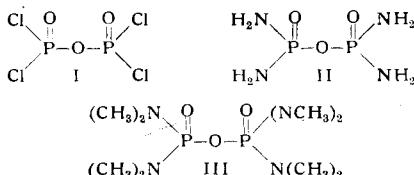


Diphosphorsäure-tetrakis-dimethylamid

Von Prof. Dr. MARGOT GOEHRING  
und Dipl.-Chem. K. NIEDENZU

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Von dem Tetrachlorid der Diphosphorsäure (I) ausgehend kann man durch Umsetzen mit  $\text{NH}_3$  leicht zu Diphosphorsäuretetramid (II) gelangen<sup>1)</sup>. Verwendet man bei der Reaktion an Stelle von Ammoniak wasserfreies Dimethylamin, so entsteht mit fast 100 proz. Ausbeute die zuerst von G. Schrader auf anderem Wege<sup>2)</sup> hergestellte Verbindung III.



Zu ihrer Darstellung tropft man zweckmäßig das Säurechlorid entweder in eine gekühlte Lösung des Amins in einem indifferenten organischen Lösungsmittel oder in das verflüssigte Amin selbst ein. Es entsteht in exothermer Reaktion Dimethylammoniumchlorid neben der Verbindung III. Tetrakis-dimethylamino-diphosphorsäure (III) kann mit einem Lösungsmittel wie Äther aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte herausgelöst werden. Sie kann durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden.

Eingegangen am 23. Oktober 1956 [Z 402]

Extraktion von Metall(II)-oxinaten  
bei Gegenwart von Aminen

Von Dr. F. UMLAND  
und Dipl.-Chem. WERNER HOFFMANN  
Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover

Die Mitteilung von Ziegler und Glemser<sup>3)</sup> über die Extrahierbarkeit von Schwermetallverbindungen in Form substituierter Ammoniumsalze veranlaßt uns, über eine weitere Anwendung von Aminen zur Verbesserung der Extraktion von Metallkomplexen mit organischen Lösungsmitteln vorläufig zu berichten.

Die 8-Oxychinolin-Verbindungen von zweiwertigen Metallionen, die in Komplexen die Koordinationszahl 6 bevorzugen, können aus wäßriger Lösung nicht oder nur unvollständig mit Chloroform oder ähnlichen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden, bzw. ergeben mit diesen instabile Lösungen, die sich nach kurzer Zeit trüben. Es handelt sich dabei um solche Oxinate, die sehr stabile, in beiden Phasen schwer lösliche Dihydrate bilden. Wir versuchten nun, dieses offenbar zur Komplexschale gehörende Wasser<sup>4)</sup> durch polare organische Verbindungen zu ersetzen und die Komplexe dadurch in organischen Lösungsmitteln löslich zu machen. Das gelingt, wenn man der wäßrigen Lösung vor der Extraktion etwa 2% eines aliphatischen primären oder sekundären Amins zusetzt. Als besonders geeignet erwies sich n-Butylamin. Unter diesen Umständen sind die Oxinate von Magnesium, Zink, Cadmium und anderen zweiwertigen Metallen bei geeigneten  $\text{pH}$ -Werten der wäßrigen Phase quantitativ mit Chloroform extrahierbar und bei ausreichendem Amin-Gehalt ist die Chloroform-Phase vollkommen stabil. Augenscheinlich ist aber diese Wirkung auf aliphatische Amine beschränkt, denn aromatische Amine, wie Anilin und Pyridin, zeigen den Effekt nicht.

Auch aliphatische Alkohole oder Monoglykoläther haben eine ähnliche Wirkung, doch ist diese beim Ausschütteln aus wäßriger Lösung geringer als die der Amine. Immerhin gelingt es z. B. durch Zusatz von ca. 5% Methanol zu Chloroform-Lösungen der Oxinate eine Trübung zu verhindern und stabile Lösungen zu erhalten. Einfache Äther und Ketone zeigen diese Wirkung nicht.

Durch die Anlagerung der Amine oder Alkohole verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Oxinate, das je nach Metall etwa zwischen 360 und 400  $\mu\text{m}$  liegt, um 10 bis 20  $\mu\text{m}$  zum langwelligen Gebiet hin.

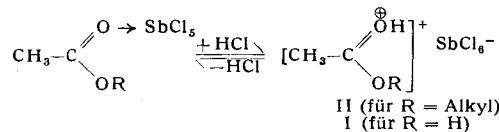
Eingegangen am 22. Oktober 1956 [Z 397]

<sup>1)</sup> M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 [1956]; R. Kleemann u. L. Benek, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 [1956].  
<sup>2)</sup> G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1952.  
<sup>3)</sup> M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 620 [1956].  
<sup>4)</sup> Vgl. L. L. Merritt, Analytic. Chem. 25, 718 [1953].

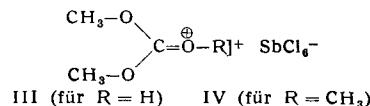
Über Acidium-Salze  
der Carbonsäuren und der Kohlensäure<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. KLAGES und Dipl.-Chem. E. ZANGE<sup>2)</sup>  
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die Acidium-Salze der organischen Säuren (z. B. das Acetat-acidium-Salz<sup>3)</sup> I) konnten bisher noch nicht in Substanz dargestellt werden. Ihre Gewinnung gelang in Analogie zu der anderer Oxonium-Salze<sup>4)</sup> durch Umsetzen der Carbonsäuren mit  $\text{HCl}$  und  $\text{SbCl}_5$  bzw. der  $\text{SbCl}_5$ -Addukte der Carbonsäuren mit  $\text{HCl}$ :



Ähnlich erhält man bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf die  $\text{SbCl}_5$ -Addukte der Ester die Monoalkyl-acidium-Salze (II), die sich in der Carbonsäure-Reihe mit Diazomethan nicht weiter methylieren



lassen. Bei dem Carbonat-acidium-Salzen (z. B. III), die sich von den Kohlensäureestern ableiten, gelingt die Methylierung dagegen und führt von III aus zu dem symmetrisch gebauten Trimethylcarbonatacidium-hexachlorantimonat (IV).

Die am Sauerstoff noch Wasserstoff-haltigen Acidium-Salze werden wie die nicht-tertiären Oxonium-Salze durch Wasser unmeßbar rasch zersetzt und rauchen an der Luft. Ferner spalten sie in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion (aus den  $\text{SbCl}_5$ -Addukten) Chlorwasserstoff ab, wobei sich ein reproduzierbarer Zersetzungssdruck einstellt, aus dessen Temperaturabhängigkeit sich die Bildungswärme zu 10–11 kcal/Mol für die nicht-alkylierten Salze und zu 13–14 kcal/Mol für die Ester-Salze errechnet.

Die persubstituierten Carbonat-acidium-Salze reagieren wie die tertiären Oxonium-Salze nicht mehr sauer und werden durch Wasser nur langsam zersetzt. Neuartig ist ein irreversibler Zerfall, der bei Zimmertemperatur einsetzt und bei 70 °C mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, wobei ein hauptsächlich aus Methylchlorid bestehendes Gasgemisch entwickelt wird.

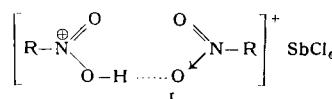
Eingegangen am 19. September 1956 [Z 398]

Über Onium-Salze von Verbindungen mit semipolar gebundenem Sauerstoff<sup>5)</sup>

Von Prof. Dr. F. KLAGES, Dipl.-Chem. E. MÜHLBAUER<sup>6)</sup>  
und Dipl.-Chem. W. UHL<sup>7)</sup>  
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die relativ geringe Basizität des semipolar gebundenen O in den Amin- und Sulfoxiden wird nochmals geschwächt, wenn weitere sie herabsetzende Mesomerie- (z. B. in der  $\text{NO}_2$ -Gruppe und im  $\text{SO}_2$ ) oder Induktionseffekte hinzukommen. Mit  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{HCl}$ <sup>8)</sup> lassen sich aber auch solche sehr schwach basischen Stoffe in Salze überführen, die als Onium-Salze des Zentralatoms angesehen werden müssen.

1.) Nitro-Verbindungen bilden mit  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{HCl}$  „Nitronium<sup>9)</sup>-hexachlorantimonate“, die nur in Form der Additionsverbindungen (I) mit einem zweiten Mol des Nitro-Körpers existenzfähig sind. Aber auch diese Addukte spalten  $\text{HCl}$  bei 0 °C



<sup>1)</sup> 6. Mitteil. über Onium-Salze; 5. Mitteil. vgl. Liebigs Ann. Chem. 594, 21 [1955].

<sup>2)</sup> E. Zange, Dissertat. München 1957.

<sup>3)</sup> Bezugl. Nomenklatur vergl. H. Remy, diese Ztschr. 68, 613 [1956].

<sup>4)</sup> F. Klages u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

<sup>5)</sup> 7. Mitteil. über Onium-Salze, 6. Mitteil. vorstehend.

<sup>6)</sup> E. Mühlbauer, Dissertat. München 1957.

<sup>7)</sup> W. Uhl, Diplomarbeit München 1956.

<sup>8)</sup> Vgl. F. Klages u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

<sup>9)</sup> Statt „Nitro-ium“ im Sinne der Nomenklaturvorschläge von H. Remy, diese Ztschr. 68, 613 [1956].