

Höher schmelzendes α -Acetoxy- β -jod-stilben: 2 g α -Acetoxy- β -chlormercuri-stilben (Schmp. 141°) werden in 15 ccm Chloroform mit 1.3 g Jod gekocht und anschließend mit 25 ccm 10-proz. Kaliumbromidlösung ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird aus Alkohol bzw. Methanol mehrmals umkristallisiert, wobei die Verbindung in gelben Tafeln vom Schmp. 144° erhalten wird. Ausb. 85 % d. Th.

$C_{16}H_{13}O_2J$ (364.2) Ber. C 52.76 H 3.60 J 34.85 Gef. C 52.60 H 3.80 J 35.17

Umlagerung des Isomeren vom Schmp. 105° in die höher schmelzende Form: 0.5 g α -Acetoxy- β -jod-stilben vom Schmp. 105° werden mit wenig Jod in 20 ccm Xylol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Xylols i. Vak. wird der dunkle Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 143°, Ausb. 60 % d. Th.

Symmetrierung der α -Acetoxy- β -chlormercuri-stilbene: Beide Isomere ergeben ein einheitliches *Bis-[β -acetoxy- α , β -diphenyl-äthylen]-quecksilber*. Man sättigt die klare Lösung von 1 g α -Acetoxy- β -chlormercuri-stilben vom Schmp. 100° bzw. 141° in 10 ccm Benzol mit trockenem Ammoniak. Nach eintägigem Stehenlassen scheiden sich 0.8 g eines krist. Pulvers vom Schmp. 170 bis 172° ab.

$C_{32}H_{26}O_4Hg$ (675.1) Ber. Hg 29.71 Gef. Hg 28.9

MARGOT GOEHRING und KURT NIEDENZU

Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, IV. Mitteil.¹⁾

ZUR KENNTNIS DER REAKTION ZWISCHEN AMMONIAK UND DIPHOSPHORSÄURE-TETRACHLORID

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 21. November 1956)

Diphosphorsäure-tetrachlorid, $Cl_2P(O)-O-P(O)Cl_2$, setzt sich mit trockenem Ammoniak je nach den Reaktionsbedingungen zum Tetramid der Diphosphorsäure, $(NH_2)_2P(O)-O-P(O)(NH_2)_2$, oder zu einer polymeren Substanz der Bruttotformel $P_2O_3N_3H_5$ um. Diese kann als ein Amid einer Polymetaphosphorsäure angesehen werden, in dem $1/4$ der O-Atome durch das isostere NH ersetzt ist. — Nimmt man die Umsetzung in Äther vor, der sehr wenig Wasser enthält, so entsteht neben NH_4Cl Phosphoroxy-triamid, $OP(NH_2)_3$, und Diamidophosphorsäure, $(NH_2)_2P(O)OH$. Ist bei der Umsetzung mehr Wasser zugegen, so kann man aus Diphosphorsäure-tetrachlorid und Ammoniak quantitativ das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure erhalten.

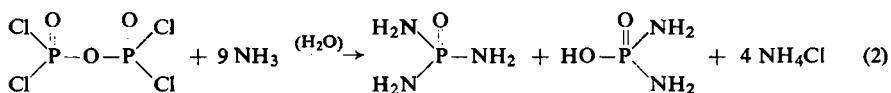
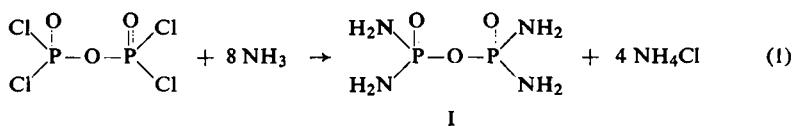
In der II. Mitteil.²⁾ hatten wir gezeigt, daß sich durch Umsetzen von Diphosphorsäure-tetrachlorid mit überschüssigem verflüssigtem Ammoniak das Tetramid der Diphosphorsäure (I) herstellen läßt. Diese Substanz entsteht auch, wenn man die Reaktion in absolut trockenem Äther²⁾ oder in Chloroform³⁾ vornimmt. Enthält der

¹⁾ III. Mitteil.: M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1774 [1956].

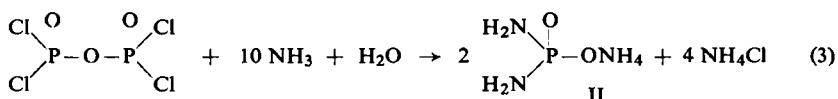
²⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1771 [1956].

³⁾ R. KLEMENT und L. BENEK, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 [1956].

Äther aber Spuren von Wasser — weniger als 0.01 % —, so findet eine Reaktion nach Gleichung (2) statt.

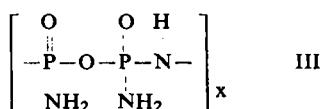


Verwendet man bei der Umsetzung ein Lösungsmittel, das mehr als 0.01 % Wasser enthält, so entsteht neben anderen Reaktionsprodukten das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure (II). Verwendet man so viel Wasser, wie es Gleichung (3) fordert, so erhält man II in quantitativer Ausbeute.



Wir nehmen an, daß bei der Umsetzung (3) das Wasser zunächst die P—O—P-Bindung des Chlorids hydrolysiert, daß dann das Ammoniumsalz einer Dichlorphosphorsäure entsteht, das anschließend durch das überschüssige Ammoniak unter Amidbildung amminolysiert wird. Die Reaktion kann nicht etwa über Diamidophosphorsäure als Primärprodukt verlaufen, da diese Substanz unter unseren Bedingungen mit NH₃ nicht unter Salzbildung reagiert.

Noch eine andere Reaktion kann man schließlich zwischen dem Chlorid der Diphosphorsäure und Ammoniak beobachten, wenn man das Säurechlorid sehr rasch zu überschüssigem verflüssigtem Ammoniak zulaufen läßt. Es entsteht dann durch weitere Kondensation von dem wohl zuerst gebildeten Amid (I) eine röntgenamorphe, in Wasser unlösliche Substanz P₂O₃N₃H₅, der Formel III zukommen dürfte.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Herstellung der polymeren Verbindung P₂O₃N₃H₅ und ihres Ammoniumsalzes: In einem Kondensationsrohr verflüssigt man etwa 200ccm trockenes Ammoniak. Man öffnet das Rohr und trägt etwa 20ccm reines Diphosphorsäure-tetrachlorid mit Hilfe einer Kolbenpipette möglichst rasch ein. Die Einfüllgeschwindigkeit ist so groß zu wählen, daß eine sehr heftige Reaktion einsetzt, aber Explosionen gerade eben vermieden werden. Wenn das Säurechlorid zugegeben ist, gießt man das überschüssige Ammoniak von dem festen Bodenkörper ab und wäscht dann den Rückstand mehrmals mit eiskaltem Wasser aus. Das Waschwasser muß zum Schluß frei von Cl[⊖] sein. Die Substanz wird i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Die Ausbeute liegt etwa bei 70% d. Th.

P₂H₅O₃N₃ (157.0) Ber. P 39.5 N 26.8 Gef. P 39.5 N 26.8

Wenn man den festen Bodenkörper der obigen Umsetzung zwischen $P_2O_3Cl_4$ und NH_3 mehrmals mit verflüssigtem Ammoniak auswäscht, so wird NH_4Cl in dem Ammoniak gelöst, und es bleibt eine Substanz der Zusammensetzung $P_2O_3N_4H_8$ zurück. Man kann sie vielleicht als *Ammoniumsalz der Verbindung III* ansehen.

$P_2H_8O_3N_4$ (174.1) Ber. P 35.6 N 32.2 Gef. P 35.4 N 32.2

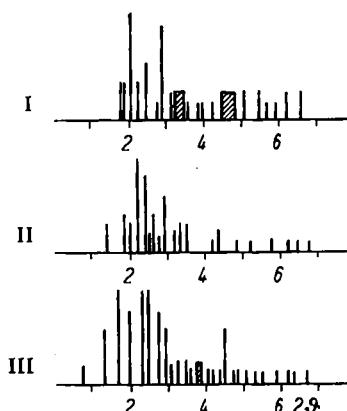
Die beiden Verbindungen sind röntgenamorph. Sie sind unlöslich in Wasser, erleiden aber mit Wasser langsam Hydrolyse, wobei teilweise Lösung erfolgt. Die papierchromatographische Untersuchung⁴⁾ der Hydrolyseprodukte ergab ein Gemisch von Orthophosphat und Monoamidophosphat. Diphosphat dagegen konnte niemals gefunden werden.

Die Herstellung von Ammonium-diamidophosphat: 500ccm Äther, der 0.5 bis 1% Wasser enthält, werden bei etwa -25° mit trockenem Ammoniak gesättigt. Unter weiterer Kühlung und gutem Rühren läßt man eine Lösung von 7.9g *Diphosphorsäure-tetrachlorid* in 60ccm absolut trockenem Äther zutropfen. Gleichzeitig leitet man langsam trockenes Ammoniakgas ein. Nachdem das Säurechlorid zugegeben ist, läßt man unter Röhren und Einleiten von NH_3 auf Raumtemperatur erwärmen. Dann filtriert man vom Äther ab und wäscht den Rückstand mit verflüssigtem Ammoniak aus, wie früher^{2,5)} beschrieben. Die farblosen Kristalle von *Ammonium-diamidophosphat* werden i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Die Ausbeuten betragen 85 % bis 92 % d. Th.

Das Salz ist in Wasser sehr gut löslich. Die Kristalle sind etwas hygroskopisch. Durch kurzes Kochen mit konz. Natronlauge läßt sich $1/3$ des Stickstoffs als NH_3 aus der Substanz entfernen.

$PH_8O_2N_3$ (113.0) Ber. P 27.5 N 37.1 Gef. P 27.5 N 37.1

Eine papierchromatographische Untersuchung nach BIBERACHER⁴⁾ ergab, daß das Ammonium-diamidophosphat den gleichen R_F -Wert zeigt wie das bekannte Kalium-diamidophosphat. Wir fanden für beide Substanzen einen R_F -Wert von 0.59.



Debyeogramme von Phosphoroxy-triamid (I), Diphosphorsäure-tetramid (II) und Ammonium-diamidophosphat (III). Belichtungszeit 2 Stdn., $Cu-K_\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert

⁴⁾ G. BIBERACHER, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 86 [1956].

⁵⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. **89**, 1768 [1956].