

PSEUDOCHALCOGENOPHOSPHATE

Helmut Köhler

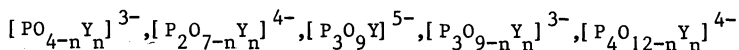
Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 402 Halle/
Saale, DDR

Abstract - Partial oxygen replacement of oxophosphates by monovalent ligands such as halides or pseudohalides (X^-) leads generally to substituted phosphates carrying fewer negative charges. The substituents occupy terminal positions.

Novel substituted phosphates with four negative charges and with substituents either in terminal or bridging positions may be obtained by partial oxygen substitution of oxophosphates by pseudo-chalcogenide ligands Y^{2-} ($Y = \text{e.g. NCN or C(CN)}_2$).

Synthetic routes to pseudo-chalcogen-modified phosphates, their structures and reactivities, are determined mainly by the following properties of the ligands Y^{2-} , typical of pseudo-chalcogenides: (a) pseudo-chalcogenide-pseudo-halide isosterism; (b) high basicity of the anions Y^{2-} and YH^- , leading to a remarkable tendency for base-acid reactions and (c) participation of pseudo-chalcogen groups in resonance systems.

Phosphates substituted generally with terminal pseudo-chalcogen groups may be prepared by reactions of phosphorus oxides, condensed phosphates, phosphorus halides, amides and alkoxides, with anions Y^{2-} and YH^- as nucleophilic agents. Properties and structures of pseudo-chalcogeno-mono-, di- and -oligophosphates



are discussed, from the points of view of basicity, salt formation compared with analogous compounds, possibilities of chromatographic separation and interpretation of results of ^{31}P -NMR and IR spectroscopy. Substituted diphosphates with bridging pseudo-chalcogen groups are known for $Y = \text{NCN}$ in different isomeric forms.

As representatives of pseudo-chalcogen-modified phosphates, containing both bridging and terminal substituents carodiimido-cyanamidophosphates $[PO_{3-n}(\text{NCN})_n - \text{NCN} - PO_{3-n}(\text{NCN})_n]^{4-}$ are described.

Pseudo-chalcogenophosphates are generally characterized by their similarities with oxophosphates and pseudo-halogenophosphates. Thus the chemistry of pseudo-chalcogenophosphates which has been uncovered may be used to open new possibilities in the oxophosphate chemistry too.

Analogies between pseudo-chalcogeno- and pseudo-halogenophosphates are demonstrated by the comparison of the reactivities of homologous phosphorocyanamides, cyanates and isocyanates.

EINLEITUNG

Nach der weitgehenden Erschließung des Systems der Oxophosphate (Refs. 1,2) gewinnen in neuerer Zeit substituierte Phosphate zunehmend an Interesse. Partieller Sauerstoffaustausch der Oxophosphate durch Halogen- oder Pseudohalogengruppen führt zu Halogeno- oder Pseudohalogenoxophosphaten mit dem gemeinsamen Kennzeichen einer in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad verminderten Anionenladung (Refs. 3,4,5) (vgl.Tab.1). Substituierten Phosphaten dieses Typs stehen gemischte Chalkogenophosphate gegenüber, von denen bisher vorrangig Thiooxophosphate untersucht wurden und für die Konstanz der Anionenladung unabhängig vom Substitutionsgrad typisch ist.

Interessante Querbeziehungen zu beiden Typen substituierter Phosphate weist die relativ neue Verbindungsklasse der Pseudochalkogenoxophosphate auf, über die hier zu berichten ist.

Charakteristische Merkmale dieser Verbindungsgruppe sind:

- Konstanz der Ionenladung unabhängig vom Substitutionsgrad.
- Möglichkeit von terminalen- oder Brückenpositionen der Pseudochalkogen-
gruppen (vgl.Tab.1).
- Parallelen in der Reaktivität zwischen Pseudohalogeno- und Pseudochalko-
genophosphaten aufgrund der Isosteriebeziehung Pseudohalogen-Pseudochal-
kogen.

Tabelle 1 bietet einen Überblick über einige mögliche, noch nicht in allen Fällen realisierte Grundtypen substituierter Phosphate (vor allem substituierte Diphosphate $[P_2O_{7-n}X_n]^{(4-n)-}$ sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden), durch den insbesondere die unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten von Halogen- und Pseudohalogengruppen einerseits, von Chalkogen- und Pseudochalkogensubstituenten andererseits verdeutlicht werden sollen.

TABELLE 1. Grundtypen substituierter Mono- und Diphosphate

Oxophosphate	subst. Phosphate			
PO_4^{3-}	PO_3X^{2-}	$PO_2X_2^-$		
	PO_3Y^{3-}	$PO_2Y_2^{3-}$	POY_3^{3-}	PY_4^{3-}
$P_2O_7^{4-}$	$O_3POPO_2X^{3-}$	$XO_2POPOX_2^-$		
	$O_3POPO_2Y^{4-}$	$Y_2OPOPOY_2^{4-}$		
	$O_3PYPO_3^{4-}$	$Y_2OPYPOY_2^{4-}$		

X = z.B. Halogenid, Pseudohalogenid

Y = Chalkogenid, Pseudochalkogenid

Mit den Pseudochalkogenophosphaten wird eine Stoffklasse vorgestellt, die ausgehend von spezifischen Arbeitsergebnissen der Cyanocarbon- und Cyanostickstoffchemie erschlossen werden konnte. Nachdem bereits früher über einige Untersuchungsergebnisse an Cyanamido-mono- und -diphosphaten, als den ersten Vertretern der neuen Verbindungsklasse berichtet wurde (Ref. 6), soll hier ein umfassenderer Überblick zum gegenwärtigen Stand der Untersuchungen an Pseudochalkogenophosphaten als einer neuen Klasse substituierter Phosphate gegeben werden.

Dabei erscheinen zunächst einige Bemerkungen zum Pseudochalkogenbegriff erforderlich, da dieser neue Terminus noch nicht generell eingeführt ist. Während die Kennzeichnung solcher einwertiger Anionen wie Cyanid, Azid oder der Cyanate als Pseudohalogenide durch Birckenbach bereits vor mehr als 50 Jahren erfolgte (Ref. 7), wurde der Vorschlag, zweiwertige Anionen wie Cyanamid oder Dicyanmethanid, ferner auch Acetylid, Azomethanid oder Ketenid als Pseudochalkogenide zu klassifizieren, erst in neuerer Zeit formuliert (Refs. 8,9), nachdem die Sauerstoffanalogie der $C(CN)_2$ -Gruppe bereits früher erkannt worden war (Refs. 10,11). Breite und Brauchbarkeit paralleler Pseudohalogen- und Pseudochalkogenbegriffe folgen auch aus interessanten Überlegungen, nach denen fernerhin Carbonylmetallate $M(CO)_n^-$

und $M(\text{CO})_n^{2-}$ aufgrund ihrer spezifischen Reaktivitäten den Reihen der Pseudohalogenide bzw. Pseudochalkogenide zuzuordnen sind (Ref. 12). Unter den typischen, die Stoffklasse kennzeichnenden Merkmalen der Pseudochalkogenide, seien im folgenden diejenigen angeführt, die zugleich von Bedeutung für das Verständnis der Chemie der Pseudochalkogenophosphate sind:

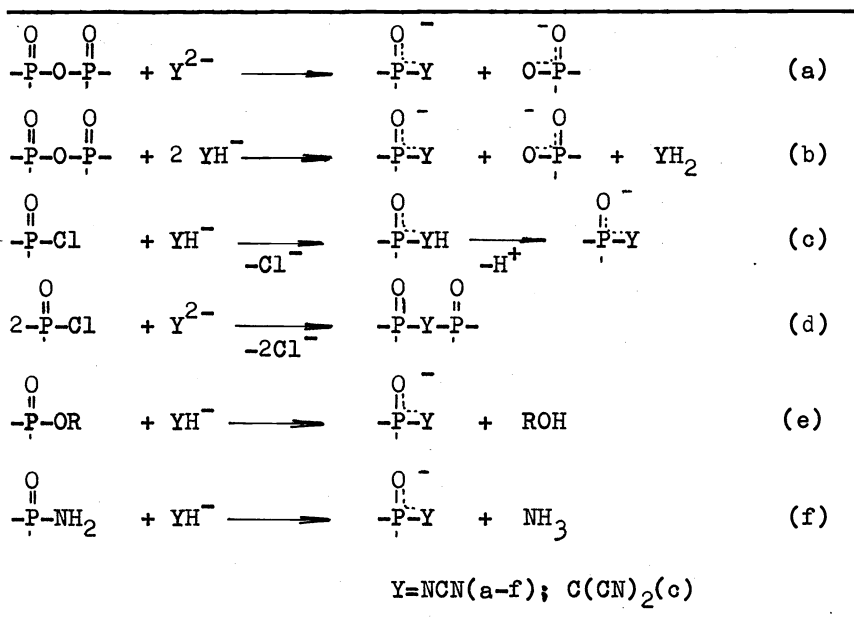
- Pseudochalkogenide und Pseudohalogenide bilden isostere Ionenpaare (z.B. NCN^{2-} - NCO^- ; C_2^{2-} - CN^- ; $\text{C}(\text{CN})_2^{2-}$ - $\text{N}(\text{CN})_2^-$; etc.) (Ref. 9).
 - Pseudochalkogenidanionen Y^{2-} und YH^- sind durch ausgeprägte, mit O^{2-} bzw. OH^- vergleichbare Basizitäten gekennzeichnet (Ref. 8).
 - Pseudochalkogenide reagieren in typischer Weise mit Nichtmetalloxiden zu Pseudochalkogenooxoanionen, die Vergleichbarkeit der Reaktanten Na_2NCN und Na_2O sei durch Gegenüberstellungen der Reaktionen (1,2) demonstriert (Ref. 8).
- $$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{Na}_2\text{NCN} \longrightarrow 2 \text{Na}_3\text{PO}_3\text{NCN} + 2 \text{Na}_3\text{PO}_2(\text{NCN})_2 \quad (1)$$
- $$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{Na}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{Na}_3\text{PO}_4 \quad (2)$$
- Pseudochalkogengruppen werden generell in das mesomere Bindungssystem von Anionen unter Erhöhung der Ladungsdelokalisation und mit der Folge einer gegenüber den Oxoanionen verringerten Basizität der substituierten Anionen einbezogen (Ref. 8) (vgl. Formelbilder 19,20).

SYNTHESE VON PSEUDOCHALKOGENOPHOSPHATEN

Bei der Ausarbeitung der verschiedenen Synthesevarianten für Pseudochalkogenophosphate hat sich die systematische Verfolgung der Analogien in der Reaktivität Pseudochalkogenid/Hydrogenpseudochalkogenid - Chalkogenid/Hydrogenchalkogenid durchweg bewährt.

Einen Überblick über einige Möglichkeiten zur Synthese von Pseudochalkogenophosphaten, wie sie bisher am Beispiel der Cyanamidophosphate (a-f) bzw. Dicyanmethylenophosphate (c) erprobt worden sind, vermittelt Tabelle 2.

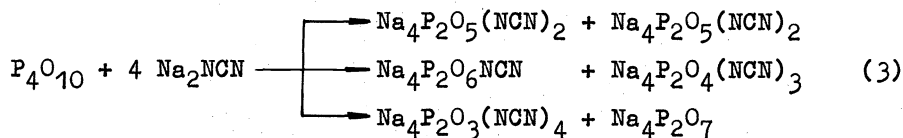
TABELLE 2. Synthesewege für Pseudochalkogenophosphate



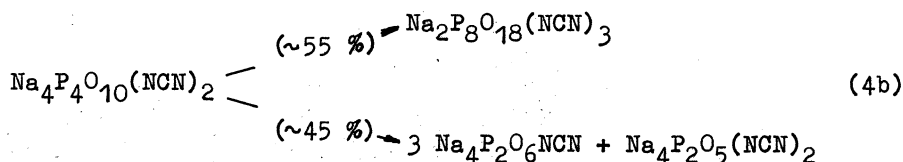
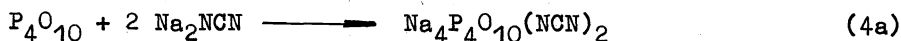
Cyanamidolyse von P-O-P-Bindungen

Führt man Säure-Base-Reaktionen von P_4O_{10} mit Dialkalicyanamid im Temperaturbereich von etwa 250-400°C in variierenden Molverhältnissen durch, so erhält man nicht nur gemäß (Gl.1) Cyanamidomonophosphate, sondern auch Cyanamido-di- und -ultraphosphate.

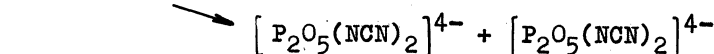
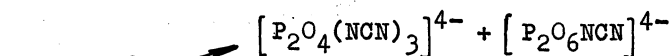
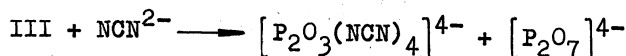
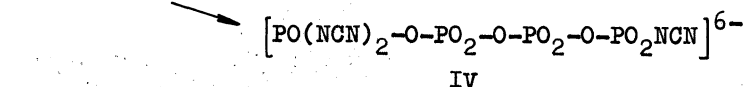
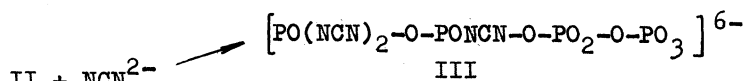
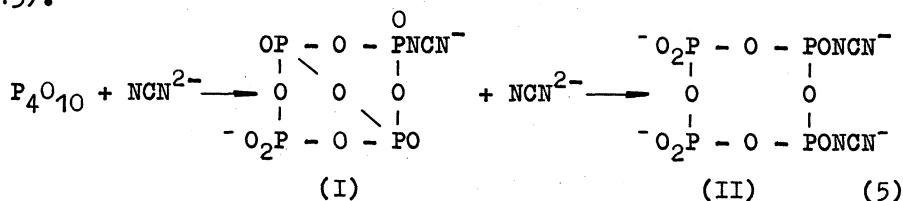
Reaktionen im Molverhältnis P_4O_{10}/M_2NCN wie 1:4 liefern gemäß (Gl.3) Gemische von Cyanamidodiphosphaten, $Na_4[P_2O_{7-n}(NCN)_n]$ ($n=1-4$), wobei die Anteile der einzelnen Cyanamidodiphosphate in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur innerhalb gewisser Grenzen variabel sind.



Setzt man P_4O_{10} mit Dinatriumcyanamid im Molverhältnis 1:2 um, so erhält man nicht, wie zunächst erwartet gemäß Gl. (4a) Cyanamidometaphosphate, vielmehr erweisen sich diese Primärprodukte als thermisch instabil, sie gehen unter den Synthesebedingungen über Reorganisationsreaktionen in Cyanamidodiphosphate sowie Cyanamidoultraphosphate über (Gl. 4b) (Ref. 13).

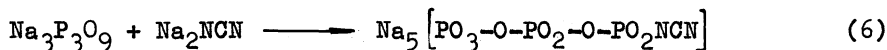


Für die Reaktion von P_4O_{10} mit Na_2NCN im Molverhältnis 1:4 wird ein deutlicher Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Zusammensetzung der resultierenden Reaktionsgemische von Cyanamidodiphosphaten $Na_4P_2O_{7-n}(NCN)_n$ beobachtet. Während bei höheren Reaktionstemperaturen ($\sim 400^\circ C$) ein weitgehend statistischer Angriff des NCN^{2-} -Ions auf Ausgangs- und Intermediärprodukte anzunehmen ist, sind bei niedriger Temperatur ($\sim 300^\circ C$) solche Positionen für den nucleophilen Angriff des Pseudochalkogenid-Ions bevorzugt, die bereits NCN -Substituenten enthalten. Die ersten Reaktionsschritte dürften dabei wie auch im Falle der Reaktion im Molverhältnis 1:2 in der Bildung eines in Nachbarstellung disubstituierten Dicyanamido-tetrametaphosphates (II) über ein Cyanamidoultraphosphat (I) zu sehen sein (Reaktionsfolge 5) (Ref. 13).

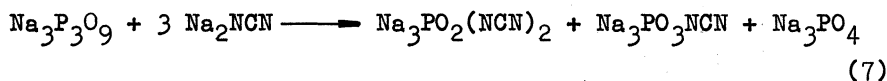


Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie im Falle der Feststoffreaktionen P_4O_{10}/Na_2CN ist offenbar auch für die Cyanamidolyse von P_4O_{10} in wässrig/alkalischem Medium anzunehmen. Hier stellt das Cyanamid-Ion ein gegenüber Hydroxid bzw. Wasser erstaunlich ausgeprägt konkurrenzfähiges nucleophiles Agens dar. So konnte bei Reaktionen von P_4O_{10} mit einer 4-molaren NH_2CH -Lösung in Gegenwart von 8 Mol NaOH ein Reaktionsgemisch erhalten werden, das neben nur etwa 10 % Oxophosphaten etwa 90 % Cyanamidophosphate mit den Anionen $[P_2O_6NCN]^{4-}$ und $[P_2O_5(NCN)_2]^{4-}$ als vorherrschenden Reaktionsprodukten enthielt (Ref. 14).

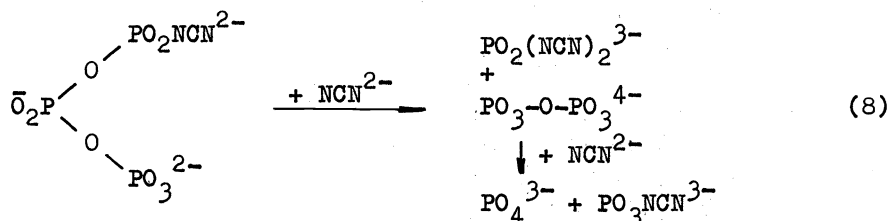
Die Möglichkeit der cyanamidolytischen Spaltung von P-O-P-Bindungen wurden auch an einigen cyclischen Metaphosphaten untersucht. Setzt man Natriumtrimetaphosphat mit Dinatriumcyanamid in wässrigem Medium um, so erhält man als Primärprodukt der Reaktion in etwa 30-proz. Ausbeute Natriumcyanamidotripolyphosphat (Gl.6), eine Verbindung, die auch durch Spaltung von Cyanamidotrimetaphosphat mit OH^- zugänglich ist (Refs. 15,16).



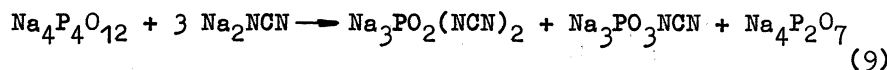
Einen vollständigen Abbau der Ausgangsverbindung beobachtet man bei Feststoffreaktionen von Trimetaphosphat mit Dinatriumcyanamid. Gemäß Gl.(7) entstehen im Temperaturbereich um $400^\circ C$ Monophosphate in etwa äquimolarem Verhältnis.



Der auch hier anzunehmenden Intermediärbildung von Cyanamidotripolyphosphat folgt ganz offenbar ein Abbau des kondensierten Phosphats vom substituierten Kettenende her (Reaktionsfolge 8).



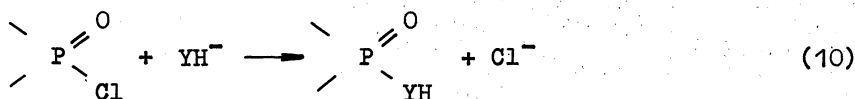
Die Cyanamidolyse von Tetrametaphosphat liefert unter den Bedingungen einer Feststoffreaktion im Molverhältnis 1:4 Monocyanamido-monophosphat als vorherrschende Komponente, während die Reaktion im Molverhältnis 1:3 näherungsweise durch Gl.(9) beschrieben werden kann.



Verringert man das Verhältnis der Reaktionspartner Metaphosphate/Dinatriumcyanamid in den molaren Bereich wie 1:2 oder 1:1, erhält man neben nichtumgesetztem Metaphosphat die gleichen Reaktionsprodukte wie bei höheren molaren Verhältnissen; offenbar verläuft der weitere cyanamidolytische Abbau der intermediär auftretenden Polyphosphate rascher als der Primärangriff des NCN^{2-} auf die intakten cyclischen Metaphosphate (Ref. 17).

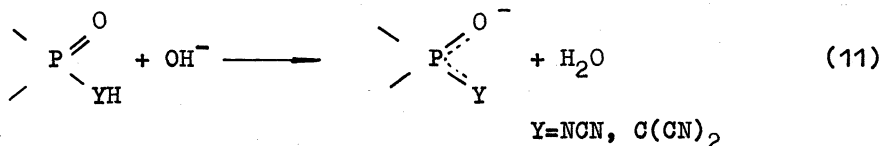
Pseudochalkogenolyse von P-Cl-Bindungen

Während bei der Synthese von Cyanamidophosphaten durch Cyanamidolyse von P-O-P-Bindungen im allgemeinen Gemische von Cyanamidophosphaten entstehen, bietet sich als Weg zur Darstellung einzelner Cyanamidophosphate sowie weiterer Pseudochalkogenophosphate die Pseudochalkogenolyse von Phosphorylhalogeniden an. Im Fall der Cyanamidolyse können dabei zugleich neben Cyanamidophosphaten mit terminalen Positionen der NCN-Gruppe kondensierte modifizierte Phosphate mit NCN-Brückengruppierungen erhalten werden. Nucleophile Substitutionsreaktionen des Typs (10) führen

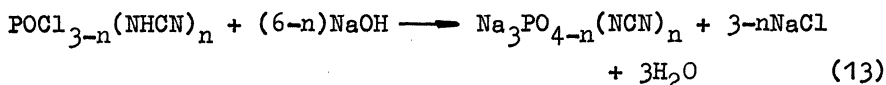
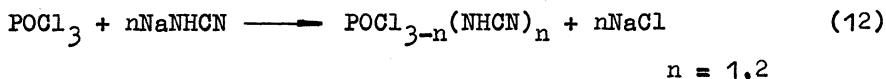


zunächst zu Phosphorylhydrogenopseudochalkogeniden, thermisch vielfach

recht unbeständigen Verbindungen, die durch Deprotonierung z.B. mit OH^- in Pseudochalkogenophosphate überführt werden können (Gl.11).



Bei Reaktionen von POCl_3 mit NaNHCN in Acetonitril lassen sich im Temperaturbereich um -20°C bis zu zwei Cl-Atome gegen Hydrogencyanamid-Reste austauschen, die gemäß Gl.(1) entstehenden Hydrogencyanamidophosphorylchloride sind nur bei tiefen Temperaturen beständig. Durch weitere Reaktionen mit NaOH lassen sie sich leicht in die Natriumcyanamidomonophosphate überführen (Gl.13) (Ref. 18).



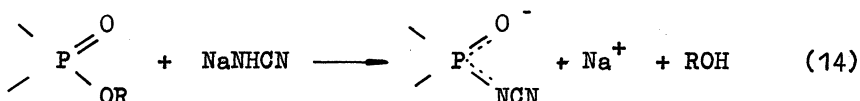
Unterwirft man POCl_3 einer Cyanamidolyse in wäßrig/alkalischem Medium, so läßt sich unter den Hauptprodukten der Reaktion auch das dreifach substituierte Monophosphation $[\text{PO}(\text{NCN})_3]^{3-}$ nachweisen (Ref. 19). Während POCl_3 mit $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ in Acetonitril kaum oder nur sehr langsam reagiert, führt der Einsatz des Silbersalzes $\text{AgCH}(\text{CN})_2$ zur Bildung von $\text{POCl}_2\text{CH}(\text{CN})_2$, einer Verbindung, die sich mit NaOH in das Dicyanmethylenphosphat $[\text{PO}_3\text{C}(\text{CN})_2]^{3-}$ überführen läßt (Ref. 20). $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ reagiert mit NaNHCN bzw. $\text{AgCH}(\text{CN})_2$ ähnlich POCl_3 unter Bildung der Hydrogencyanamidodiphosphorylderivate $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_{4-n}(\text{NHCN})_n$ ($n=1-4$) bzw. Dicyanmethylenodiphosphorylchloride $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_{4-n}(\text{CH}(\text{CN})_2)_n$ ($n=1,2$), die sich mit NaOH weiter zu den entsprechenden Pseudochalkogenodiphosphaten $[\text{P}_2\text{O}_{7-n}(\text{NCN})_n]^{4-}$ ($n=1-4$) und $[\text{P}_2\text{O}_{7-n}(\text{C}(\text{CN})_2)_n]^{4-}$ ($n=1,2$) umsetzen lassen (Refs. 18,20).

Das durch Gl.(10) repräsentierte Syntheseprinzip für Pseudochalkogenophosphate läßt sich problemlos auf die Herstellung einer ganzen Reihe von Organopseudochalkogenophosphorsäure-derivaten etwa der Typen $(\text{RO})_2\text{PXYH}$, $(\text{RO})_2\text{PXYM}$, $\text{R}(\text{RO})\text{PXYH}$, $\text{R}(\text{RO})\text{PXYM}$, $\text{RPXY}(\text{YH})_2$, RPXY_2M_2 ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$; $\text{Y}=\text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$; $\text{M}=\text{Alkalimetall}$) ausdehnen (Refs. 21-27). Cyanamidometaphosphate $[\text{P}_2\text{O}_6-n(\text{NCN})_n]^{3-}$ ($n=1-3$) bzw. $[\text{P}_4\text{O}_{12-n}(\text{NCN})_n]^{4-}$ ($n=1-4$) werden durch Chlor-Hydrogencyanamid-Austausch-Reaktionen aus den entsprechenden Metaphosphorsäurechloriden $\text{P}_3\text{O}_6\text{Cl}_3$ bzw. $\text{P}_4\text{O}_8\text{Cl}_4$ erhalten (Ref. 28).

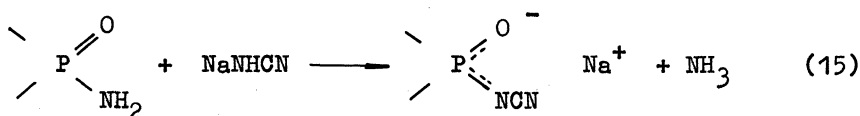
Schließlich führen Halogen-Pseudochalkogen-Austauschreaktionen auch zur Bildung von Pseudochalkogen-verbrückten Phosphaten. Nachdem Organophosphor-derivate des Carbodiimids, etwa des Typs $\text{R}_2\text{PX-NCN-PXR}_2$ bereits seit längerem bekannt sind (Ref. 30), konnte als Ausgangsverbindung für eine Reihe weiterer Carbodiimid-verbrückter Phosphorsäurederivate aus POCl_3 und M_2NCN Bis(dichlorphosphoryl)carbodiimid gewonnen werden (Ref. 28). Hydrolyse dieser Verbindung führt zu Carbodiimidodiphosphat $[\text{PO}_3-\text{NCN-PO}_3]^{4-}$, während durch Cyanamidolyse und nachfolgende Umsetzung mit NaOH mit der Reihe der Carbodiimido-cyanamidodiphosphate $[\text{PO}_{3-n}(\text{NCN})_n-\text{NCN-PO}_{3-n}(\text{NCN})_n]^{4-}$ pseudochalkogen-modifizierte Diphosphat-Anionen zugänglich werden, die NCN -Gruppen sowohl in verbrückender als auch terminaler Position enthalten (Ref. 28).

Amidolyse oder Alkohololyse des $\text{P}_2\text{O}_2(\text{NCN})\text{Cl}_4$ führt zu den entsprechenden Estern $(\text{RO})_2\text{PO-NCN-PO}(\text{OR})_2$ bzw. Amiden $(\text{R}_2\text{N}_2)\text{PO-NCN-PO}(\text{NR}_2)_2$ der Carbodiimidodiphosphorsäure.

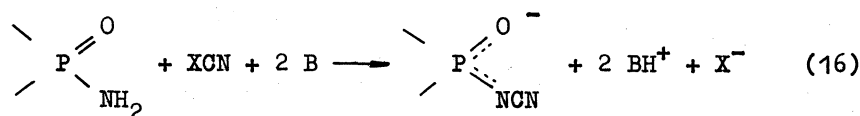
Als weitere Synthesemethoden für Cyanamidophosphate wurden Cyanamidolysereaktionen von Alkylphosphaten am Beispiel des Triethylphosphats untersucht. Dabei erhält man gemäß der allg. Gl. (14) durch stufenweise Eliminierung von Ethanol Ethylcyanamidophosphate $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PONCN}]$ und $\text{Na}_2[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PO}(\text{NCN})_2]$ (Ref. 25).



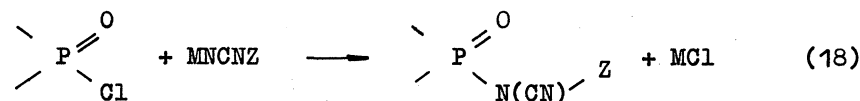
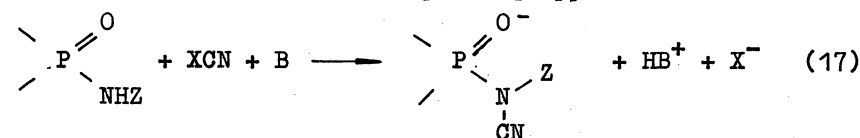
Auch Phosphorsäureamide lassen sich bei höherer Temperatur durch Reaktion mit NaNHCN in Cyanamidophosphate überführen (Gl. 15).



Auf dem durch Gl.(15) angegebenen allgemeinen Reaktionsweg konnten so aus $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{NH}_2$ Natrium-monocyanamidophosphat $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{NCN}$ sowie aus $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ neben weiteren Reaktionsprodukten die bereits oben erwähnte dreifach-substituierte Verbindung $\text{Na}_3[\text{PO}(\text{NCN})_3]$ erhalten werden (Ref. 19). Phosphorsäureamide lassen sich schließlich auch durch Reaktion der Aminofunktion mit Halogencyan in Gegenwart von Protonenakzeptoren in Cyanamidophosphate überführen (Ref. 19) (Gl.16).



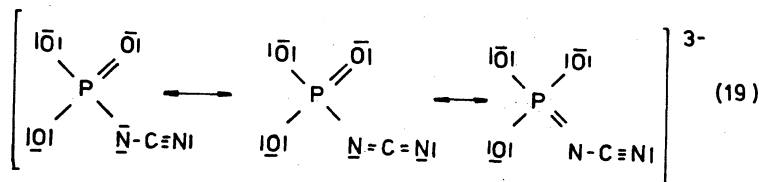
Eine Reihe weiterer Cyanamidophosphorsäurederivate werden erhalten, indem man Halogencyan mit Amido(Imido)phosphorsäurederivaten (Gl.17) bzw. Phosphorylchloride mit entsprechenden Metallcyanamidderivaten zu Reaktion bringt (Gl.18) (Z=z.B. Alkyl-Aryl-Phosphorylgruppen).

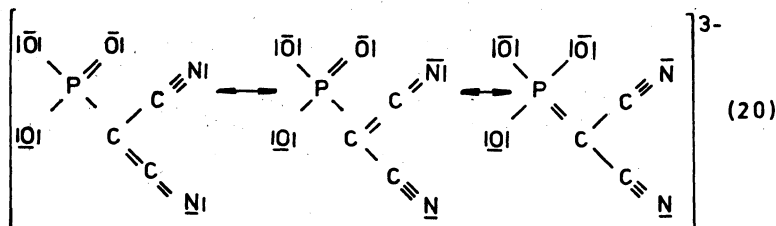


Besonderes Interesse verdienen dabei mögliche bindungsisomere Carbodiimid- bzw. Cyanamidabkömmlinge (Ref.39).

STRUKTUREN UND EIGENSCHAFTEN DER PSEUDOCHALCOGENOPHOSPHATE

Bedingt durch die weitgehende Einbeziehung der Pseudochalkogengruppen in das mesomere Bindungssystem der Anionen und die daraus folgende größere Ladungsdelokalisation (vgl. Formelbilder (19), (20)) führt die stufenweise Substitution von Sauerstoffatomen durch Pseudochalkogengruppen generell zu Anionen verringerter Basizität, wie z.B. an der sehr deutlichen Abnahme der pK_A -Werte in der Reihe homologer Anionen $[\text{PO}_{4-n}(\text{NCN})_n]^{3-}$ ($n=0-3$) ablesbar ist (Ref.19,29).





Auch in den IR-Spektren der Verbindungen spiegelt sich die Einbeziehung der Pseudochalkogengruppen in das mesomere Bindungssystem der Anionen. Sie kommt vor allem in signifikanten Verschiebungen der ν (NCN)- bzw. ν (CN)-Frequenzen gegenüber jenen der Chalkogenhydride H_2Y nach tieferen Wellenzahlen zum Ausdruck. So werden an Cyanamido- und Dicyanmethylenphosphaten die ν (NCN)- und ν (CN)-Banden im Bereich von $2140-2190\text{ cm}^{-1}$ beobachtet; dieser Bereich ist auch für die ganze Reihe weiterer bekannter Pseudochalkogenoxo-anionen charakteristisch (Ref. 8,20). Diese Frequenzen liegen für die Reihe homologer Pseudochalkogenomonophosphate wie folgt: PO_3NCN^{3-} 2150, $PO_2(NCN)_2$ 2150, $PO(NCN)_3^{3-}$ 2130 (Sch), 2168, 2185, $PO_3C(CN)_2^{3-}$ 2180 cm^{-1} (Refs. 19,20). Die NMR-Spektren der Pseudochalkogenophosphate weisen gegenüber homologen Oxophosphaten im allgemeinen nur relativ geringe Verschiebungen der P- 31 -NMR-Signale nach tieferem Feld auf, wie dies etwa ein Vergleich homologer (substituierter) Mono- und Diphosphate anzeigt (Tab. 3).

TABELLE 3. ^{31}P -NMR-Signale homologer Mono- und Diphosphate

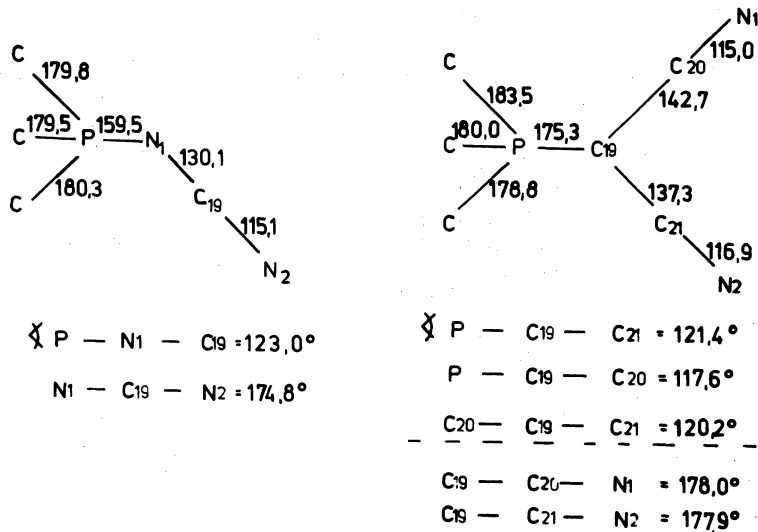
	PO_3Y^{3-}	$PO_2Y_2^{3-}$	POY_3^{3-}	
Y : O	+5,5			(ppm)
Y : NCN	+5,4	+7,5	+12,5	
Y : $C(CN)_2$	+6,1	-	-	

	$O_3P-O-PO_2Y$	$O_2YP-OPO_2Y^{4-}$	$Y_2OP-O-POY_2^{4-}$	
Y : O	-5,7			(ppm)
Y : NCN	-4,5; +5,8	+5,5	+8,5	
Y : $C(CN)_2$	-5,1; +3,0	+3,0	-	

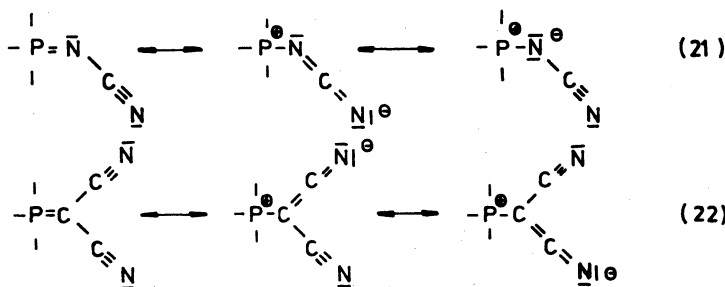
Es kann offenbar davon ausgegangen werden, daß die Gruppenelektro-negativitäten der NCN- und $C(CN)_2$ -Gruppen mit der von Sauerstoff vergleichbar sind und auch die Hybridisierungsverhältnisse am Phosphor durch Chalkogen-Pseudochalkogen-Austausch nur wenig verändert werden.

Leider liegen bisher keine Röntgenstrukturuntersuchungen an Pseudochalkogenophosphaten vor. Gewisse Rückschlüsse auf die Strukturen auch von anionischen Pseudochalkogenderivaten lassen aber die vorliegenden Röntgenstrukturdaten von Triphenylphosphin-pseudochalkogeniden $(C_6H_5)_3PY$ zu. Dies wird durch die Vergleichbarkeit der ^{31}P -NMR-Daten für die homologen Verbindungen $(C_6H_5)_3PY$ (Y=O: +27; NCN +25,8; $C(CN)_2$ +26,1) sowie durch die Lage der ν (CN)-Frequenzen (Y=NCN: 2185; $C(CN)_2$ 2165, 2195 cm^{-1}) in dem auch für Pseudochalkogenophosphate typischen Bereich unterstrichen (Ref. 31).

Für $(C_6H_5)_3PNCN$ und $(C_6H_5)_3PC(CN)_2$ (Ref. 31) werden folgende, die Bindungsverhältnisse der P-Pseudochalkogen-Gruppierung kennzeichnende Bindungslängen und -winkel gefunden (Ref. 32):



Die hier nicht angeführten Bindungswinkel am Phosphor weisen für die vorliegenden Verbindungen wie auch für weitere homologe Organophosphinpseudo-chalkogenide $(C_6H_5)_3(n-C_3H_7)_2PC(CN)_2$ (Ref. 33), $(C_6H_5)_3PCCO$ (Ref. 34) und $(C_6H_5)_3PCCS$ (Ref. 35) nur geringfügige Abweichungen von der Tetraederstruktur aus. Die P-N- und P-C-Abstände sind für $(C_6H_5)_3PNCN$ und $(C_6H_5)_3PC(CN)_2$ gegenüber den für vorliegende P-Y-Einfachbindungen anzunehmenden Werte verkürzt, sie liegen für das Cyanamidderivat in dem auch an Cyclophosphazenen beobachteten Bereich (Ref. 36); die Verkürzung der P-C-Bindung ist gegenüber der P-C-Einfachbindung jedoch für $(C_6H_5)_3PC(CN)_2$ weniger markant wie für die homologen Verbindungen $(C_6H_5)_3PY$ (Y=CCO, CCS) (Refs. 34, 35). Die an Phosphor gebundenen N- bzw. C-Atome der Pseudochalkogengruppen sind sp^2 -hybridisiert; die auftretenden Abweichungen von der erwarteten Linearität der NCN- bzw. CCN-Gruppierungen werden in gleicher Weise bei einer Reihe ähnlicher Verbindungen wie den verschiedenen Derivaten linearer Pseudohalogenide (z.B. NCN^-), Dicyanamid oder Tricyanmethanid beobachtet (Ref. 37). Die Bindungsverhältnisse der Triphenylphosphinpseudochalkogenide $(C_6H_5)_3PY$ (Y=NCN, C(CN)₂) lassen sich damit recht gut durch die mesomeren Grenzformeln (21, 22) beschreiben, die Querbeziehungen auch zu den oben diskutierten mesomeren Grenzformeln anionischer Pseudochalkogenophosphate (20, 21) erkennen lassen.



Systematische Untersuchungen zum chromatographischen Verhalten der Pseudo-chalkogenophosphate haben gezeigt, daß bei Einsatz alkalischer Fließmittel allgemein eine der Zunahme des Substitutionsgrades folgende Erhöhung der R_f -Werte beobachtet wird, die Chromatographie damit eine geeignete Methode zur Trennung auch komplex zusammengesetzter Pseudochalkogenophosphat-Gemische darstellt (Refs. 13, 14, 19, 20).

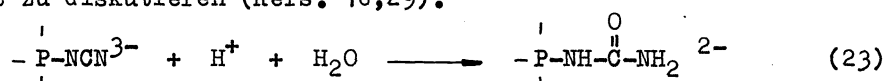
Zur Trennung von Pseudochalkogenophosphaten lassen sich weiterhin auch Fällungen bzw. fraktionierte Fällungen mit geeigneten Metallsalzen heranziehen. So weisen die durchweg farblosen Silbersalze der Cyanamido- und Dicyanmethylenphosphate mit steigendem Substitutionsgrad abnehmende Lös-

lichkeitsprodukte auf. Umgekehrt steigen die Löslichkeiten der Erdalkalisalze wie etwa der Calciumcyanamidophosphate mit zunehmendem Substitutionsgrad. So ist in der Reihe der Cyanamidophosphate allein $\text{PO}_2\text{NCN}^{3-}$ mit Ca^{2+} fällbar, während die Calciumsalze der Dicyanamido- und Tricyanamidophosphorsäure wasserlöslich sind (Ref. 19).

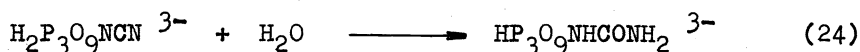
REAKTIVITÄT VON PSEUDOCHALKOGENOPHOSPHATEN

Untersuchungen zur Reaktivität liegen bisher vor allem für Cyanamidophosphorsäurederivate vor. Dabei interessierte zunächst das Hydrolyseverhalten der Cyanamidomonophosphate $\text{PO}_2\text{NCN}^{3-}$ und $\text{PO}_2(\text{NCN})_2^{3-}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert. Während beide Anionen sich durch eine ausgeprägte Hydrolysebeständigkeit im alkalischen Medium auszeichnen, werden sie in saurer Lösung zu Orthophosphat hydrolysiert. Auffällig ist dabei die relativ höhere Hydrolysegeschwindigkeit des $\text{PO}_2\text{NCN}^{3-}$, während die zweifach substituierte Verbindung sich als wesentlich hydrolysestabiler erweist und hier Hinweise für die Bildung von Zwischenprodukten erhalten werden (Ref. 29).

Für den Verlauf der Hydrolyse von Cyanamidophosphaten ist neben der direkten hydrolytischen Abspaltung von Cyanamid eine intermediär verlaufende Anlagerung von Wasser an die protonierten Spezies unter Bildung von Ureidophosphat zu diskutieren (Refs. 16,29).



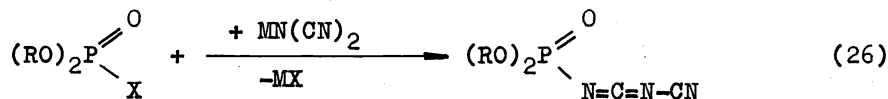
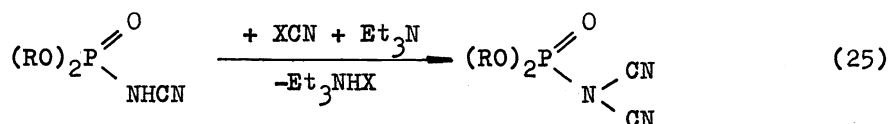
Den präparativen Beleg für eine solche intermediäre Wasseranlagerung konnte soeben W. Feldmann am Beispiel der Hydrolyse des Cyanamidotripolyphosphats erbringen, in deren Verlauf Ureidotripolyphosphat in etwa 90-proz. Ausbeute erhalten werden konnte (Gl. 24) (Ref. 16).



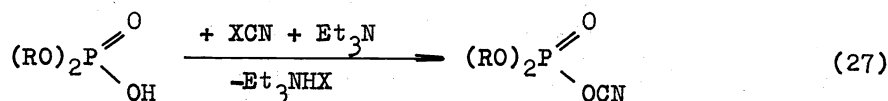
Die Hydrolyse von Cyanamidotripolyphosphat zu Ureidotripolyphosphat stellt ein spezielles Beispiel eines allgemeineren Reaktionsprinzips der Phosphorylcyanamide mit bewegliche H-Atome enthaltenden Verbindungen dar.

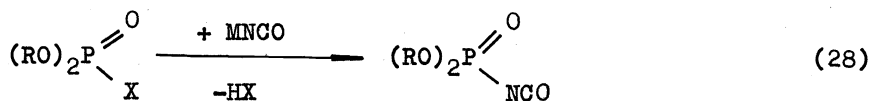
Eingehende Studien besonders zur Reaktivität von Organophosphorsäurecyanamiden $(\text{RO})_2\text{PONHGN}$ zeigen, daß hier eine außerordentlich reaktionsfreudige Verbindungsklasse vorliegt, für die insbesondere Additionsreaktionen mit H-aciden Substanzen typisch sind (Gl. 29) (Refs. 25-27,39).

Weiterhin sind Substitutionsreaktionen möglich. Mit Halogencyan erhält man Dicyanamidderivate (25), die Isomere der aus Phosphorylhalogeniden und Metalldicyanamiden zugänglichen Cyanocarbodiimidophosphorsäureester darstellen (26) (Ref. 39).

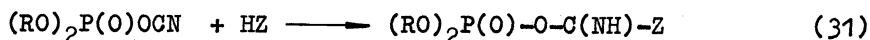
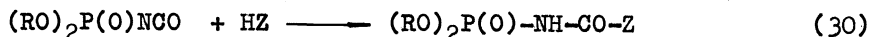
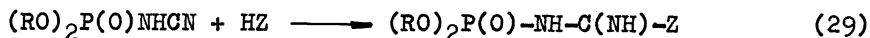


Die so gewonnenen Erfahrungen in der Synthese isomerer Dicyanamidophosphorsäureester lassen sich für die Synthese weiterer neuer Pseudohalogenophosphorsäureverbindungen nutzen, wie die Gegenüberstellung der in Rückkopplung von der Pseudochalkogen- zur Chalkogenchemie entwickelten Synthese von Phosphorylcyanaten (Ref. 38) mit dem lange bekannten Herstellungsverfahren von Phosphorylisocyanaten (Ref. 40) zeigt (Gl. 27,28).





Ganz generell kann festgestellt werden, daß Organophosphorylcyanamide in ihrem Verhalten interessante Parallelen zu homologen Organophosphorylpseudohalogeniden aufweisen, wie dies etwa ein Vergleich der Additionsreaktionen der Phosphoryl-cyanamide, -cyanate und -isocyanate mit bewegliche H-Atome enthaltenden Verbindungen - durch Gl. (29-31) verallgemeinernd wiedergegeben - demonstriert.



Wie die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reaktivität der Cyanamidophosphorsäurederivate als Repräsentanten der Klasse der Pseudochalkogenophosphate zeigen, ist es sinnvoll, neben der Sauerstoffanalogie der Pseudochalkogengruppen auch ihre engen Beziehungen zu den isosteren Pseudohalogen-gruppierungen zu beachten und die vorliegenden umfangreichen Erfahrungen aus der Chemie der Phosphorpseudohalogenide für den weiteren Ausbau der Chemie auch der Pseudochalkogenophosphate zu nutzen. Beide Gebiete werden in einem engen und fruchtbaren Wechselverhältnis zueinander stehend weiter zu entwickeln sein.

LITERATUR

1. E. Thilo, Angew. Chem., **77**, 1056 (1965).
2. E. Thilo, Z. Chem., **12**, 769 (1972).
3. H. Grunze und I. Grunze, Z. Naturforschg., **23b**, 746 (1968).
4. R. Schmutzler, Advan. Fluorine Chem., **5**, 31 (1965).
5. H. W. Roesky, Chem. Ztg., **96**, 659 (1972).
6. H. Köhler, Abstr. 2nd Symp. Inorg. Phosphorus Compounds, Prag 1974.
7. L. Birckenbach und K. Kellermann, Ber. dtsh. chem. Ges., **58**, 78 (1925).
8. H. Köhler, B. Eichler und R. Salewski, Z. anorg. allg. Chem., **379**, 183 (1970); H. Köhler, Koord. Chim. Moskau, **2**, 139 (1977)
9. H. Köhler, Z. Chem., **11**, 385 (1971).
10. W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2790 (1958).
11. K. Wallenfels, Chimia, **20**, 303 (1968).
12. I. E. Ellis, J. Organometal. Chem., **86**, 1 (1975).
13. H. Köhler, R. Uebel, U. Lange und U. Poessel, Z. anorg. allg. Chem., **423**, 1 (1976).
14. H. Köhler und U. Lange, Z. anorg. allg. Chem., **423**, 15 (1976).
15. W. Feldmann und H. Köhler, Z. Chem., **18**, 371 (1978).
16. W. Feldmann und H. Köhler, Z. anorg. allg. Chem., **1979**, im Druck.
17. H. Köhler, U. Lange und R. Uebel, Z. anorg. allg. Chem., **413**, 119 (1975).
18. H. Köhler und U. Poessel, Z. anorg. allg. Chem., **423**, 21 (1976).
19. H. Köhler und D. Glanz, bisher unveröffentl. Ergebnisse.
20. H. Köhler und J. Fischer, Z. anorg. allg. Chem., **1979**, im Druck.
21. H. Köhler, B. Eichler, G. Erfurt und W. Kochmann, DDR-Patent 94366 (1971).
22. H. Köhler, I. Gerats, B. Eichler, G. Erfurt und W. Kochmann, DDR-Patent 94992 (1971).
23. H. Köhler, P. Heine, G. Erfurt und W. Kochmann, DDR-Patent 106392 (1973).
24. H. Köhler, P. Kuhnert, G. Erfurt und W. Kochmann, DDR-Patent 107290 (1974).
25. Dissertation R. Uebel, Halle 1975.
26. Dissertation R. Fischer, Halle 1975.
27. Dissertation W. Gebel, Halle 1977.
28. H. Köhler, U. Winkelmann und R. Skirl, bisher unveröffentl. Ergebnisse.

29. Dissertation Kludßzuweit, Halle 1975.
30. A. Weisz und K. Utvary, Mh. Chem. 99, 2498 (1968).
31. H. Köhler und B. Kotte, Z. Chem. 13, 350 (1973).
32. H. Hartung, J. Kaiser, R. Richter und S. Deresch, Publikationen in Vorbereitung.
33. W. Dreissig, H. J. Hecht und K. Plieth, Z. Krist. 137, 132 (1973).
34. J. J. Daly und D. J. Wheatley, J. chem. Soc. London (A) 1966, 1703.
35. J. J. Daly, J. chem. Soc. London (A), 1913 (1967).
36. D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam 1974.
37. A. M. Golub, H. Köhler et al., Chemie der Pseudohalogenide, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979, 193, 396.
38. H. Köhler und L. Jäger, Z. Chem. 19, 117 (1979).
39. L. Jäger und H. Köhler, Publ. in Vorbereitung.
40. G. I. Derkač, Angew. Chem. 81, 407 (1969).