

Über das Verhalten von Triäthyl- und Diäthylphosphit, Kaliumhypophosphit und Triäthylphosphat in flüssigem Ammoniak

Von O. SCHMITZ-DUMONT und HELMUT RECKHARD

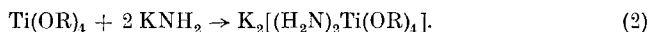
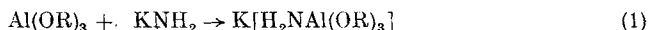
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird das Verhalten von $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (I), $\text{HPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (II), $\text{K}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ (III) und $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in fl. NH_3 gegenüber KNH_2 untersucht. I erleidet Ammonolyse unter Aufspaltung einer P—O-Bindung und Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$, II reagiert als einbasige Säure unter Bildung von $\text{K}[\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ ebenso wie III zu $\text{K}_2[\text{HPO}_2]$. IV erleidet mit KNH_2 Ammonolyse jedoch anders als I, indem die Spaltung zwischen O und R unter Bildung von $\text{K}[\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ erfolgt.

A. Einleitung und Problemstellung

Aluminium- und Titan(IV)-äthylat verhalten sich in flüssigem Ammoniak wie Ansolvosäuren, indem sie Kaliumamid unter Bildung von Alkoxoamidosalzen anlagern¹⁾:



Wir stellten uns die Frage, inwieweit auch Alkoxyverbindungen der Nichtmetalle in flüssigem Ammoniak analoges Verhalten zeigen und untersuchten zunächst Ester der phosphorigen und der Phosphorsäure, worüber im folgenden berichtet wird.

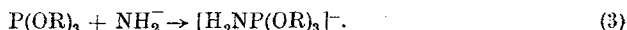
B. Versuchsergebnisse

1. Verhalten von Triäthyl- und Diäthylphosphit

Es gibt zwei Typen von Alkoxyverbindungen des Phosphors mit der gleichen Oxydationsstufe 3+: $\text{P}(\text{OR})_3$ I und $\text{HPO}(\text{OR})_2$ II. I besitzt ein einsames Elektronenpaar, das in II durch ein Proton blockiert ist. Für eine Addition von NH_2^- steht nach Bildung eines $\text{d}^1\text{s}^1\text{p}^3$ -

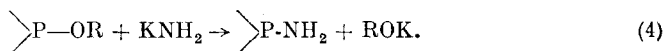
¹⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Angew. Chem. **62**, 562 (1950).

Hybrids am Phosphor²⁾ eine unbesetzte Hybrid-Eigenfunktion zur Verfügung (Überlappung mit einer s^1p^3 -Hybrid-Eigenfunktion des Stickstoffatoms = σ -Bindung), so daß die Bildung eines Alkoxoamidosalzes aus I nicht unmöglich erschien:



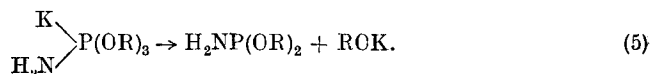
Allerdings ist zu berücksichtigen, daß P(OR)_3 bisher nur als Elektronendonator bekannt war (vgl. z. B. die Additionsverbindungen vom Typus $[(\text{RO})_3\text{P}]_2\text{PtX}_2$) und daß eine Beteiligung von d-Zuständen des Phosphors am Bindungsmechanismus P-Zentralatom bisher nur im Sinne einer π -Bindung vom Typus einer d-d-Überlappung wahrscheinlich gemacht werden konnte³⁾.

Triäthylphosphit (I) löst sich in fl. NH_3 bei -70°C nur wenig (Bildung zweier Flüssigkeitsschichten), gut jedoch bei der Siedetemperatur des NH_3 . Aus dieser Lösung läßt sich der Ester wieder unverändert zurückgewinnen. Bei der Reaktion mit Kaliumamid konnte als einziges definiertes Reaktionsprodukt Kaliumäthylat isoliert werden. Der Ester unterliegt also einer Ammonolyse:



Das phosphorhaltige Ammonolysenprodukt wurde nach dem Abdampfen des Ammoniaks als gummiartige, nicht einheitliche Masse erhalten.

Dieses Ergebnis widerlegt natürlich nicht die Annahme, daß primär doch eine Anlagerung von NH_2^- an P(OR)_3 , vielleicht bei gleichzeitiger Anlagerung von K^+ an das einer $d^1s^1p^3$ -Eigenfunktion zugeordnete einsame Elektronenpaar des Phosphors erfolgt. Dies ist sogar wahrscheinlich; nur erleidet das Additionsprodukt eine intramolekulare Ammonolyse:



Das zunächst entstehende Esteramid erfährt wahrscheinlich weitere Veränderungen (Abspaltung von NH_3 oder ROH), wobei sich mehr oder weniger hochmolekulare Reaktionsprodukte bilden können.

Diäthylphosphit (II) hat saure Eigenschaften. Der an Phosphor gebundene Wasserstoff läßt sich direkt durch Metalle wie $\text{Na}^4)$, $\text{K}^5)$, $\text{Mg}^6)$ oder aber durch doppelte Umsetzungen mit Metalloxyd

²⁾ Möglich ist auch die Bildung eines p^2d^1 -Hybrides unter Ausschluß des einsamen Elektronenpaares, wie es für TeCl_4 , $\text{SeBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ angenommen wird. (M. E. DJATKINA, Acta physicochim. URSS **20**, 407 (1954), C. A. **40**, 5612⁷ (1946).

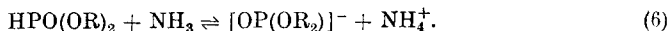
³⁾ Vgl. z. B. D. P. CRAIG, A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL u. L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] **1954**, 332.

⁴⁾ T. MILOBENDZKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 299 (1912), A. A. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1871 (1929).

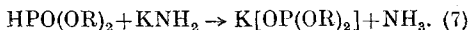
⁵⁾ A. J. ARBUSOW u. N. P. KUSCHKOWA, C. **1936** II, 3660.

⁶⁾ T. MILOBENDZKI u. T. KNOLL, C. **1918** I, 993.

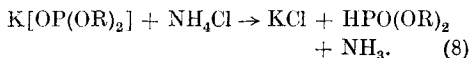
($2\text{HPO}(\text{OR})_2 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuPO}(\text{OR})_2 + \text{H}_2\text{O}^7)$) oder mit passendem Metallsalz in wäßrigem Medium ($\text{HPO}(\text{OR})_2 + \text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgPO}(\text{OR})_2 + \text{H}_2\text{O} + ^8)$) ersetzen. Es war zu erwarten, daß in fl. NH_3 die Säurefunktion des Diäthylphosphits besonders stark hervortreten würde:



Tatsächlich ist Diäthylphosphit in flüssigem Ammoniak ein schwacher Elektrolyt (siehe Kurve I in Abb. 1). Ein Ammoniumsalz ($\text{NH}_4[\text{OP}(\text{OR})_2]$) konnte jedoch nicht gewonnen werden. Diäthylphosphit löst sich leicht in fl. NH_3 und verbleibt als solches unverändert nach dem Abdampfen des Ammoniaks. Mit der äquivalenten Menge KNH_2 entsteht in quantitativer Ausbeute das Kaliumsalz:



Dies spricht für das Vorhandensein des Gleichgewichtes (6). Wird das Kaliumsalz in flüssigem Ammoniak mit NH_4Cl zur Reaktion gebracht, so wird Diäthylphosphit in Freiheit gesetzt:



Das Kaliumsalz ist ein bedeutend stärkerer Elektrolyt als Diäthylphosphit (Abb. 1, Kurve), jedoch gegenüber Kaliumnitrat immer noch relativ schwach (vgl. Abb. 2), so daß in der absolut ammoniakalischen Lösung das Vorhandensein von Molekeln $\text{KPO}(\text{OR})_2$ angenommen werden kann.

Das Kaliumsalz des Diäthylphosphits wurde bereits von ARBUSOW⁵⁾ dargestellt und mit Methylenjodid umgesetzt. Es beginnt bei 175°C glasig zu werden und schmilzt bei $183\text{--}185^\circ\text{C}$ vollständig durch. Mit Wasser tritt unter heftigem Zischen und deutlich wahrnehmbarem Phosphingeruch Zersetzung ein. Es ist leicht löslich in Dimethylformamid, unlöslich in Pyridin und Acetonitril.

7) T. MILOBENDZKI u. M. SZWEJKOWSKA, C. 1918 I, 913.

8) T. MILOBENDZKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 298 (1912), siehe auch unter 7) sowie T. MILOBENDZKI u. A. SACHNOWSKI C. 1918 I, 912.

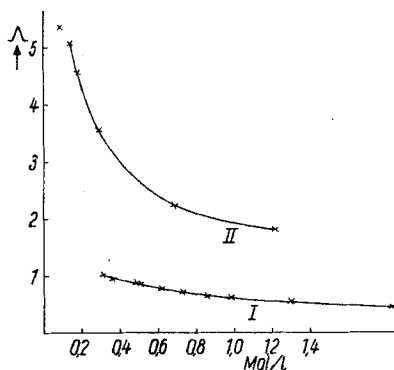


Abb. 1. Molekulare Leitfähigkeit Λ von $\text{HPO}(\text{OR})_2$ I und $\text{KPO}(\text{OR})_2$ II in flüssigem Ammoniak

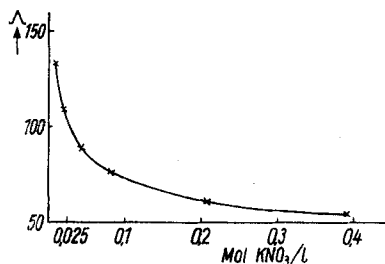
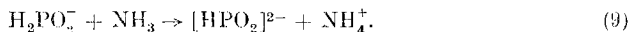


Abb. 2. Molekulare Leitfähigkeit Λ von KNO_3 in flüssigem Ammoniak

2. Verhalten von Kaliumhypophosphit

Da Diäthylphosphit in fl. NH_3 eine gewisse Säurefunktion besitzt, war zu vermuten, daß auch das Anion $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ in fl. NH_3 einer Dissoziation unterliegt:

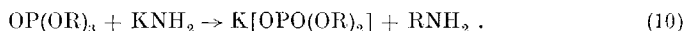


In wäßriger Lösung besitzt $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ keine merkbaren sauren Eigenschaften, so daß die unterphosphorige Säure bisher nur als einbasige Säure bekannt war. Bringt man Kaliumhypophosphit mit 2 Äquivalenten KNH_2 in fl. NH_3 zur Reaktion, so zerfallen die groben Kristalle des sehr schwer löslichen Salzes allmählich zu einem feinen weißen Pulver. Nach gründlichem Auswaschen mit fl. NH_3 hat das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{HPO}_2]$. In dem Anion $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ wird also ein H-Atom durch Kalium ausgetauscht, und die unterphosphorige Säure reagiert somit in fl. NH_3 als zweibasige Säure.

Dikaliumhypophosphit ist hygroskopisch und zerfließt, auf ein Uhrglas gebracht, innerhalb 2 bis 3 Stunden. Beim Befeuchten mit einem Tropfen Wasser tritt Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

3. Verhalten von Triäthylphosphat

Triäthylphosphat löst sich in fl. NH_3 bei 0°C sehr leicht und läßt sich aus der Lösung unverändert wieder gewinnen. Bei Zusatz von 1 Äquivalent Kaliumamid erfolgt Ammonolyse unter Bildung von Kaliumdiäthylphosphat:



Die Ammonolyse von Triäthylphosphat verläuft also grundsätzlich anders als die des Triäthylphosphits. Im ersteren Fall erfolgt die Spaltung zwischen O und R, im zweiten zwischen P und O, so daß nur die Ammonolyse des Triäthylphosphits Kaliumäthylat liefert. Das unterschiedliche Verhalten wird wahrscheinlich dadurch bedingt, daß nur Triäthylphosphit in der Lage ist, primär KNH_2 anzulagern. Triäthylphosphit verhält sich danach analog etwa dem Essigester und Triäthylphosphat analog dem Diäthylsulfat.

C. Experimentelle Angaben

Methodisches. Für die Umsetzungen mit KNH_2 wurde eine aus zwei Schenkeln bestehende Druckapparatur verwendet, wie sie auch zur Darstellung von Schwermetallamiden diente⁹⁾. Über die Dosierung von Kalium vgl. ¹⁰⁾.

⁹⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, J. PILZECKER u. H. F. PIEPENBRINK, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 175 (1941).

¹⁰⁾ O. SCHMITZ-DUMONT u. F. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 308 (1954).

1. Verhalten von Triäthylphosphit. Auf 5 ml Ester wurden 20 ml fl. NH_3 kondensiert. Bei -70°C bildeten sich 2 nicht mischbare Flüssigkeitsschichten; bei -40°C homogene Lösung, beim Abkühlen auf -70°C wieder Entmischung. Durch Abdampfen des NH_3 und 2täg. Aufbewahren der zurückbleibenden Flüssigkeit im Vakuum über konz. H_2SO_4 resultierte der unveränderte Ester (gef. N 0,09%).

Umsatz mit Kaliumamid. $\text{KNH}_2:\text{P}(\text{OR})_3 = 1:1$. 4,84 g Ester in fl. NH_3 gelöst, wurden mit KNH_2 -Lösung (aus 1,15 g K) in kleinen Anteilen bei etwa -40°C versetzt. An der Eintropfstelle fiel ein zunächst gelber, beim Schütteln aber weiß werdender flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und im N_2 -Strom getrocknet wurde. Für KOC_2H_5 ber.: K 46,46%, gef.: 46,9%. Das Filtrat vom KOC_2H_5 hinterließ eine schwach graue, hochviskose Masse, die selbst nach 14 Tagen im Vakuumexsikkator (konz. H_2SO_4) nicht kristallisierte. Auch bei Anwendung von $\text{P}(\text{OR})_3$ und KNH_2 im Molverhältnis 1:1,5 wurden keine anderen Ergebnisse erhalten. Der viskose Verdampfungsrückstand enthielt K, P und N.

2. Verhalten von Diäthylphosphit. $\text{KNH}_2:\text{HPO}(\text{OR})_2 = 1:1$. 5,1 g Ester wie bei 1. mit KNH_2 aus 1,41 g K umgesetzt. An der Eintropfstelle entstand vorübergehend eine milchige Trübung, die beim Schütteln wieder verschwand. Die gelbe Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des NH_3 eine schwach gelbe, krist. Masse, die nach 3mal. Waschen mit abs. Äther weiß war. Für $\text{KPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ber.: K 22,19; P 17,58; C 27,27; N 0,00%; Vers. 1 gef.: 21,8; 17,8; 27,5; 0,85%; Vers. 2 gef.: 22,2; 17,7; 27,8; 0,00%.

3. Umsatz von Kaliumhypophosphit mit Kaliumamid. $\text{KH}_2\text{PO}_2:\text{KNH}_2 = 1:2$. 1,85 g KH_2PO_2 (2 Tage in einer Trockenpistole im Vakuum getrocknet, P_2O_5 , Toluol als Heizfl.) wurden in fl. NH_3 aufgeschlämmt (kaum lösl.) und KNH_2 aus 1,38 g K wie bei 1. zugegeben. Dabei trat eine schwache milchige Trübung auf, die beim kräftigen Schütteln intensiver wurde. Nach 2 Tagen (0°C , häufiges Schütteln) hatte sich das grobkristalline Hypophosphit zu einem feinpulvrigen, weißen Niederschlag umgesetzt, der abfiltriert und 10mal ausgewaschen und im N_2 -Strom getrocknet wurde. Für K_2HPO_4 ber.: K 54,61; P 21,64; N 0,00%; gef.: 54,0; 21,7; 0,09%.

4. Umsatz von Triäthylphosphat mit Kaliumamid. $\text{OP}(\text{OR})_3:\text{KNH}_2 = 1:1$. 5 g Ester wurden mit KNH_2 aus 1,07 g K wie bei 1. umgesetzt. Beim Zufügen der KNH_2 -Lösung färbte sich die Lösung des Esters gelb. Geringe Mengen eines flockigen Niederschlages gingen beim Schütteln und Erwärmen in Lösung. Beim Abkühlen auf -70°C erstarrte die Lösung glasartig. Der nach dem Abdampfen des Ammoniaks verbleibende Rückstand wurde 3mal mit abs. Äther gewaschen. Das weiße Reaktionsprodukt war in Äthanol leicht löslich, in Pyridin und Äther unlöslich. Für $\text{KOPO}(\text{OR})_2$ ber.: K 20,34; P 16,12; C 25,00; N 0,00%; Vers. 1 gef.: 21,0; 15,7; 25,2; 0,17%; Vers. 2 gef.: 20,7; 15,7; 25,5; 0,00%.

5. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten wurde nach der von MONOSSON u. PLESKOW¹¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt. Zur Konstanthaltung der Temperatur (-60 bis -59°C) diente ein Kryostat entsprechend den Angaben von ZINTL u. NEUMAYR¹²⁾.

6. Analysenmethoden. Stickstoff wurde als NH_3 durch Abdestillieren aus natronalkalischer Lösung unter Vermeidung des Zutritts von Luft bestimmt¹³⁾. Kohlen-

¹¹⁾ A. M. MONOSSON u. W. A. PLESKOW, Z. physik. Chem. **156**, 176 (1931).

¹²⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYR, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 234 (1930).

¹³⁾ Vgl. O. SCHMITZ-DuMONT, J. PILZECKER u. H. F. PIEPENBRINK, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 197 (1941).

stoff mußte wegen der Abwesenheit von Kalium auf nassem Wege nach LIEB und KRAINICK¹⁴⁾ bestimmt werden. Die in Glaskirschen eingeschmolzenen Substanzen wurden im Reaktionskolben in einer N₂-Atmosphäre zertrümmert. Das entstehende CO₂ wurde wie üblich nach Absorption durch Natronkalk gravimetrisch bestimmt. Kalium wurde als KClO₄ oder als K(B(C₆H₅)₄) nach FLASCHKA¹⁵⁾ und Phosphor in Anlehnung an die Methode von WURTZSCHMITT¹⁶⁾ unter Verwendung einer Mikrobombe bestimmt. In die Bombe wurden etwa 170 mg Äthylenglykol eingetropft und darauf eine dünne Schicht Na₂O₂ und schließlich eine dünne Schicht Na₂CO₃ gebracht. Die Substanz wurde aus einer gewogenen Glasampulle auf die Na₂CO₃-Schicht geschüttet und sofort mit Na₂CO₃ vollständig abgedeckt. Darauf füllte man die Bombe bis zur Hälfte mit Na₂O₂. Nach dem Schließen der Bombe wurde durch kurzes Erhitzen gezündet und weiter wie angegeben¹⁶⁾ verfahren. Bestimmung des Phosphors als Ammoniummolybdatophosphat nach SARUDI¹⁷⁾.

¹⁴⁾ H. LIEB u. H. G. KRAINICK, Z. Mikrochem. **9**, 367 (1931).

¹⁵⁾ H. FLASCHKA, Z. analyt. Chem. **136**, 99 (1952).

¹⁶⁾ B. WURTZSCHMITT, Chemiker-Ztg. **74**, 356 (1950).

¹⁷⁾ J. SARUDI, Z. analyt. Chem. **129**, 100 (1949).

Bonn, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1957.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Professor Dr. Günther Rienäcker, Berlin N 4, Hessische Str. 1-2;
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20,
Ruf 21005. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 5; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,
Salomonstraße 18 B; Fernruf 63105 und 63781. ZLN 5058

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 41/58