

MARGOT GOEHRING und JÖRG SAMBETH

Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, V<sup>1)</sup>

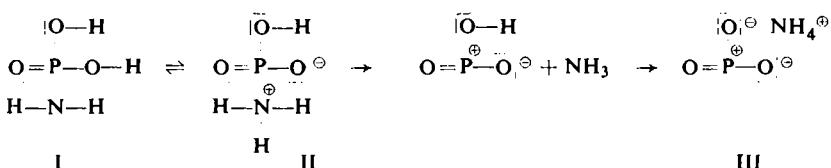
ZUR KENNTNIS EINER INTRAMOLEKULAREN UMLAGERUNG  
DER MONOAMIDO-PHOSPHORSÄURE

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

(Eingegangen am 6. Dezember 1956)

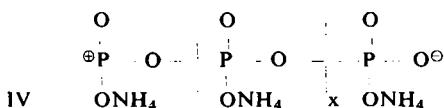
Durch Erhitzen von Monoamidophosphorsäure,  $H_2NP(O)(OH)_2$ , entsteht leicht und quantitativ kristallisiertes, gut wasserlösliches Ammonium-poly-metaphosphat.

Monoamidophosphorsäure (I) lagert sich beim Erhitzen auf etwa 100° innerhalb von wenigen Stunden in eine gut kristallisierte, leicht in Wasser lösliche Substanz von gleicher analytischer Zusammensetzung um. Während aber I bei 10 Min. währendem Kochen mit starker Natronlauge nur sehr wenig Ammoniak abgibt<sup>2)</sup>, wird aus dem Umlagerungsprodukt unter den gleichen Bedingungen der gesamte Stickstoff als Ammoniak entbunden. Diese Tatsache zeigt, daß es sich bei dem Umlagerungsprodukt nicht mehr um eine Amido-Verbindung sondern um ein Ammoniumsalz handelt. Der Vorgang ist unserer Ansicht nach darauf zurückzuführen, daß I — wenigstens teilweise — als inneres Ammoniumsalz (II) vorliegt. Der Ammonium-Stickstoff wird dazu neigen, seine positive formale Ladung an den weniger elektronegativen Phosphor abzugeben. Dadurch wird  $NH_3$  abgelöst und wandert an das Proton der noch vorhandenen Hydroxylgruppe der Säure unter Bildung von  $NH_4^+$ :



Das so entstandene Ammonium-metaphosphat (III) neigt zur Polymerisation, bei der die formalen Ladungen am O und am P verschwinden und das Phosphoratom 4 Liganden erhält.

Es entsteht ein Kettenpolymerisat (IV), dessen Enden analog wie bei den bekannten Polymetaphosphaten<sup>3)</sup> möglicherweise mit HO-Gruppen besetzt sind.



1) IV. Mitteil.: M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 90, 151 [1957].

2) R. RÄTZ und L. ENGELBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. 272, 326 [1953].

3) E. THILO, Chem. Techn. 4, 345 [1952]; Angew. Chem. 67, 141 [1955].

Das so erhaltene Polyphosphat ist im Gegensatz zu dem, das man durch Erhitzen von  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  oder von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  erhält<sup>4)</sup>, in Wasser leicht löslich. Die Lösung gibt mit  $\text{Ag}^+$  einen weißen Niederschlag und koaguliert Eiweiß in essigsaurer Lösung. Einen gewissen Aufschluß über die Molekülgröße gibt die papierchromatographische Untersuchung<sup>5)</sup>. Hierbei zeigt sich (vgl. Abbild. 1), daß unser Ammoniumpolyphosphat nicht wandert (Bahn IV). Man sieht im Chromatogramm neben der hochpolymeren Substanz im Startpunkt lediglich Spuren von Hydrolyseprodukten<sup>6)</sup>, nämlich Di- und Triphosphat, Monophosphat und Trimetaphosphat. Das Verhalten von GRAHAMSchem Salz (Bahn III) ist sehr ähnlich. Man beobachtet beim GRAHAMSchen Salz neben hochpolymeren Bestandteilen und den schon erwähnten Hydrolyseprodukten eine kleine Menge Oligophosphat, die bei unserem Ammoniumpolyphosphat nicht auftritt. Nach diesem Verhalten liegt offenbar in IV kein Bestandteil mit  $x < 10$  vor.

Wäßrige Lösungen unseres Ammoniumpolyphosphates zeigen ein beträchtliches „Kalkbindevermögen“. Bei der Untersuchung einer  $0.001\text{ m}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung fanden wir, daß vollständige Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  erreicht wird, wenn das Atomverhältnis  $\text{Ca:P}$  gleich 1:5.3 ist.

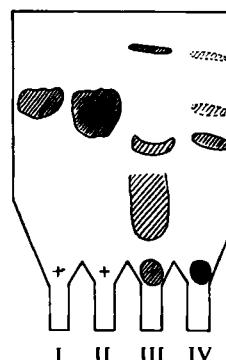


Abbildung 1.

Papierchromatographische Untersuchung von Monoamidophosphat (I), Orthophosphat (II), GRAHAM-Salz (III), Ammoniumpolyphosphat (IV); ammoniakalisches Lösungsmittel IV<sup>5)</sup>.

Aufsteigend,  
Laufzeit 20 Stdn.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Man erhitzt etwa 5 g wasserfreie *Monoamidophosphorsäure*<sup>7)</sup> in einem offenen oder geschlossenen Wägglas im Trockenschrank auf 100–110°. Nach etwa 3 Stdn. ist vollständige Umlagerung erfolgt. Bei einer Reaktionstemperatur von 90° sind dagegen nach 3 Stdn. erst 72%, nach 14 Stdn. 79% umgesetzt. Ist die Reaktionstemperatur noch niedriger, so geht die Umwandlung entsprechend langsamer; so bewirkt z. B. 14 stdg. Erhitzen auf 70° 37-proz. und 14 stdg. Erhitzen auf 80° 68-proz. Umsetzung.

Der  $\text{pH}$ -Wert einer 0.1-proz. Lösung der Ausgangssubstanz beträgt bei 20° 2.65, derjenige des Umwandlungsproduktes bei denselben Bedingungen 6.33.

Das Umlagerungsprodukt zeigt ein vom Ausgangsprodukt verschiedenes Debyeogramm (vgl. Abbild. 2).

*Ammoniumpolyphosphat*  $\text{PH}_4\text{O}_3\text{N}$  (97.0) Ber. P 31.9 N (gesamt) 14.4  $\text{NH}_4\text{-N}$  14.4  
Gef. P 32.0 N (gesamt) 14.4  $\text{NH}_4\text{-N}$  14.5

*Monoamidophosphorsäure*  $\text{PH}_4\text{O}_3\text{N}$  (97.0) Ber. P 31.9 N (gesamt) 14.4  $\text{NH}_4\text{-N}$  0.0  
Gef. P 31.9 N (gesamt) 14.4  $\text{NH}_4\text{-N}$  0.9

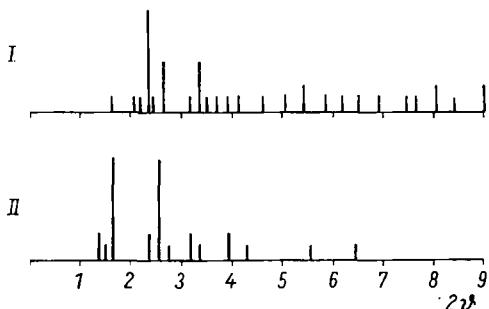
<sup>4)</sup> T. FLEITMANN, Poggendorfs Ann. **78**, 233 [1849]; **78**, 338 [1849]; G. TAMMANN, J. prakt. Chem. **45**, 417 [1892]; G. von KNORRE, Z. anorg. allg. Chem. **24**, 369 [1900]; E. THILO und H. GRUNZE, ebenda **281**, 262 [1955]; H. GRUNZE und E. THILO, ebenda **281**, 284 [1955].

<sup>5)</sup> H. GRUNZE und E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag, Berlin 1955.

<sup>6)</sup> E. THILO, G. SCHULZ und E.-M. WICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 182 [1953]; E. THILO und R. RÄTZ, ebenda **258**, 33 [1949].

<sup>7)</sup> R. KLEMENT und K.-H. BECHT, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 217 [1947].

Das Kalkbindevermögen des Ammoniumpolyphosphates wurde nach H. RUDY, H. SCHLOESSER und R. WATZEL<sup>8)</sup> bestimmt. Vollständige Bindung des  $\text{Ca}^{2+}$  durch Phosphat wurde erreicht bei Verwendung von 9.1 g Polyphosphat pro °dH und 100 l Wasser.



Abbild. 2. Debyeogramme von Monoamidophosphorsäure (I) u. Ammoniumpolyphosphat (II).  
Cu  $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert

SIEGFRIED HÜNIG und HERBERT KAHANEK<sup>\*)</sup>

## ÜBER DIE STEREOISOMEREN N-ÄTHYLIERTEN HEXAHYDRO-ANTHRANILSÄUREN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 17. Dezember 1956)

Synthese und Eigenschaften der stereoisomeren *N*-Äthyl- und *N*-Diäthyl-hexahydro-antranilsäuren werden beschrieben. Die thermische Abspaltung von Diäthylamin aus *cis*-*N*-Diäthyl-hexahydro-antranilsäure-äthylester erfolgt 3.5-mal rascher als aus der *trans*-Form.

Für die Zwecke der nachfolgenden Abhandlung haben wir die schon beschriebenen *cis*- und *trans*-Formen der Hexahydro-antranilsäuren<sup>1)</sup> äthyliert.

Bei der reduktiven Äthylierung mit Acetaldehyd und Platinoxyd oder bei Kochen mit Diäthylsulfat in Chlorbenzol tritt sowohl in den *cis*- wie den *trans*-Aminosäure-ester nur eine Äthylgruppe ein. Von den beiden Raumformen des *N*-Äthyl-hexahydro-antranilsäure-äthylesters, welche den gleichen Siedepunkt besitzen, liefert nur die *cis*-Form beim Verseifen mit Salzsäure ein kristallines Hydrochlorid der Aminosäure, während als freie Aminosäuren beide Formen kristallisieren. Auch hier schmilzt erwartungsgemäß die *trans*-Form höher. Die tiefer schmelzende Form lässt sich mit konz. Salzsäure bei 180° in die höherschmelzende umwandeln, nicht aber umgekehrt. Danach ist also die Äthylierung, wie zu erwarten, ohne Konfigurationsänderung verlaufen. Diese Befunde zeigt Tab. 1.

<sup>8)</sup> Angew. Chem. **53**, 525 [1940].

<sup>\*)</sup> Dissertat. Univ. Marburg 1953.

<sup>1)</sup> S. HÜNIG und H. KAHANEK, Chem. Ber. **86**, 518 [1953].