

Beim Versuch, $(\text{PO}_2)_n$ [2] durch thermische Zersetzung von P_4O_6 darzustellen, entstanden mindestens zwei verschiedenen zusammengesetzte und verschieden kristallisierende Phosphor(III/V)-oxyde. Es liegen rhomboedrische Mischkristalle aus P_4O_9 - und P_4O_8 -Molekülen (α -Form) sowie monokline Mischkristalle aus P_4O_8 - und P_4O_7 -Molekülen (β -Form) vor. Dies wurde durch Untersuchung der Hydrolyseprodukte (P(III)-Säure, P(III)-O-P(III)-, P(II)-O-P(V)-Säuren oder -Derivate, Mono-, Di-, Tri- und Trimetaphosphorsäure) [3] und röntgenographische Strukturbestimmung [4] nachgewiesen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der α -Form ist P_4O_{8-9} und die der β -Form P_4O_{7-8} . Reines P_4O_7 konnte noch nicht dargestellt werden. Die Moleküle P_4O_9 , P_4O_8 und P_4O_7 sind analog dem P_4O_{10} -Molekül aufgebaut, nur fehlen eins, zwei bzw. drei der terminalen Sauerstoffatome. Die Gitterkonstanten sind von der Zusammensetzung unabhängig, wogegen sich die Dichten entsprechend ändern. Die Phosphor(III/V)-oxyde sind diamagnetisch. Das mittlere Molekulargewicht im Dampfzustand entspricht den oben angegebenen Summenformeln.

Phosphor(III/V)-oxyde erhält man auch durch Reaktion zwischen Phosphor(V)-oxyd und elementarem Phosphor in Inertgas-Atmosphäre.

Eingegangen am 30. Januar 1964 [Z 656]

[1] DDR-Pat. 26 660 (11. Juni 1960), Erf.: *D. Heinz u. E. Thilo*.

[2] *T. E. Thorpe u. A. E. Tutton*, J. chem. Soc. (London) 49, 833 (1886); 57, 545 (1890); *C. A. West*, ibid. 81, 923 (1902); *P. H. Emmet u. J. F. Schultz*, Ind. Engng. Chem. 31, 105 (1939).

[3] *D. Heinz*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] *K.-H. Jost*, Acta crystallogr., im Druck.

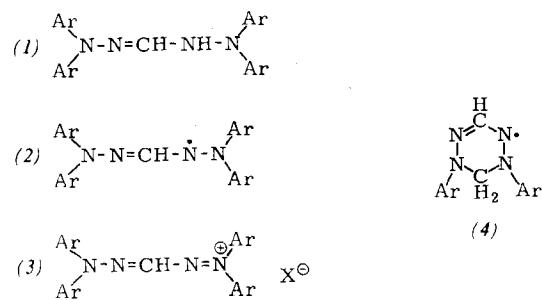
Über Tetraaza-pentenyl-Radikale

Von Prof. Dr. Richard Kuhn, Dr. F. A. Neugebauer und H. Trischmann

Institut für Chemie am Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Die Kondensation von Orthoameisensäureester mit 1,1-Diphenylhydrazin in Gegenwart von BF_3 liefert das farblose 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pent-2-en (1), $\text{Fp} = 121-123^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 69 %. Aus (1) erhält man durch Dehydrierung (z. B. mit O_2 , PbO_2 , Ag_2O) das blaugrüne Radikal 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl (2); aus Benzol/Benzin nahezu schwarze Prismen, $\text{Fp} = 115-116^\circ\text{C}$

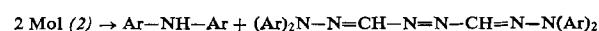
(Zers.); magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 1,65$ (gef.), ESR-Spektrum: sehr zahlreiche (>64) Linien im Abstand von ca. 0,7 Gauß [1].



Die neuen Radikale vom Typ (2) sind in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den cyclischen Verdazylen (4) [2] nahe verwandt. Wie diese disproportionieren sie in Gegenwart von Säuren in die Leukoverbindungen, (1), und violette Salze, (3). -- Die längstwelligen Absorptionsmaxima betragen:

Ar (viermal)	Radikale (2) in Dioxan	Kationen (3) in Ameisensäure
Phenyl	631 m μ	537 m μ
p-Tolyl	646 m μ	567 m μ
p-Brom-phenyl	645 m μ	566 m μ

In Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen ergibt sich aus der Darstellbarkeit der Tetraaza-pentenyle, daß die CH_2 -Brücke der Verdazyle (durch die kein „Ringstrom“ fließen kann) für deren auffallende Bildungsfreudigkeit und Stabilität [2] nur von beschränkter Bedeutung ist. Die offenkettigen Radikale (2) sind immerhin erheblich weniger beständig. Beim Schmelzen oder längerem Stehen in Lösung zerfällt das Radikal (2) ($\text{R} = \text{Phenyl}$) in Diphenylamin, einen orangefarbenen Azokörper ($\text{Fp} = 240-241^\circ\text{C}$) und polymere Produkte:



Eingegangen am 3. Februar 1964 [Z 657]

[1] Gemessen von Prof. Dr. K. H. Haussner.

[2] R. Kuhn u. H. Trischmann, Angew. Chem. 75, 294 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 155 (1963); Mh. Chem., im Druck.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft

vom 20. bis 25. Oktober 1963 in Karlsruhe

Seifen und waschaktive Stoffe

H. Lange (Düsseldorf) konnte nachweisen, daß monomolekulare Filme von Tensiden Elektronenbeugungsdiagramme liefern. Oktadecylsodiumsulfat zeigt wie Calciumstearat eine hexagonale Anordnung der Beugungspunkte. Oktadecylglykoläthersulfat, dessen hydrophile Gruppe größer ist, ergibt an Stelle der Beugungspunkte nur noch einen geschlossenen Ring, weil das einheitliche Gitter in viele sehr kleine, in sich noch gittermäßig geordnete Bereiche aufgelöst ist. Nicht-ionogene Tenside auf Äthylenoxyd-Basis haben eine geringe Tendenz zur Bildung kondensierter Filme. Beim Oktadecyl-

triglykoläther ist nur noch ein Ring mit schwacher, sickelförmiger Verstärkung in sechszähliger Anordnung zu erkennen.

Vom Standpunkt des Waschprozesses aus ist die Penetration von Tensiden aus wässrigen Lösungen in unlösliche Filme interessant, die sich auf einer festen Unterlage befinden. Bei der Penetration werden in Mischfilmen mit Calciumstearat eine Reihe gittermäßig geordneter, aber unstabiler Zwischenzustände durchlaufen, bis lösliche, desorbierbare Mischfilme gebildet sind.

Über Schaumstabilität berichtete H. Schwarz (Vlaardingen, Niederlande). Beim Schaumzerfall laufen drei Prozesse gleich-