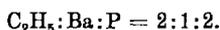


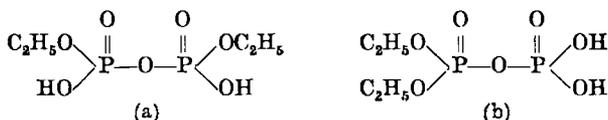


drolysenprodukte über die Bariumsalze isolierte Diäthyl- und Monoäthylmonophosphorsäure müßten bei Richtigkeit der kettenförmigen Konstitution im Verhältnis 2:1 entstehen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung mit einem Molverhältnis von 2,01:0,99, wenn man eine kleine bei der Hydrolyse neben den genannten Spaltprodukten mit auftretende Menge an unveresterter freier Monophosphorsäure ( $\sim 4,5\%$ ) als Hydrolysenprodukt der primär gebildeten Äthylmonophosphorsäure ansieht.

Die Entstehung einer ebenfalls geringen Menge ( $\sim 4\%$ ) eines Diphosphorsäurederivates bei der Hydrolyse des Triphosphorsäureäthylesters ist ohne zusätzliche Annahme nicht zu erklären. Die Verbindung wurde in Form des Bariumsalzes isoliert und ergab die Verhältniszahlen

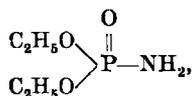


Ein Diphosphorsäureäthylester könnte sowohl symmetrische (a) als auch unsymmetrische (b) Konstitution

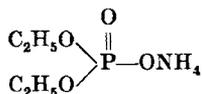


haben. Weder a noch b könnte jedoch als direktes Hydrolysenprodukt aus dem Triphosphorsäureäthylester entstehen. Der Ester (b) muß aber von weiteren Betrachtungen ausgenommen werden, da er unter den gewählten Hydrolysebedingungen kaum existenzfähig wäre, sondern in Diäthylmonophosphorsäure und freie Monophosphorsäure gespalten werden würde<sup>5)</sup>. Die symmetrische Diäthylidiphosphorsäure (a) könnte sich dagegen aus der primär als Hydrolysenprodukt entstehenden Triäthylidiphosphorsäure bilden.

Weitere unter Verwendung von aminogruppenhaltigen Verbindungen durchgeführte Umsetzungen bestätigen die große Reaktivität der P—O—P-Brücken im Pentaäthyltriphosphat. Trockenes Ammoniak ammonolysiert die Verbindung vollständig zu stickstoffhaltigen Derivaten der Monophosphorsäure mit z. T. direkter Phosphor-Stickstoffbindung. Bisher wurden isoliert das Diäthylmonophosphorsäureamid

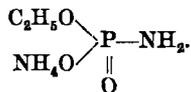


das Ammoniumsalz der Diäthylmonophosphorsäure

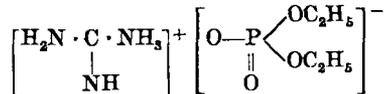


<sup>5)</sup> K. LOHMANN, Naturwiss 17, 624 (1929), Biochem. Z. 233, 460 (1931)

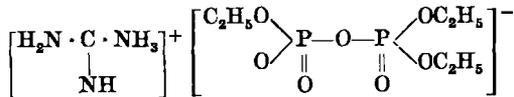
und das Ammoniumsalz der Mono-äthyl-amido-monophosphorsäure



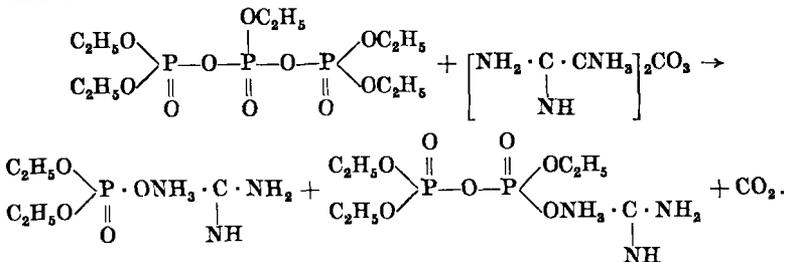
Zur Bildung je einer Molekel Mono- und Diphosphorsäurederivat führt die Umsetzung des Pentaäthyltriphosphats mit dem Carbonat des stark basischen Guanidins. Als Reaktionsprodukte entstehen die Guanidoniumsalze der Diäthylmonophosphorsäure



und der Triäthyl-diphosphorsäure

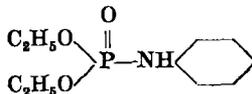


als wohlkristallisierte Verbindungen. Als Nebenprodukte mit auftretende kleinere Mengen öligere Anteile wurden bisher nicht näher untersucht. Die Reaktion, die zu diesen Verbindungen führt, läßt sich folgendermaßen formulieren:



Auch bei Anwendung von mehr als einem Mol Guanidincarbonat wurden stets die gleichen Reaktionsprodukte erhalten.

Die Umsetzung des Triphosphorsäureesters mit überschüssigem Anilin führt unter starker Erwärmung zu zunächst nur öligen Reaktionsprodukten, aus denen bisher als einzige definierte Verbindung das Anilid der Diäthylmonophosphorsäure



(Fp. 96,5° C) isoliert werden konnte. Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit derjenigen überein, die MCCOMBIE, SAUNDERS und STACEY in übersichtlicher Reaktion auf anderem Wege erhielten<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> MCCOMBIE, B. C. SAUNDERS u. G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1945, 380.

Ein in der Patentliteratur als Pentaäthyltriphosphat beschriebenes Reaktionsprodukt aus  $P_4O_{10}$  und Triäthylmonophosphat<sup>7)</sup> zeigt gegenüber hydroxyl- und aminogruppenhaltigen Agenzien eine ähnlich große Reaktionsfähigkeit wie der aus Silbertriphosphat gewonnene Ester. Es muß sich jedoch hierbei trotz der mit  $(C_2H_5)_5P_3O_{10}$  übereinstimmenden Bruttozusammensetzung um ein Gemisch verschiedener Verbindungen handeln. Zwar führt die Hydrolyse ebenfalls vorwiegend zu Monoäthyl- und Diäthylmonophosphorsäure, die jedoch auch nicht annähernd in dem beim Pentaäthyltriphosphat beobachteten molaren Verhältnis von 1:2 stehen.

## Experimenteller Teil

### Pentaäthylester der Triphosphorsäure

$Ag_5P_3O_{10}$  wurde durch Eintragen einer wäßrigen Lösung von 47,6 g reinem  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$  (0,1 Mol) in eine wäßrige Lösung von 90 g Silbernitrat erhalten. Der Niederschlag wurde mehrmals durch Aufgießen von destilliertem Wasser und Dekantieren gewaschen und danach scharf abgesaugt. Trocknung erfolgte zunächst im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxyd, dann im Trockenschrank bei 110° C. (Temperaturen oberhalb 120° C führten zu starker Verfärbung des  $Ag_5P_3O_{10}$ .) Ausbeute 73 g, etwa 90% der Theorie. Der Wassergehalt des so erhaltenen Ag-Salzes betrug 0,7%. Im durch Schmelzen entwässerten Salz wurden gefunden: 67,68% Ag; 12,09% P (ber. für  $Ag_5P_3O_{10}$  68,07% Ag; 11,73% P).

39,62 g (0,05 Mol) des  $Ag_5P_3O_{10}$  wurden mit 77,95 g Äthyljodid (0,1 Mol) in 50 cm<sup>3</sup> über  $P_4O_{10}$  und  $K_2CO_3$  getrocknetem Chloroform 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das AgJ abfiltriert und das Filtrat im Vakuum von Chloroform und dem Äthyljodid-Überschuß befreit. Es hinterblieben hierbei 17,3 g = 85,3% der Theorie eines gelblich gefärbten esterartig riechenden Öls, das selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destilliert werden konnte.

Analyse: gef. 22,39% P; (für  $(C_2H_5)_5P_3O_{10}$  ber. 23,34% P);  $n_D(20^\circ) = 1,4250$  (Zeiß-Abbe-Refraktometer, Modell G).

Ein weiteres bei 115° C getrocknetes  $Ag_5P_3O_{10}$  ergab folgende Werte:

gef. 67,69% Ag; 11,77% P (für  $Ag_5P_3O_{10}$  ber. 68,07% Ag; 11,73% P); der daraus gewonnene Ester folgenden P-Gehalt: 22,79% P (ber. für  $(C_2H_5)_5P_3O_{10}$  23,34% P).

### Hydrolyse des $(C_2H_5)_5P_3O_{10}$

Ausführung: Einwaagen von etwa 0,5 g des Esters wurden in 10 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  gelöst und 60 Minuten auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die entstandenen sauren Lösungen wurden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit einer  $Ba(OH)_2$ -Lösung (0,0244 g  $Ba(OH)_2/cm^3$ ) neutralisiert. Die Trennung der Ba-Salze der Mono- und Diäthylmonophosphorsäure, sowie der unveresterten Monophosphorsäure erfolgte in der bereits früher ausführlich beschriebenen Weise<sup>4)</sup>. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse von zwei Hydrolyseversuchen:

<sup>7)</sup> USA Patent 2402703.

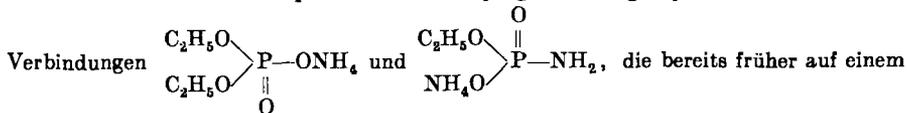
Einwaage	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{BaC}_2\text{H}_5\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4]_2$	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}_2\text{O}_7$
Versuch 1				
0,5494 g	0,0432 g	0,2416 g	0,5212 g	0,0313 g
Analyse: 22,39% P	12,9% P 63,92% Ba	12,4% P	13,95% P	16,22% P 37,99% Ba
= 0,1230 g P	0,0055 g P	0,0300 g P	0,0729 g P	0,0051 g P
% des Gesamt- P 92,4	4,5	24,4	59,3	4,2
Versuch 2				
0,5500 g	0,0422 g	0,2465 g	0,5235 g	0,0326 g
= 0,1253 g P	0,0054 g P	0,0306 g P	0,0730 g P	0,0053 g
% des Gesamt- P 91,4	4,3	24,6	58,3	4,2

Die im Versuch 1 wiedergefundene Phosphormenge (Summe aus I + II + III + IV) beträgt 0,1135 g, d. h. 92,4% der in der Einwaage enthaltenen P-Menge, die dem Versuch 2 entsprechenden Zahlen 0,1143 g und 91,4%.

Da die gefundene geringe Menge an freier Monophosphorsäure sich im Verlauf der Hydrolyse vorwiegend aus Monoäthylmonophosphorsäure gebildet haben dürfte, wird die in I enthaltene P-Menge zu derjenigen von II addiert. Das Verhältnis der Phosphormengen von I + II:III beträgt dann bei Versuch 1 = 0,985:2,02, bei Versuch 2 0,99:2,01. Der in der kleinen Menge des Diphosphorsäurederivats IV enthaltene Phosphoranteil, welcher bei den Versuchen nur 4% des P-Gehaltes der Einwaage ausmacht, blieb hierbei unberücksichtigt. Das Ba-diäthyldiphosphat IV wurde von rohem III durch Behandeln mit 80proz. Alkohol, in dem es unlöslich ist, abgetrennt.

### Ammonolyse des $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

In eine Chloroformlösung von 1,042 g des Triphosphorsäureesters wurde sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Es trat sofort starke Erwärmung und allmählich Ausscheidung eines kristallinen Niederschlages ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf 0° abgekühlt; dabei vermehrte sich das kristalline Produkt. Es wurde auf einer kleinen Nutsche gesammelt und mit etwas kaltem Chloroform nachgewaschen. Die erhaltenen Kristallblättchen schienen zunächst für das Vorliegen einer einheitlichen Substanz zu sprechen. Das Debyeogramm zeigte jedoch die Linien der



anderen Wege erhalten wurden<sup>4)</sup> (Vermessungsergebnisse der Röntgendiagramme siehe S. 339). Die Analyse des Gemisches zeigte, daß die Menge des Amidoammoniumsalzes zu derjenigen des Ammoniumsalzes im Verhältnis 2:1 stand. Was jedoch zufällig ist und von den Reaktionsbedingungen bei der Aufarbeitung abhängt.

Für 2:1 Gemisch  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_4\text{PO}_3\text{NH}_2 \\ + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_4\text{PO}_4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{gef. 21,0 \% P; 20,16\% C; 7,86\% H; 16,4 \% N} \\ \text{ber. 20,57\% P; 20,64\% C; 7,95\% H; 15,88\% N.} \end{array}$

Eine weitgehende Trennung beider Verbindungen läßt sich mit absolutem Äthanol durchführen, da das Ammoniumsalz der Diäthylmonophosphorsäure in diesem Lösungsmittel besonders leicht löslich ist. Das nach dem Absaugen des Verbindungsgemisches erhaltene Filtrat wurde im Vakuum vom Chloroform befreit, wobei 0,46 g eines viskosen Öls hinterblieben, dessen wäßrige Lösung  $\text{NH}_4^+$ -Ionen enthielt. Aus diesem Öl kristallisierten nach mehrtägigem Stehen die charakteristischen Nadeln des Diäthylphosphor-

säureamids  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$  aus, die nach dem Auftragen auf Ton den geforderten Fp. von 56,5° C zeigten. Die wäßrige Lösung des Amids gab mit Natrium-Hexanitro-kobaltat-(III) keine  $\text{NH}_4^+$ -Reaktion. Das Amid lag somit in dem zunächst erhaltenen Öl neben nicht näher identifizierten Ammoniumsalzen vor.

Für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3\text{NH}_2$  ber.: 20,26% P (gef.: 20,0% P).

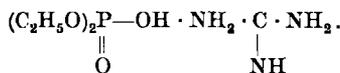
### $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und Guanidincarbonat

1,174 g des Esters (0,0029 Mol) wurden in einem 50-cm<sup>3</sup>-Schliffkölbchen eingewogen und mit 1,0624 g (= 0,0059 Mol) vorher getrocknetem feingepulvertem Guanidincarbonat versetzt. Beim Erwärmen auf etwa 90° C trat  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein. Nach halbstündigem Erhitzen wurden 10 cm<sup>3</sup> trockenes Chloroform hinzugegeben und weitere 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Die unlöslichen Anteile wurden danach auf einer Nutsche gesammelt, zweimal mit etwas Chloroform gewaschen und nicht umgesetztes Guanidincarbonat (0,52 g) durch siedenden Alkohol, in dem es unlöslich ist, abgetrennt. Aus der alkoholischen Lösung ließen sich nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 0,40 g spießförmige Nadeln erhalten. Ausbeute: etwa 64% der Theorie.

Analyse:

Für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{NCNH}_2$  gef.: 14,47% P; 27,73% C; 7,24% H; 19,73% N  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{NH} \end{array}$  ber.: 14,55% P; 28,15% C; 7,56% H; 19,71% N.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man durch Einwirkung von Diäthylphosphorsäurechlorid auf Guanidincarbonat: Zu 1,726 g  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$  (1/100 Mol<sup>8)</sup> in 20 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, wurden 1,8017 g getrocknetes Guanidincarbonat gegeben und am Rückflußkühler 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die in Äther nicht lösliche Kristallmasse wurde abgesaugt und auf Ton gebracht, danach durch Extrahieren mit abs. Alkohol ein alkohollöslicher und ein alkoholunlöslicher Teil erhalten. Die nach dem Abdampfen des Alkohols erhaltenen Kristalle zeigten gleiche Form und gleiches Röntgendiagramm wie das aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  und Guanidincarbonat erhaltene



Die P-Bestimmung ergab: 15,27% P (ber. 14,55% P).

Bei der in Alkohol unlöslichen Substanz handelte es sich um Guanidinhydrochlorid (Guanidoniumchlorid). —

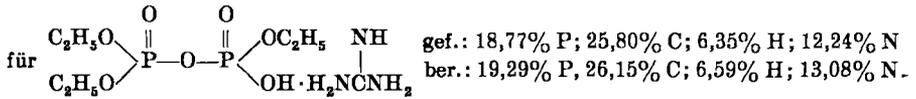
Aus dem Chloroformfiltrat wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels 0,5 g eines öligen Rückstandes erhalten, der sich beim Stehen im Exsikkator in eine weiche Kristall-

<sup>8)</sup> Siehe vorstehende Arbeit.

masse verwandelte. Die nach Auftragen auf Ton erhaltenen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und zur Analyse aus wenig Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 57% der Theorie.

Analyse:



$(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  und Anilin

1,0 g des Esters (0,0025 Mol) wurden in einem Schliiffkölbchen mit 0,4670 g Anilin (0,005 Mol) ohne Zugabe eines Lösungsmittels vermischt, und etwa 30 Minuten auf siedendem Wasserbad erwärmt. Bei Zugabe von Wasser ging ein größerer Teil des Reaktionsgemisches in Lösung, während am Boden des Gefäßes ein Öl zurückblieb, das bald zu einer Kristallmasse (etwa 0,35 g) erstarrte. Die Verbindung wurde aus Wasser, bzw. ver-

Röntgendiagramme

Nr. 1	Nr. 2 Durch Einleiten v. $\text{NH}_3$ in $\text{CHCl}_3$ -Lsg. des Pentaäthyltri-phosphats erhaltenes Verbindungsgemisch	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P} - \text{ONH}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P} - \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_4\text{O} \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_3 \\   \\ \text{NH} \end{array} \right]^+ \left[ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4 \right]^-$	$\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_3 \\   \\ \text{NH} \end{array} \right]^+ \left[ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}_2\text{O}_7 \right]^-$
17,2 sst	14,5 sst 17,4 sst (1) 20,0 st (3) 23,8 ssst (3)	17,5 sst 20,0 sst	18,5 st 22,0 sst	19,0 st 21,2 st
24,3 sst	24,1 st (1) 26,0 st (3)	23,7 ssst 26,2 st	24,5 sst 26,5 st	22,7 st 25,0 ss
29,2 ssst	29,0 sst (1) 30,8 s (3)	29,0 st 31,0 st	30,3 st 34,0 st	28,5 ss 31,5 ss
33,8 st 36,5 ss	33,4 st (3) 36,3 s (1) 39,3 s (3)	33,2 s 35,6 s	41,2 s 48,0 s	36,2 ss
41,1 st 45,6 st	41,0 sst (1) 45,4 st (1) 47,7 s (3) 56,2 s 52,4 s (3)	39,5 st 42,0 st 47,9 s		
54,3 st	54,1 st (1) 56,4 s 58,6 s 63,3 st (3)	54,4 s 60,1 s 63,5 s		

dünntem Alkohol umkristallisiert und schmolz danach bei 97° C. Die Literatur gibt für Diäthylmonophosphorsäureanilid als Fp. 96,5° an.

Ausbeute: 30,5% der Theorie, bzw. 61%, wenn Spaltung in ähnlicher Weise wie bei der Reaktion mit Guanidincarbonat, d. h. in 1 Mol Mono- und 1 Mol Diphosphorsäurederivat verläuft.

Analyse: gef. 14,32% P. Für  $(C_2H_5)_2PO_3NHC_6H_5$  ber. 13,51% P.

Cu K-Strahlung, Nickel gefiltert, Kameradurchmesser 57,28 mm. Präparate in Röhrchen aus Acetylzellulose nach FRICKE, bzw. in zugeschmolenen Mark-Röhrchen aus LINDEMANN-Glas, Durchmesser 1,0 mm. Spannung 30 kV, 20 mA, Belichtungszeit 2 bis 3 Stunden. Die angegebenen Werte sind die Abstände der Linienmitten in mm.

*Berlin, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1952)

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Professor Dr. Günther Rienäcker, Rostock, Buchbinderstraße 9;  
für den Anzeigentell: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C1, Thomaskirchhof 21,  
Ruf 36233. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 2; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C1,  
Salomonstraße 13 B; Fernruf: 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1261  
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik  
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 52/53