

INGRID GRUNZE, ERICH THILO und HERBERT GRUNZE

Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, XXXI<sup>1)</sup>

## Über die Umsetzung von Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

*Herrn Prof. Dr. Wilhelm Treibs in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet*

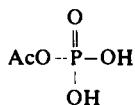
Die primären Phosphate des Natriums und Kaliums lassen sich durch Acetanhydrid quantitativ in die entsprechenden Trimetaphosphate überführen. — Bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Acetanhydrid auf Monophosphorsäure werden Acetylderivate von Polyphosphorsäuren gebildet.

Das gemischte Anhydrid zwischen Monophosphorsäure und Essigsäure, das Triacetylphosphat  $(\text{AcO})_3\text{PO}$  ( $\text{Ac} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ ) ist nach F. LYNEN<sup>2)</sup> durch Umsetzung von  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  mit überschüssigem Acetylchlorid in Äther darstellbar.

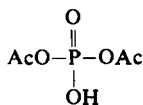
Wir untersuchten, welche Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Acetylchlorid bzw. Acetanhydrid sowie von Gemischen beider auf die freie Monophosphorsäure gebildet werden.

Es zeigte sich, daß bei diesen Umsetzungen als isolierbare Endprodukte nicht Acetylderivate der Monophosphorsäure, sondern solche von Polyphosphorsäuren entstehen. Die primär gebildeten Acetylderivate der Monophosphorsäure kondensieren unter Essigsäureabspaltung sofort zu Acetylpolyphosphorsäuren.

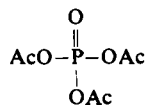
Es ist uns bisher nicht gelungen, die Acetylierung und Kondensation voneinander getrennt durchzuführen. Daher läßt sich bisher auch nicht entscheiden, welche der Acetylderivate der Monophosphorsäure (I–III) bei der Kondensation miteinander in Reaktion treten.



I. Monoacetylphosphorsäure



II. Diacetylphosphorsäure



III. Triacetylphosphat

Allem Anschein nach sind aber alle drei Acetylderivate der Monophosphorsäure (I–III) an den Kondensationsreaktionen beteiligt, denn nach Zugabe von Acetylchlorid/Acetanhydrid zu Monophosphorsäure ließen sich kurzzeitig Kriställchen von Triacetylphosphat beobachten.

Die große Kondensationsfähigkeit der Acetylphosphorsäuren kommt auch bei der Untersuchung des Hydrolyseverlaufs des Triacetylphosphates (III) zum Aus-

<sup>1)</sup> XXX. Mitteil.: E. THILO und D. SCHULTZE, Chem. Ber. 93, 2430 [1960].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 367 [1940].

druck. Nach F. LYNEN<sup>2)</sup> geht III beim Behandeln mit Eiswasser unter Bildung von Diacetylphosphorsäure (II) und Essigsäure in Lösung. Läßt man dagegen das Triacetylphosphat an freier Luft stehen, so zerfließt es unter gleichzeitiger Essigsäureabspaltung und geht dabei, wie jetzt papierchromatographisch nachgewiesen wurde, in ein Gemisch von Acetylpolyposphorsäuren über.

Die bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Acetanhydrid bzw. von Gemischen beider auf kristalline Monophosphorsäure gebildeten Acetylpolyposphorsäuren fallen nach Abdestillieren des überschüssigen Acetylierungsmittels und der entstandenen Essigsäure in Form von zähflüssigen gelben Ölen an, die beim Versetzen mit Wasser oder beim Stehenlassen an feuchter Luft Essigsäure abspalten und beim Behandeln mit Natriumhydrogencarbonatlösungen Gemische von Polyphosphaten liefern.

Bei aller Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften sind die mit Acetylchlorid erhaltenen Gemische von Acetylpolyposphorsäuren von den mit Acetanhydrid hergestellten verschieden, wenn man die analytische Zusammensetzung vergleicht und die Acetylgehalte in Beziehung setzt zu den mittleren Kettenlängen dieser Polyphosphorsäurederivate.

Die mittlere Kettenlänge läßt sich dadurch bestimmen, daß man die öligen Reaktionsprodukte mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen hydrolysiert. Dabei werden nur die Acetylgruppen abgespalten, und das dann vorliegende Polyphosphatgemisch läßt sich papierchromatographisch<sup>3)</sup> trennen. Nach Ermittlung des Phosphorgehaltes der einzelnen Polyphosphatflecke ergibt sich die mittlere Kettenlänge  $\bar{n}$  aus der Beziehung<sup>4,5)</sup>:

$$\bar{n} = \frac{100}{\frac{\%P_1}{1} + \frac{\%P_2}{2} + \frac{\%P_3}{3} + \dots + \frac{\%P_x}{x}} = \frac{100}{\sum \frac{\%P}{n}} \quad (1)$$

( $P_1 = \text{PO}_4^{3-}$ ,  $P_2 = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $P_x = \text{P}_x\text{O}_{3x+1}^{(x+2)-}$ )

Aus der mittleren Kettenlänge läßt sich die Zahl der Endgruppen der kettenförmigen Polyphosphate pro P-Atom wie folgt berechnen:

$$\frac{\text{Endgr.}}{P} = \frac{2}{n} \quad (2)$$

Es zeigte sich nun, daß bei den durch Acetylierung mit Acetylchlorid erhaltenen Produkten ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der mittleren Kettenlänge und dem Acetylgehalt des gebildeten Acetylpolyposphorsäuregemisches besteht. Dieser Zusammenhang geht aus den Daten der Tab. I hervor, in der von vier verschiedenen Ansätzen das analytisch ermittelte Acetyl:Phosphor-Verhältnis und das aus der mittleren Kettenlänge  $\bar{n}$  berechnete Verhältnis der Endgruppen zu den P-Atomen gegenübergestellt sind.

Aus Tab. I folgt, daß in den mit Acetylchlorid hergestellten Präparaten die Zahl der Acetylgruppen nahezu übereinstimmt mit der Zahl der Endgruppen. Daher liegt

<sup>3)</sup> H. GRUNZE und E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.

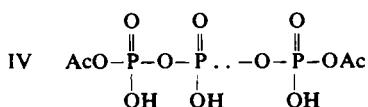
<sup>4)</sup> A. E.-R. WESTMAN und J. CROWTHER, J. Amer. ceram. Soc. 37, 420 [1954].

<sup>5)</sup> H. GRUNZE, Silikattechnik 7, 134 [1956].

Tab. 1. Acetylpolyphosphorsäuren aus  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 

	Ac : P	$\bar{n}$	$\frac{\text{Endgr.}}{\text{P}} = \frac{2}{\bar{n}}$
Ansatz A	0.66	3.02	0.66
Ansatz B	0.71	2.98	0.69
Ansatz C	0.74	2.64	0.75
Ansatz D	0.66	3.17	0.63

der Schluß nahe, daß sich die Acetylgruppen an den Kettenenden der Polyphosphorsäuremolekeln befinden und in den erhaltenen Produkten Acetylpolyphosphorsäuren folgenden Typs (IV) vorliegen:

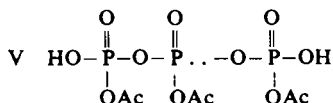


Anders liegen die Dinge im Falle der mit Acetanhydrid dargestellten Verbindungen. Bei ihnen ist, wie Tab. 2 zeigt, unabhängig von der mittleren Kettenlänge bzw. der Zahl der Endgruppen das Ac:P-Verhältnis stets sehr nahe 1:1.

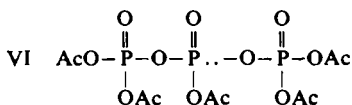
Tab. 2. Acetylpolyphosphorsäuren aus  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 

	Ac : P	$\bar{n}$	$\frac{\text{Endgr.}}{\text{P}} = \frac{2}{\bar{n}}$
Ansatz A	0.99	3.01	0.66
Ansatz B	1.02	3.27	0.61
Ansatz C	1.01	3.78	0.53
Ansatz D	0.98	2.66	0.75

Da in den linear gebauten Polyphosphorsäuremolekeln unabhängig von ihrer Kettenlänge stets eine mittelständige OH-Gruppe pro P-Atom vorliegt, lassen die in Tab. 2 wiedergegebenen Daten darauf schließen, daß bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phosphorsäure mittelständig acetylierte Polyphosphorsäuren folgenden Typs (V) gebildet werden.



Wenn diese Deutung der Versuchsergebnisse richtig ist, so ergeben sich zwei Folgerungen: 1. Es sollte möglich sein, durch Verwendung eines Gemisches von

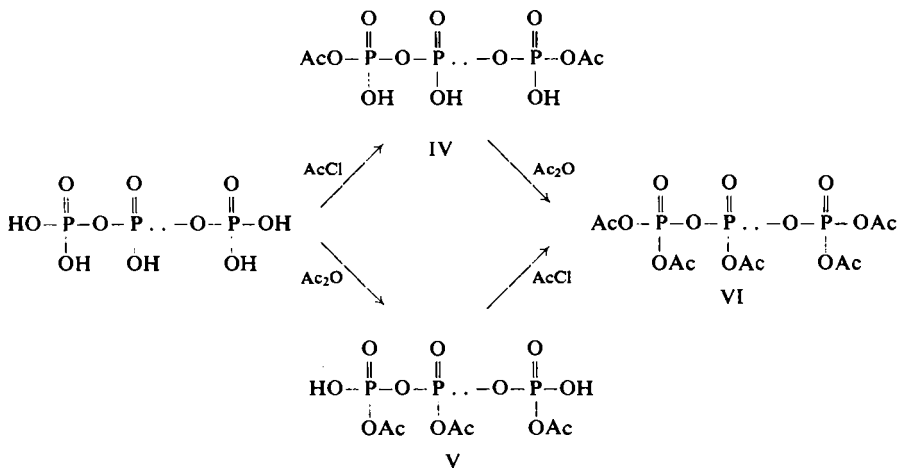


Acetylchlorid und Acetanhydrid vollständig acetylierte Polyphosphorsäuren, also Acetylpolyphosphate des Typs VI darzustellen.

Das ist auch der Fall. So wurde durch Behandeln von krist. Phosphorsäure mit einem Gemisch von Acetylchlorid und Acetanhydrid ein Gemisch von Acetylphosphaten mit einem Acetyl:Phosphor-Verhältnis von 1.78 erhalten. Die nach alkalischer Hydrolyse papierchromatographisch bestimmte Kettenlänge betrug 2.58. Hieraus errechnet sich unter der Annahme, daß das Polyphosphorsäuregemisch vollständig acetyliert ist, ein theoretisches Ac:P-Verhältnis von 1.77.

2. Es müßte nicht nur die Monophosphorsäure, sondern auch bereits vorgebildete Polyphosphorsäure auf verschiedene Weise partiell acetylierbar sein: einmal die Endgruppen einer Polyphosphorsäure mit Hilfe von Acetylchlorid, zum anderen die mittelständigen P—OH-Gruppen der Polyphosphorsäure durch Verwendung von Acetanhydrid.

Um dies zu prüfen, wurde durch Erhitzen von Monophosphorsäure auf 320° ein Polyphosphorsäuregemisch der mittleren Kettenlänge  $\bar{n} = 3.0$  dargestellt<sup>6)</sup>, das einmal mit Acetylchlorid und zum anderen mit Acetanhydrid umgesetzt wurde. Nach Isolierung der Reaktionsprodukte ergab sich aus den Analysen und Kettenlängenbestimmungen, daß bei Verwendung von Acetylchlorid der Acetylgehalt des Produktes mit der Zahl der Endgruppen übereinstimmte, während die mit Acetanhydrid dargestellten Proben ein Ac:P-Verhältnis von nahezu 1:1 aufwiesen, woraus auf eine Acetylierung der mittelständigen P—OH-Gruppen geschlossen werden kann. Allerdings trat bei diesen Umsetzungen auch eine Änderung des mittleren Kon-



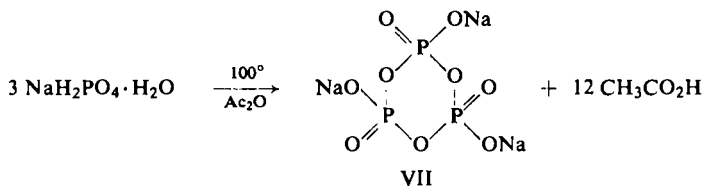
densationsgrades der Polyphosphorsäure ein, dieser erhöhte sich bei der Umsetzung mit Acetylchlorid von  $\bar{n} = 3.0$  des Ausgangsgemisches auf  $\bar{n} = 4.16$  und sank bei der Umsetzung mit Acetanhydrid von  $\bar{n} = 3.0$  auf  $\bar{n} = 2.53$ .

Behandelt man nun das zunächst mit Acetylchlorid erhaltene Produkt IV anschließend mit Acetanhydrid, so gelangt man zu völlig acetylierten Polyphosphorsäuren (VI).

<sup>6)</sup> E. THILO und R. SAUER, J. prakt. Chem. [4] 4, 324 [1957].

Gleiches gilt für die Proben, die zunächst mit Acetanhydrid (V) und dann mit Acetylchlorid behandelt wurden.

Ähnlich werden auch die Salze der Monophosphorsäure durch Acetylchlorid und Acetanhydrid in kondensierte Phosphate umgewandelt. So wird beispielsweise  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch überschüssiges Acetanhydrid oder leichter noch durch ein Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig bei  $100^\circ$  im Verlauf von 3–4 Tagen quantitativ in kristallines wasserfreies Natriumtrimetaphosphat (VII) übergeführt:

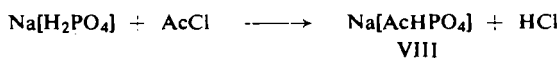


Führt man die eben beschriebene Reaktion statt bei  $100^\circ$  18–22 Tage lang bei Raumtemperatur oder 8–10 Tage bei  $80^\circ$  durch, so entsteht nicht das wasserfreie Natriumtrimetaphosphat, sondern das Monohydrat des Natriumtrimetaphosphates  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Wie das primäre Natriumphosphat, so läßt sich auch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  durch Acetanhydrid/Eisessig-Gemische quantitativ zu Kaliumtrimetaphosphat  $\text{K}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$  kondensieren<sup>7)</sup>. Auch beim Behandeln der sekundären und tertiären Natrium- und Kaliumsalze der Monophosphorsäure mit Acetanhydrid/Eisessig wird Trimetaphosphat gebildet, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute. Wie sich durch papierchromatographische Untersuchungen zeigte, treten im Verlauf der Kondensation der Monophosphate zu den entsprechenden Trimetaphosphaten intermediär kleine Mengen von Polyphosphaten mit Kettenlängen bis  $n = 8$  auf. Ob es sich bei diesen Intermediärprodukten um partiell acetylierte Polyphosphate handelt, konnte experimentell bisher nicht entschieden werden. Auch bei der mit quantitativer Ausbeute ablaufenden Cyclisierung von Natriumtriphosphat-hexahydrat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  zu Natriumtrimetaphosphat-monohydrat  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>8)</sup> werden intermediär kleine Mengen höhermolekularer Polyphosphate gebildet.

Läßt man statt Acetanhydrid/Eisessig ein Gemisch von Acetylchlorid und Acetanhydrid auf primäres Natriumphosphat einwirken, so findet ebenfalls eine lebhafte Reaktion statt, bei der aber kein Trimetaphosphat, sondern Acetylpolymetaphosphorsäuren und Natriumchlorid gebildet werden. Dieses Ergebnis erklärt sich aus dem Ablauf folgender Teilreaktionen:

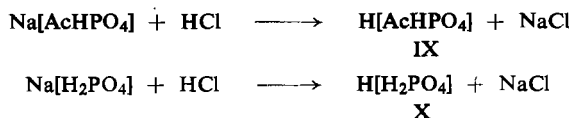
Das Acetylchlorid reagiert zunächst mit den undissoziierten P–OH-Gruppen des primären Natriumphosphates unter Freisetzung von Chlorwasserstoff und Bildung von Natriummonoacetylphosphat VIII:



<sup>7)</sup> I. GRUNZE, K. DOSTÁL und E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 221 [1959].

<sup>8)</sup> E. THILO, I. GRUNZE und H. GRUNZE, Mber. Dt. Akad. Wiss. **1**, 40 [1959].

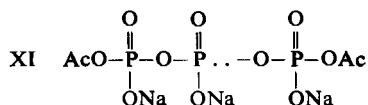
Der gebildete Chlorwasserstoff setzt sich mit dem Natriumsalz der Monoacetylphosphorsäure bzw. mit noch vorhandenem  $\text{Na}[\text{H}_2\text{PO}_4]$  zu Natriumchlorid und Monoacetylphosphorsäure IX bzw. Monophosphorsäure X um:



(Daß sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  tatsächlich kristallines Natriumchlorid und freie Phosphorsäure bilden, wurde durch einen gesonderten Versuch bestätigt.) Die bei der Reaktion mit dem Chlorwasserstoff gebildete freie Monoacetylphosphorsäure und Monophosphorsäure unterliegen der Einwirkung des überschüssigen Acetylchlorid/Acetanhydrid-Gemisches und werden durch dieses weiteracetyliert und zu Acetylpolyposphaten kondensiert, wie es bereits für die Reaktion der freien Monophosphorsäure mit Acetylchlorid/Acetanhydrid beschrieben worden ist.

Allerdings werden bei der Einwirkung von Acetylchlorid/Acetanhydrid auf  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  nicht sämtliche Na-Ionen als  $\text{NaCl}$  abgeschieden; ein Teil verbleibt in Form von Natriumacetylpolyposphaten im Reaktionsprodukt.

Läßt man schließlich statt auf  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf sekundäres Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) Acetylchlorid/Acetanhydrid einwirken, so kann durch Vergleich der Analysendaten des Reaktionsproduktes mit der papierchromatographisch bestimmten Kettenlänge geschlossen werden, daß sich bei dieser Reaktion neben Natriumchlorid endständig acetylierte Natriumpolyposphate des Typs XI gebildet haben:



Offenbar wird durch die an den Kettenenden der Polyphosphate befindlichen Acetylgruppen auch der Ringschluß zum Trimetaphosphat blockiert, so daß die Trimetaphosphate des Kaliums und Natriums nur bei der Einwirkung von Acetanhydrid/Eisessig, nicht aber in Gegenwart von Acetylchlorid entstehen können.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von Phosphorsäure mit Acetylchlorid:* 9.80 g ( $1/10$  Mol) krist.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  werden mit 39.0 g ( $1/2$  Mol) Acetylchlorid versetzt und unter Rühren 1 Stde. auf  $+50^\circ$  gehalten. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung scheidet sich nach 10–15 Min. aus der anfangs farblosen Lösung ein gelb gefärbtes Öl ab, das nach beendeter Reaktion von der überstehenden Phase abgetrennt und so lange vorsichtig i. Vak. erwärmt wird, bis alles eingeschlossene Acetylchlorid abdestilliert ist.

Die P-Bestimmung erfolgt — nach vorheriger Hydrolyse der kondensierten Acetylphosphorsäuren durch 1 stdg. Kochen unter Zusatz von Salpetersäure — gravimetrisch als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Zur Ermittlung des Acetylgehaltes wird die beim Lösen der Acetylpolyposphorsäuren in

Wasser in Freiheit gesetzte Essigsäure nach O. A. PICKETT<sup>9)</sup> mit Xyldampf abdestilliert und titriert.

Gef. P 25.69 Ac 23.60; Ac:P = 0.66 ( $\text{Ac} \leftarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ )

Zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge des Acetylpolyphosphorsäuregemisches wird das Reaktionsprodukt unter Kühlung in  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gelöst und das resultierende Natriumpolyphosphatgemisch papierchromatographisch<sup>3)</sup> mit einem sauren Laufmittel getrennt. Die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme<sup>3)</sup> ergab, daß 5.02% des Gesamt-P als  $\text{PO}_4^{3-}$ , 20.36% als  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , 26.52% als  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , 12.91% als  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ , 12.45% als  $\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$ , 8.73% als  $\text{P}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , 6.16% als  $\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$  und 7.84% als  $\text{P}_8\text{O}_{25}^{10-}$  vorlagen.

Nach Formel (1) (S. 2632) errechnet sich aus diesen Werten eine mittlere Kettenlänge  $\bar{n}$  von 3.02 und nach Formel (2) (S. 2632) die Zahl der Endgruppen pro P-Atom zu 0.662.

2. *Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit Acetanhydrid:* 9.80 g ( $1/10$  Mol) krist.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  werden mit 51.04 g ( $1/2$  Mol) Acetanhydrid unter anfänglichem Rühren 1 Stde. auf 60° erwärmt. Das bei der Reaktion entstehende Acetylpolyphosphorsäuregemisch bleibt dabei in dem überschüssigen Acetanhydrid gelöst. Es wird durch Abdestillieren des nicht umgesetzten Acetanhydrids und der bei der Reaktion entstandenen Essigsäure (max. 42–45°/18–22 Torr) in Form eines gelbgefärbten, zähflüssigen, geruchlosen Öles erhalten.

Gef. P 22.66, Ac 31.11; Ac:P = 0.99

Quantitative Auswertung der Papierchromatogramme ergab, daß 9.27% des Gesamt-P als  $\text{PO}_4^{3-}$ , 16.57% als  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , 15.60% als  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , 19.30% als  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ , 14.16% als  $\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$ , 6.37% als  $\text{P}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , 7.12% als  $\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$ , 2.29% als  $\text{P}_8\text{O}_{25}^{10-}$  und 9.32% als höhermolekulare Polyphosphate vorlagen. Aus diesen Werten errechnet sich eine mittlere Kettenlänge von  $\bar{n} = 3.01$  und die Zahl der Endgruppen pro P zu 0.664.

3. *Umsetzung von Phosphorsäure mit Acetylchlorid und Acetanhydrid:* 9.80 g ( $1/10$  Mol) krist.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  werden in 40 ccm Acetanhydrid gelöst und danach 10 ccm Acetylchlorid zu der sich stark erwärmenden Lösung gegeben. (Versetzt man die Phosphorsäure zuerst mit Acetylchlorid und fügt nach Abklingen der heftigen HCl-Entwicklung Acetanhydrid hinzu, so fallen deutlich erkennbar Triacetylphosphatkriställchen aus, die sich aber innerhalb weniger Minuten unter Weiterreaktion wieder auflösen.)

Nach Beendigung der ersten stark exothermen Reaktionsphase wird der Ansatz 1 Stde. auf 50° erwärmt. Die HCl-Entwicklung ist nach etwa 30 Min. beendet. Aus dem anfangs homogenen Gemisch scheidet sich ein braungelb gefärbtes Öl ab, das durch Dekantieren und Erwärmen unter vermindertem Druck von anhaftendem Acetylchlorid und Acetanhydrid befreit wird.

Gef. P 17.25, Ac 42.63; Ac:P = 1.78

Durch Auswertung der Papierchromatogramme wurde gefunden, daß 14.07% des Gesamt-P als  $\text{PO}_4^{3-}$ , 22.37% als  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , 14.59% als  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , 14.10% als  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ , 5.35% als  $\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$ , 7.49% als  $\text{P}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , 8.66% als  $\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$ , 6.32% als  $\text{P}_8\text{O}_{25}^{10-}$  und 7.30% als höhermolekulare Polyphosphate vorlagen. Daraus ergibt sich eine mittlere Kettenlänge von  $\bar{n} = 2.58$  und die Zahl der Endgruppen pro P zu 0.775.

4. *Umsetzung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Acetanhydrid und Eisessig:* 1.38 g ( $1/100$  Mol) feinkristallines  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden mit 10 ccm Acetanhydrid und 30 ccm Eisessig überschichtet und im verschlossenen Kolben 3–4 Tage auf 100° erhitzt. Danach wird das Acetanhydrid/Eisessig-Gemisch dekantiert und der Bodenkörper mehrmals mit Aceton gewaschen. Der Bodenkörper besteht aus reinem wasserfreiem Natriumtrimetaphosphat

<sup>9)</sup> Z. analyt. Chem. 64, 359 [1924].

$\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ , wie die Ergebnisse der röntgenographischen, papierchromatographischen und analytischen Untersuchungen zeigen.

$\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$  (305.9) Ber. Na 22.55 P 30.38 Gef. Na 22.32 P 30.59

Wird derselbe Ansatz statt auf  $100^\circ$  8–10 Tage lang auf  $80^\circ$  erhitzt, so wird Natrium-trimetaphosphat-monohydrat  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Modifikation I<sup>10)</sup>) erhalten.

$\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (323.9) Ber. Na 21.30 P 28.69  $\text{H}_2\text{O}$  5.56 Gef. Na 21.08 P 28.97  $\text{H}_2\text{O}$  5.39

5. *Darstellung von Kaliumtrimetaphosphat  $\text{K}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$* : 2.71 g ( $2/_{100}$  Mol)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  werden mit 20 ccm Acetanhydrid und 20 ccm Eisessig versetzt und im geschlossenen Gefäß 48 Stdn. auf  $90^\circ$  erhitzt. Der mit Aceton gewaschene Bodenkörper, der 98% des als  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  eingesetzten Phosphors enthält, besteht dann aus reinem Kaliumtrimetaphosphat (Modifikation II<sup>17)</sup>).

$\text{K}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$  (354.2) Ber. K 33.11 P 26.24 Gef. K 32.95 P 26.57

<sup>10)</sup> E. THILO und M. WALLIS, Chem. Ber. 86, 1213 [1953].

## MANFRED MÜHLSTÄDT

### Über die doppelte Mannich-Kondensation mit cyclischen Ketonen sowie über $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cycloalkanone \*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 6. Juli 1960)

*Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. habil. W. Treibs, anlässlich seines 70. Geburtstages in Dankbarkeit gewidmet*

Bei der Umsetzung von Cycloalkanonen ( $\text{C}_5$ – $\text{C}_7$ ) oder der entsprechenden Mono-Mannich-Basen-Hydrochloride mit Formalin und sekundären Aminhydrochloriden entstanden Bis-dialkylaminomethyl-cycloalkanon-dihydrochloride, deren symm. Struktur durch Spaltung in  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cycloalkanone bewiesen wurde. Cyclohexadecanon gab nur Mono-Basenhydrochlorid. — Die leicht polymerisierenden Divinylketone  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cyclopentanon und -heptanon waren aus den entsprechenden Bis-Piperidinobasen-hydrochloriden zugänglich;  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cyclohexanon polymerisierte schon bei der Bildung.  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cycloheptanon gab bei der Ozonolyse hauptsächlich Pimelinsäure und Formaldehyd, in Gegenwart von Pyridin jedoch Cycloheptandion-(1.2). Oxydation mit Kaliumpermanganat führte unter Ablösung einer *exo*-Methylengruppe zum 1-Hydroxy-1-hydroxymethyl-cycloheptanon-(2) und zu einem C<sub>9</sub>-Lacton.

Während ketonische Bis-Mannich-Basen der aliphatischen Reihe, besonders des Acetons und Methyläthylketons, schon mehrfach untersucht wurden, waren bisher u. W. nur 2.5-Bis-morpholinomethyl-cyclopentanon<sup>1)</sup> und 2.6-Bis-diäthylamino-

\*) Vorläufige Mittel. s. Naturwissenschaften 45, 240 [1958].

<sup>1)</sup> R. H. HARRADENCE und F. LIONS, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 72, 233 [1938].