

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 70° unter Abgabe von NH₃. Kocht man II 20–30 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man NH₃ entspr. 15.9% N austreiben.

Diimido-triphosphorsäure-pentamid (III): In eine auf 28–30° erwärmte Suspension von 5 g Phosphoroxy-triamid in etwa 200 ccm 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 röhrt 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 P₄O₁₀ 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.).

P₃H₁₂O₃N₇ (251.1) Ber. N 39.1 P 37.0 Gef. N 39.0 P 37.0

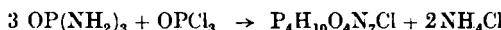
Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 75° unter Abgabe von NH₃. Kocht man sie etwa 20 Min. mit konz. Natronlauge, so kann man NH₃ entspr. 16.8% N austreiben.

254. Margot Goehring und Kurt Niedenzu: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, III. Mitteil.¹⁾: Orthophosphorsäureamid-imid

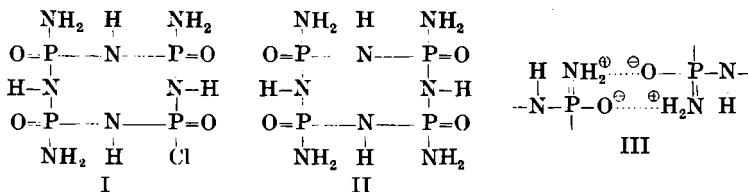
[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]
(Eingegangen am 23. April 1956)

Aus Phosphoroxy-triamid, OP(NH₂)₃, und Phosphoroxy-trichlorid, OPCL₃, entsteht über ein chlorhaltiges Zwischenprodukt in glatter Reaktion das Amid-Imid der Orthophosphorsäure, [H₂N-P(O)=NH]_n.

Orthophosphorsäureamid-imid wurde bei der Umsetzung von PCl₅ mit NH₃ und der anschließenden Hydrolyse aufgefunden²⁾. Wir versuchten, diese Substanz durch Reaktion von Phosphoroxy-triamid, OP(NH₂)₃, mit Phosphoroxy-trichlorid, OPCL₃, zu erhalten. OPCL₃ und OP(NH₂)₃ reagieren lebhaft miteinander:



Das entstehende chlorhaltige Zwischenprodukt läßt sich bei der Behandlung mit NH₃ in das Amid-Imid der Orthophosphorsäure überführen. Dieses



H₂N-P(O)=NH ist röntgenamorph und unlöslich in Wasser oder anderen bekannten Lösungsmitteln. Seinem Verhalten nach handelt es sich um einen

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

²⁾ 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 langerem Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge kein NH_3 abgibt. Dem chlorhaltigen Zwischenprodukt könnte man der Analyse nach vielleicht Formel I zuschreiben; bei der weiteren Umsetzung mit 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 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 $\text{HN}(\text{O})\text{NH}_2$ als feste, farblose Substanz zurück, die in Wasser und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

PH_3ON_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 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 Fällungsfraktion 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 Sasse¹⁾: Über Methylendesoxybenzoine, IV. Mitteil.²⁾: Über die Umlagerung von Acetylen- γ -glykolen mit Acetylchlorid

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

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

Dimeres Methylendesoxybenzoin bildet bei der Umsetzung mit Brom eine gelbe Verbindung, die H. Kleinfeller und F. Eckert³⁾ auch aus Benzil und Acetylenbismagnesiumbromid und anschließende Einwirkung von Halogenwasserstoff oder Brom erhalten hatten. Wir haben die Bildung aus dem dimeren Methylendesoxybenzoin genauer untersucht²⁾ 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

¹⁾ Dissertat. Erlangen 1954.

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

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1598 [1929].