz. *Postepy Biochem.* **15**, 151 (1969).
- ² E. Fluck. 'Phosphorus-nitrogen chemistry' in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. IV, S.344 ff. Interscience: New York (1967).
- ³ H.-A. Lehmann und W. Schneider. *DDR-Pat. Nr 54342* (von 5.3. 1967), W. Schneider. *Dissertation*, TU-Dresden (1967).
- ⁴ Monsanto Co. *BRD-Pat. Nr 2227948* (von 14.12.1972).
- ⁵ R. Graf. *Chem. Ber.* **92**, 509 (1959);
- R. Appel und G. Berger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327**, 114 (1964).
- ⁶ H. Bock und W. Wiegäbe. *Chem. Ber.* **99**, 277 (1966).
- ⁷ S. K. Das, R. Keat, R. A. Shaw und B. C. Smith. *J. Chem. Soc.* 5032 (1965).
- ⁸ P. S. Taylor und F. H. Westheimer. *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 553 (1965).
- ⁹ F. H. Westheimer, C. Clapp und J. Wiseman. Vortrag auf dem XXIV. IUPAC Kongress, Hamburg 1973 in Vol. IV: Compounds of Non-metals, p 67. Butterworths: London (1974).
- ¹⁰ M. Goehring und K. Niedenzu. *Chem. Ber.* **89**, 1771 (1956).
- ¹¹ L. Riesel, E. Herrmann, H. Pätzmann, R. Somieski, H. Kroschwitz, D. Schröter und H.-A. Lehmann. *Z. Chem.* **10**, 466 (1970), vorgetragen auf dem I. Symposium über Anorganische Phosphorverbindungen, Prag 1970.
- ¹² R. Somieski. *Dissertation*. TU-Dresden (1973).
- ¹³ K. Ellis, D. J. H. Smith und S. Tripett. *J. Chem. Soc. (Perkin I)*, 1185 (1972).
- ¹⁴ Z. Skrowaczewska und P. Mastalerz. *Roczniki Chem.* **29**, 415 (1955).
- ¹⁵ S. Richter. *Dissertation*. TU-Dresden (1972).
- ¹⁶ W. Feldmann und E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328**, 113 (1964).
- ¹⁷ E. Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 183 (1973).
- ¹⁸ E. Divers. *Z. Phys. Chem.* **26**, 430 (1898).
- ¹⁹ B. Ross. *Z. Naturf.* **28b**, 360 (1973);
- W. Dyroff. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 57 (1973).
- ²⁰ R. N. Das, R. A. Shaw, B. C. Smith und M. Woods. *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 709 (1973).
- ²¹ J. O. Konecny und C. M. Douglas. *J. Polym. Sci.* **36**, 195 (1959);
- M. Y. Gray. *J. Polym. Sci.* **42**, 383 (1960).
- ²² D. Köttgen, H. Stoll, A. Lentz, R. Pantzer und J. Goubeau. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 62 (1971).
- ²³ A. B. Burg und A. P. Caron. *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 836 (1959).
- ²⁴ O. T. Quimby und T. J. Flautt. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 220 (1958).
- ²⁵ W. Wanek, V. Novobilsky und E. Thilo. *Z. Chem.* **7**, 109 (1967).

H.-A. LEHMANN

- ²⁶ R. Klement und G. Biberacher. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283**, 246 (1956).
²⁷ E. Steger und G. Mildner. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333**, 38 (1964).
²⁸ K. Dostal und L. Meznik. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3834 (1971).
²⁹ H. W. Roesky und E. Niecke. *Z. Naturf.* **24b**, 1101 (1969).