

Diketo-piperazin: a) 5 g Hydro-indazol-carbonsäure versetzte man mit so viel Isovalerylchlorid, daß in der Hitze alles gelöst war, und kochte dann ungefähr 1 Stde. unter Rückfluß, wobei sich die Lösung tief braun färbte. Nach dem Abdestillieren des Chlorids schieden sich beim Erkalten feine, schwach gelblich gefärbte Nadelchen aus, deren Gewicht 1.8 g betrug. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolz die Substanz bei 298° zu einer braunen Flüssigkeit. Schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, mäßig in Eisessig.

0.1100 g Sbst.: 18.4 ccm N (17°, 747 mm). — $C_{16}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 18.9. Gef. N 19.0.

Als Diketo-piperazin wurde die Verbindung durch kochende Natronlauge in die Hydroindazol-carbonsäure zurückverwandelt.

b) Die Säure wurde längere Zeit mit einem großen Überschuß von Thionylchlorid, in dem sie sich sehr allmählich löste, auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des Chlorids preßte man den Rückstand auf Ton ab und krystallisierte ihn aus Benzol um. Dieses Präparat hatte den gleichen Schmelzpunkt wie das andere, war aber stärker gelb gefärbt.

c) Die Lösung von 1 Mol.-Gew. Säure in Pyridin versetzte man unter guter Kühlung mit 3 Mol.-Gew. Chlor-ameisensäure-methylester, ließ über Nacht stehen und trug dann in verd. eiskalte Schwefelsäure ein. Wiederum war das Diketo-piperazin, und zwar in quantitativer Ausbeute, entstanden.

Erwähnt sei noch, daß sich der Körper trotz seines hohen Schmelzpunktes und großen Molekulargewichtes unter verminderter Druck überdestillieren oder -sublimieren läßt. Ob dies unter zeitweiliger Dissoziation geschieht, wurde nicht untersucht.

Marburg, Chemisches Institut.

66. H. Gall und J. Schüppen: Über die Valenz-Grenze bei Phosphorcyaniden und Phosphorrhodaniden.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1930.)

Unter bestimmten Substitutions-Bedingungen ist es bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen möglich, ein Dissoziations-Gleichgewicht, das zu dreiwertigem Kohlenstoff führt, zu erreichen. In ähnlicher Richtung bewegen sich unsere Untersuchungen über Dissoziation von Säurehalogeniden, insbesondere der Thionylhalogenide. Nachdem H. Staudinger¹⁾ sichergestellt hat, daß die thermische Spaltung des Thionylchlorids zu sekundären Reaktionen führt, haben wir versucht, das Chlor durch andere Halogene zu substituieren. Außer den schwereren Halogenen Brom und Jod kamen vor allem noch Rhodan und Cyan in Frage, für deren Halogen-Charakter L. Birckenbach²⁾ in neuerer Zeit wertvolle Beiträge geliefert hat, weshalb wir uns mit dem Hinweis auf die dort angeführte Literatur begnügen.

¹⁾ H. Staudinger, Helv. chim. Acta 8, 71 [1925].

²⁾ L. Birckenbach, B. 58, 786 [1925], 58, 2377 [1925].

Um den Einfluß des Halogen-Substituenten an einem einfachen Modell kennen zu lernen, haben wir versucht, das Halogen im Phosphorpentachlorid durch Cyan und Rhodan zu ersetzen. In erster Annäherung war zu erwarten, daß die Affinität des Halogens sich umgekehrt proportional dem Atom- bzw. Molekulargewicht verhält. Stellt man unter diesem Gesichtspunkt eine Halogen-Periode auf, so erhält man die Reihe F, CN, Cl, SCN, Br, J, nach der ein Phosphorpentacyanid einen kleineren Dissoziationsgrad als Phosphorpentachlorid besitzen sollte. Die erste Andeutung einer Unstimmigkeit in dieser Reihenfolge beobachteten wir beim Umsatz von Phosphorpentachlorid mit Silbercyanid, wobei wir das von H. Hübn̄er³⁾ zum erstenmal dargestellte Phosphortricyanid und Dicyan erhielten. Nachdem bei Zimmer-Temperatur bereits eine 100-proz. Dissoziation eingetreten war, bot die direkte Synthese eines Phosphorpentacyanids aus Phosphortricyanid und Dicyan nur bei Anwendung höherer Cyan-Drucke Aussicht auf Erfolg. Beim Erhitzen des Phosphortricyanids im Einschlußrohr mit flüssigem Dicyan war der Einbau des Dicyans in das Krystallgitter des Phosphortricyanids deutlich zu erkennen, da die gut ausgebildeten Krystalle des Ausgangsmaterials vollkommen zerfallen waren. Das gebildete Phosphorpentacyanid ließ sich durch seinen Dissoziationsdruck charakterisieren, da bei der Versuchs-Temperatur von -39.5° das Phosphortricyanid als Endprodukt des Abbaus noch keine Tension besitzt.

Bei der Hydrolyse des Phosphor(III)-cyanids tritt auffallenderweise je nach den Bedingungen mehr oder weniger Phosphorwasserstoff auf, dessen Bildung in der Hauptsache auf lokale Anhäufung der Reaktionswärme zurückzuführen ist, da bei genügender Kühlung die Bildung von Phosphorwasserstoff praktisch unterbunden wird. Phosphor(III)-cyanid muß man als Homologes des Phosphor(III)-chlorids betrachten, da es durch Wasser wie ein normales Säurechlorid im Sinne der Gleichung: $P(CN)_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCN$ hydrolysiert wird. Auf Grund der Tensions-Messungen an Phosphorpentacyanid ist das Cyan zwischen Brom und Jod einzurordnen.

Analog wie Phosphortricyanid läßt sich das Phosphortrichodanid gewinnen. P. Miquel⁴⁾ hat bereits versucht, diesen Körper darzustellen; nach seiner Methode erhält man aber nur geringe Mengen eines bereits zersetzten Produktes. Den Umsatz von Silberrhodanid mit Phosphortrichlorid haben wir bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff, durchgeführt. Durch Destillation im Hochvakuum erhielten wir den Körper als farblose, ölige Flüssigkeit, die sich in kurzer Zeit, besonders beim Stehen am Licht, dunkler färbt, wobei sich gelbe, feste Produkte abscheiden. Die Hydrolyse verläuft ebenfalls normal, wenn auch bedeutend langsamer als bei den anderen homologen Phosphorhalogeniden. Synthese und einwandfreier Nachweis eines Phosphorpentarhodanids ist uns in keinem Fall gelungen, da bei Zimmer-Temperatur quantitative Abspaltung von Rhodan eintritt und bei tiefen Temperaturen undefinierte Gemische auftreten.

Phosphorpentahalogenide treten demnach mit den Halogenen F, Cl, Br und CN auf, wobei CN einen Grenzfall der Beständigkeit von Phosphor(V)-

³⁾ H. Hübn̄er, A. 128, 254 [1863].

⁴⁾ P. Miquel, Ann. Chim. [5] 11, 348 [1877].

halogeniden darstellt. Der Unterschied in der Bindungsart zwischen Phosphor und Halogen, einerseits beim Typus des Phosphortrihalogenids, andererseits bei den zwei weiteren, noch eingebauten Halogenatomen des Phosphor(V)-halogenids, tritt besonders deutlich beim Phosphor(V)-cyanid in Erscheinung, da hier die Depression des Dampfdrucks von reinem Cyan gegenüber eingebautem Cyan nicht sehr erheblich ist.

Diese Verschiedenheit der Bindung kommt bei der Formulierung von Lewis⁵⁾, der fünf gleichwertige gemeinsame Elektronen-Paare annimmt, nicht zum Ausdruck. Dagegen wird den experimentellen Ergebnissen die Formulierung von Sudgen⁶⁾, der zwei Bindungsarten auf Grund von Messungen des Parachors annimmt, viel weitgehender gerecht. Der Einfluß der Bindungsart auf die Lage der Valenzgrenzen ist aber zu vernachlässigen gegenüber dem überragenden Einfluß der räumlichen Verhältnisse, auf den vor allem F. Ephraim⁷⁾ und W. Biltz⁸⁾ hingewiesen haben.

In dem vorliegenden Fall läßt sich eine Vorstellung über die Grenze der Existenzfähigkeit von Phosphor(V)-halogeniden gewinnen, wenn man dem Phosphor ein bestimmtes Volumen zuteilt und in einer Ebene die Halogene als 5 weitere Kugeln anordnet, die sowohl untereinander wie mit dem Zentralatom Tangentialpunkte besitzen. Da es sich um kondensierte Systeme handelt, lassen sich die Volumina nur im absoluten Nullpunkt vergleichen, weshalb nur das Nullpunkts-Volumen, dessen Bedeutung vor allem W. Biltz⁹⁾ hervorgehoben hat, als Vergleichs-Basis in Frage kommt. Eine Betrachtung in absoluten Größen dürfte mit zu großen Unsicherheiten behaftet sein. Nimmt man das von Linck und Jung¹⁰⁾ röntgenographisch ermittelte Nullpunkts-Volumen des Phosphors zu 11.5 ccm an, so läßt sich graphisch das theoretische Maximalvolumen einer der 5 Kugeln bei vollkommener Bedeckung zu 32.5 ccm ermitteln. Im Falle des Rhodans ist dieser Grenzfall mit einem Nullpunkts-Volumen von ca. 35.0 ccm bereits überschritten, woraus sich das Mißlingen unserer Versuche, ein Phosphor(V)-rhodanid darzustellen, verstehen läßt. Ausgehend vom absoluten Nullpunkt, nimmt der von den einzelnen Atomen beanspruchte Raum durch Schwingung zu, entsprechend der jeweiligen Temperatur-Funktion. Dissoziation tritt für jedes einzelne Molekül in dem Augenblick ein, wo der Grenzwert der totalen Bedeckung eingetreten ist und dadurch nach der Theorie von Magnus¹¹⁾ die gegenseitige Abstoßung der gleichartigen Halogenatome zur Auswirkung kommt. Die Beziehungen, die zwischen Nullpunkts-Volumen und Affinität bestehen, sind auch deutlich aus der Halogen-Periode zu erkennen, die man erhält, wenn die Halogene nach steigendem Nullpunkts-Volumen geordnet werden. Man erhält auf diese Weise die Reihenfolge F, Cl, Br, CN, J, SCN, die mit Ausnahme des Rhodans identisch ist mit der von L. Birckenbach¹²⁾ durch Messung der Zersetzungsspannung erhaltenen Folge.

⁵⁾ Lewis, Valence and the Structure of Atoms [1923], S. 101.

⁶⁾ Sudgen, Journ. chem. Soc. London 1928, 410.

⁷⁾ F. Ephraim, B. 45, 1322 [1912].

⁸⁾ W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. 130, 93 [1923].

⁹⁾ W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 16. Juli 1926; Ztschr. anorgan. Chem. 170, 161 [1928].

¹⁰⁾ Linck, Ztschr. anorgan. Chem. 147, 288 [1925].

¹¹⁾ Magnus, Ztschr. anorgan. Chem. 124, 289 [1922].

¹²⁾ Birckenbach, I. c.

Bei den Phosphor(III)-halogeniden kommt das Phosphortrichlorid bei Zimmer-Temperatur dem Grenzwert der totalen Bedeckung bereits nahe, weshalb hier eine freiwillige Abspaltung von Rhodan eintritt.

Die Valenz-Grenze bei Phosphorhalogeniden erscheint als gegeben durch den Grenzwert totaler Bedeckung, wobei mit steigendem Nullpunkts-Volumen des Halogens sich die Lage der Valenzgrenze von 5 nach 3 verschiebt.

Beschreibung der Versuche.

Nach vielen Vorversuchen, bei denen wir sowohl Phosphortrichlorid-Dampf, wie Phosphortrichlorid, in den verschiedensten Lösungsmitteln gelöst, mit Silbercyanid in Reaktion gebracht haben, lieferte die folgende Arbeitsmethode zur Gewinnung eines reinen Phosphor(III)-cyanids die günstigsten Ergebnisse: Zu 13.7 g Phosphortrichlorid gibt man unter Eiskühlung 40 g Silbercyanid, das sich in einem Einschlußrohr befindet, und erhitzt nach dem Zusammelzen 24 Stdn. auf 100°. Zur Entfernung des überschüssigen PCl_3 erwärmt man das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade im Vakuum. Sobald das Abdampfen des unverbrauchten Phosphor(III)-chlorids beendet ist, füllt man das Pulver in Röhren, evakuiert mit der Hochvakuum-Pumpe und schmilzt im Hochvakuum zu. Bei 130–150° wird das vorhandene Phosphortricyanid heraussublimiert, wozu 1–2 Tage erforderlich sind. Die Ausbeute beträgt 7–9 g reines Phosphortricyanid, das in großen, vollkommen weißen Nadeln erhalten wird. Es ist leicht löslich in Äther, schwer in heißem Benzol, aus dem es in Blättchen wieder kryallisiert.

Der Phosphor wurde nach Carius, der Kohlenstoff durch Elementaranalyse bestimmt.

0.1390 g Sbst.: 0.1432 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1472 g Sbst.: 0.1525 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1712 g Sbst.: 0.2053 g CO_2 . — 0.1618 g Sbst.: 0.1914 g CO_2 .

$\text{P}(\text{CN})_3$. Ber. P 28.46, C 33.0. Gef. P 28.71, 28.87, C 32.70, 32.26.

Beim Lösen von Phosphortricyanid in Wasser tritt starke Wärmetönung auf; löst man aber in einem Überschuß von Eiswasser, um auf diese Weise die auftretende Reaktionswärme rasch abzuführen, so erhält man eine vollständig klare Lösung, die Blausäure, phosphorige Säure und nur geringe Spuren von Phosphorwasserstoff enthält. Führt man die Hydrolyse bei Zimmer-Temperatur mit sehr wenig Wasser durch, so färbt sich das Reaktionsgemisch gelb unter allmählicher Abscheidung von festem Phosphorwasserstoff.

Die quantitative Untersuchung der Hydrolyse erfolgte in der Weise, daß eine eingewogene Probe von Phosphortricyanid vorsichtig mit Wasser hydrolysiert wurde. Durch Einengen in Kohlendioxyd-Atmosphäre ließ sich die Blausäure in 0.1-n. Silbernitrat-Lösung übertragen. Da das ausgefallene Silbercyanid stets durch geringe Spuren von metallischem Silber verunreinigt war, wurde es in Ammoniak gelöst und wieder gefällt. Eine sehr geringe Menge Blausäure wurde in Form von Ammoniak, neben phosphoriger Säure, in der eingeengten Lösung gefunden.

0.1145 g Sbst.: 0.4083 g AgCN . — 0.0776 g Sbst.: 0.2760 g AgCN .

$\text{P}(\text{CN})_3$. Ber. CN 71.51. Gef. CN 69.30, 69.10. Als NH_3 , 0.9.

Die Hydrolyse mit gepufferten Lösungen verläuft analog wie die mit Wasser.

Darstellung von Phosphorpentacyanid.

Mischt man 1 g Phosphorpentachlorid mit 6 g Silbercyanid und läßt bei 130° in einem trocknen Stickstoffstrom reagieren, so erhält man hauptsächlich die weißen Nadeln des Phosphortricyanids. Bei der Untersuchung der austretenden Gase konnten wir reichliche Mengen Dicyan kondensieren. Daraus ging hervor, daß das Gleichgewicht $P(CN)_5 = P(CN)_3 + (CN)_2$ bei dieser Temperatur bereits vollkommen nach rechts verschoben war. Aus diesen Gründen kam nur eine Synthese des Phosphor(V)-cyanids aus Phosphortricyanid und Dicyan in Frage.

Zu diesem Zweck füllten wir 6 g reines Phosphortricyanid in ein Substanzglas, dessen Dimensionen so bemessen waren, daß einerseits Einführen in ein Bombenrohr, andererseits der Anschluß an das Hüttigsche¹³⁾ Tensiometer möglich war, und kondensierten gereinigtes Dicyan direkt in das Bombenrohr. Das Dicyan war dargestellt durch Erhitzen von gleichen Teilen Quecksilbercyanid mit Quecksilberchlorid und gereinigt durch mehrmaliges Fraktionieren. Sobald ungefähr 21 gasförmiges trocknes Dicyan verflüssigt waren, wurde abgeschmolzen und das Rohr auf 80° erhitzt. Nach ca. 2 Tagen war die Reaktion beendet, und man konnte das Rohr nach Abkühlen in Aceton-Kohlensäure gefahrlos öffnen. Reaktionsprodukt und kondensiertes Dicyan wurden in ein Tensiometer gebracht und isotherm abgebaut. Die Temperatur-Messung geschah nach 2 Methoden: 1. mit einem geeichten Pentan-Thermometer, 2. nach dem Prinzip des Stockschen¹⁴⁾ Dampfdruck-Thermometers mit Dicyan als Füllgas. Die Dampfdruck-Kurve wurde den Messungen von I. H. Perry¹⁵⁾ entnommen. Sobald das unverbrauchte Dicyan entfernt war, stellte sich in scharf reproduzierbarer Weise die Tension des Phosphorpentacyanids ein.

Zu Beginn der Messungen wurde das gesamte Volumen des Tensiometers ausgemessen und die beobachteten Werte auf 0° reduziert. Volumen des Tensiometers: 220 ccm; Dicyan-Tension: 251 mm red., entspr. —39.5°. $P(CN)_5$ -Tension: 12.5, 12.3 mm red.

Die Tension des Phosphortricyanides ist bei der Versuchs-Temperatur nicht meßbar, erst bei 41° erhielten wir einen Dampfdruck von 9 mm.

Darstellung von Phosphortrichodanid¹⁶⁾.

Setzt man 14 g Phosphortrichlorid mit 50 g Silberrhodanid durch 1-tägiges Schütteln in absol. Äther um, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum eine ölige, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser phosphorige Säure und Rhodanwasserstoffsäure gibt. An Stelle des Silberrhodanids haben wir später nur mehr Quecksilberrhodanid verwandt, wobei es jedoch nicht angängig ist, Äther als Lösungsmittel zu verwenden, da das entstehende Quecksilberchlorid in beträchtlichem Maße in Äther löslich ist und später bei der Destillation stört.

Folgende Arbeitsmethode haben wir zur Gewinnung von Phosphor(III)-rhodanid benutzt: Man setzt 1 Mol. Phosphortrichlorid mit 3 Mol. Quecksilberrhodanid in wasser-freiem Tetrachlorkohlenstoff durch mehrstündigtes Schütteln um. Das feste Reaktionsprodukt wird abfiltriert und die Haupt-

¹³⁾ Hüttig, Ztschr. anorgan. Chem. 114, 161 [1920].

¹⁴⁾ Stock, B. 39, 2066 [1906].

¹⁵⁾ Perry, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2630 [1925].

¹⁶⁾ Die ersten Versuche hierzu wurden von Dr. O. Scherer ausgeführt.

menge des Tetrachlorkohlenstoffs und unverbrauchten Phosphortrichlorids bei einem Druck von 12 mm verdampft. Unmittelbar anschließend fraktioniert man im Hochvakuum. Das Phosphor(III)-rhodanid geht bei einem Druck von 0.3 mm, der mit einem Mc-Leod-Manometer gemessen wurde, bei 141° über. Die Ausbeute beträgt 30% d. Th., da bei der Destillation sehr beträchtliche Mengen zerstört werden.

Das Phosphortrichodanid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die auch bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sich bald zersetzt unter Abscheidung fester Reaktionsprodukte, die in der Hauptsache aus polymerem Rhodan bestehen. Die Bestimmung des Molekulargewichts von frisch destillierter Substanz ergab die monomolekulare Form ohne Anzeichen einer Polymerisation.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2348 g Sbst. in 35.0 g Benzol: $\Delta = 0.171^{\circ}$. — 0.2721 g Sbst. in 35.0 g Benzol: $\Delta = 0.201^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. 205.3. Gef. Mol.-Gew. 201, 198.

Die Substanz läßt sich weitgehend unterkühlen und zeigt dann einen etwas unscharfen Schmelzpunkt bei -4°.

Zur Analyse wurden Phosphor und Schwefel nach der Methode von Carius bestimmt.

0.0713 g Sbst.: 0.2448 g BaSO₄. — 0.0908 g Sbst.: 0.3114 g BaSO₄. — 0.1748 g Sbst.: 0.0956 g Mg₂P₂O₇. — 0.1645 g Sbst.: 0.0904 g Mg₂P₂O₇.

P(SCN)₃. Ber. S 46.87, P 15.12. Gef. S 47.15, 47.10, P 15.25, 15.32.

Die Hydrolyse erfolgt wesentlich langsamer als bei allen bisher bekannten Phosphorhalogeniden, selbst durch Lauge läßt sich nur ganz allmählich bei Zimmer-Temperatur eine Spaltung in Alkalirhodanid und phosphorigsaures Salz erzielen. Nach den quantitativen Bestimmungen verläuft die Hydrolyse normal nach der Gleichung P(SCN)₃ + 3H₂O = = H₃PO₃ + 3HSCN, wobei als Nebenprodukt bis höchstens 1% Schwefelwasserstoff auftritt.

Der Umsatz von Phosphorpentachlorid mit Quecksilberrhodanid führt nicht zu dem zu erwartenden Phosphor(V)-rhodanid, man erhält vielmehr freies Rhodan, das sich rasch polymerisiert. Die Abscheidung des Rhodans läßt sich am deutlichsten erkennen, wenn man Kupfer(I)-rhodanid zusetzt, das sofort in schwarzes Kupfer(II)-rhodanid übergeht. Auch mit freiem Rhodan, das nach Söderbäck¹⁷⁾ dargestellt war, ließ sich kein Phosphor(V)-rhodanid darstellen.

¹⁷⁾ Söderbäck, A. 419, 238 [1919].