

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 70° unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ . Kocht man II 20–30 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man  $\text{NH}_3$  entspr. 15.9% N austreiben.

Diimido-triphosphorsäure-pentamid (III): In eine auf 28–30° erwärmte Suspension von 5 g Phosphoroxy-triamid in etwa 200 cem absol. Äther leitet man langsam trockenen Chlorwasserstoff ein. Es setzt eine exotherme Reaktion ein. Durch richtige Dosierung des HCl-Stromes und durch Kühlen sorgt man dafür, daß die Temperatur in der äther. Suspension nicht über 32° steigt. Nach etwa 4 Stdn. soll der Äther mit HCl gesättigt sein. Man rührt das Reaktionsgemisch dann noch, ohne weiter HCl einzuleiten, weitere 3 Stdn. und hält dabei eine Temperatur von 28–30° ein. Dann filtriert man unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch eine G3-Fritte. Das Produkt wird mit Äther gewaschen und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Man erhält so 6.3 g eines farblosen Gemisches von Diimido-triphosphorsäure-pentamid und Ammoniumchlorid. Nach Auswaschen des Ammoniumchlorids mit verflüssigtem Ammoniak bleibt ein Rückstand von 3.8 g Diimido-triphosphorsäure-pentamid (Ausb. 86% d.Th.).

$\text{P}_3\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_7$  (251.1) Ber. N 39.1 P 37.0 Gef. N 39.0 P 37.0

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 75° unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ . Kocht man sie etwa 20 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man  $\text{NH}_3$  entspr. 16.8% N austreiben.

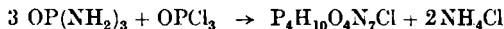
## 254. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Orthophosphorsäureamid-imid

[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

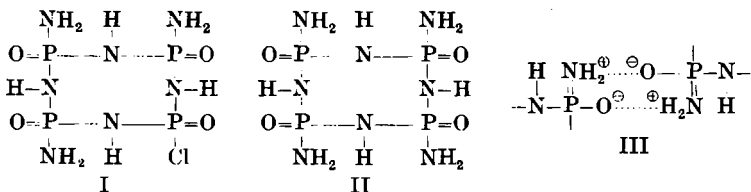
(Eingegangen am 23. April 1956)

Aus Phosphoroxy-triamid,  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , und Phosphoroxy-trichlorid,  $\text{OPCl}_3$ , entsteht über ein chlorhaltiges Zwischenprodukt in glatter Reaktion das Amid-Imid der Orthophosphorsäure,  $[\text{H}_2\text{N}-\text{P}(\text{O})=\text{NH}]_n$ .

Orthophosphorsäureamid-imid wurde bei der Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit  $\text{NH}_3$  und der anschließenden Hydrolyse aufgefunden<sup>2)</sup>. Wir versuchten, diese Substanz durch Reaktion von Phosphoroxy-triamid,  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , mit Phosphoroxy-trichlorid,  $\text{OPCl}_3$ , zu erhalten.  $\text{OPCl}_3$  und  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$  reagieren lebhaft miteinander:



Das entstehende chlorhaltige Zwischenprodukt läßt sich bei der Behandlung mit  $\text{NH}_3$  in das Amid-Imid der Orthophosphorsäure überführen. Dieses



$\text{H}_2\text{N}-\text{P}(\text{O})=\text{NH}$  ist röntgenamorph und unlöslich in Wasser oder anderen bekannten Lösungsmitteln. Seinem Verhalten nach handelt es sich um einen

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 [1956], vorstehend.

<sup>2)</sup> Gerhardt, Ann. Chim. Physique [3] 18, 188 [1846]; J. H. Gladstone, Chem. Soc. Quart. J. 2, 121 [1850]; H. Schiff, Ann. Chem. Pharmaz. 101, 299 [1857].

hochpolymeren Stoff, der wenig reaktionsfähig ist und z. B. auch bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge kein  $\text{NH}_3$  abgibt. Dem chlorhaltigen Zwischenprodukt könnte man der Analyse nach vielleicht Formel I zuschreiben; bei der weiteren Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  würde dann II entstehen, das sich unter Bildung von inneren Ammoniumsalzen polymerisieren könnte (III).

### Beschreibung der Versuche

5 g feingepulvertes Phosphoroxy-triamid,  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , werden so langsam mit 50 ccm frisch destilliertem  $\text{OPCl}_3$  übergossen, daß keine Erwärmung eintritt. Dann wird das Reaktionsgemisch etwa 3 Stdn. lang geschüttelt. Den festen Rückstand filtriert man unter einem trockenem Schutzgas ab und wäscht kurz mit trockenem Chloroform. Nach Verdampfen des anhaftenden Chloroforms kondensiert man auf die feste, farblose Substanz so viel reines, trockenes Ammoniak, bis der Stoff von verflüssigtem Ammoniak bedeckt ist. Anschließend läßt man das Ammoniak wieder langsam verdampfen. Diesen Vorgang wiederholt man einmal oder zweimal. Man entfernt das anhaftende Ammoniak durch Evakuieren und wäscht dann mit destilliertem Wasser von Zimmertemperatur. Es bleiben etwa 1.8 g  $\text{HNP}(\text{O})\text{NH}_2$  als feste, farblose Substanz zurück, die in Wasser und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

$\text{PH}_3\text{ON}_2$  (78.02) Ber. N 35.91 P 39.71 Gef. N 35.9 P 39.6

Zur Isolierung des chlorhaltigen Zwischenproduktes löst man das trockene, mit Chloroform und Äther gewaschene Produkt der Reaktion zwischen  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$  und  $\text{OPCl}_3$  in etwa 70 ccm Formamid. Aus der Formamidlösung kann mit wenigen ccm trockenem Aceton das Reaktionsprodukt wieder ausgefällt werden. Fällt man vorsichtig, durch tropfenweisen Zusatz von Aceton, so erhält man als zweite Fällungsfraction eine chlorhaltige Substanz der Zusammensetzung  $\text{P}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_7\text{Cl}$ .

$\text{P}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_7\text{Cl}$  (331.5) Ber. N 29.6 Cl 10.7 P 37.4 Gef. N 29.4 Cl 10.6 P 37.2

## 255. Hans Fiesselmann und Klaus Sasse<sup>1)</sup>: Über Methylen-desoxybenzoin, IV. Mitteil.<sup>2)</sup>: Über die Umlagerung von Acetylen- $\gamma$ -glykolen mit Acetylchlorid

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]  
(Eingegangen am 27. April 1956)

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetylen- $\gamma$ -glykole, die tertiäre oder sekundäre Alkoholgruppen enthalten, erfolgt eine Umlagerung, die je nach der Konstitution zu Enolacetaten, Ketolacetaten oder Endiol-diacetaten führt.

Dimeres Methylen-desoxybenzoin bildet bei der Umsetzung mit Brom eine gelbe Verbindung, die H. Kleinfeller und F. Eckert<sup>3)</sup> auch aus Benzil und Acetylenbismagnesiumbromid und anschließende Einwirkung von Halogenwasserstoff oder Brom erhalten hatten. Wir haben die Bildung aus dem dimeren Methylen-desoxybenzoin genauer untersucht<sup>2)</sup> und sind zu dem Schluß gekommen, daß sie über das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) verläuft, das dann durch Brom über das 2.3-Dibrom-butadien-Derivat in die

<sup>1)</sup> Dissertat. Erlangen 1954.

<sup>2)</sup> III. Mitteil.: H. Fiesselmann u. F. Meisel, Chem. Ber. 89, 657 [1956].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1598 [1929].