

267. Rudolf Schenck und G. Römer: Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.).

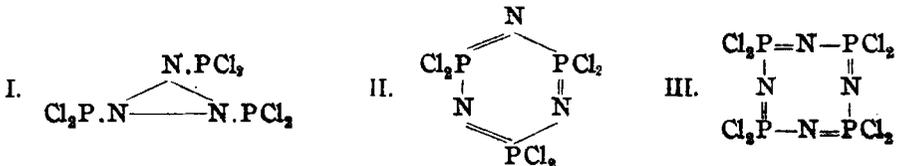
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 25. Juni 1924.)

Die von Liebig und Wöhler<sup>1)</sup> im Jahre 1832 durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammoniakgas erhaltenen, in prachtvollen, durchsichtigen, farblosen Blättern aus Äther krystallisierenden Phosphornitrilchloride sind des öfteren Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung gewesen. Die Zusammensetzung  $\text{PNCl}_2$  stellte Laurent<sup>2)</sup> fest, die Richtigkeit der Formel bestätigten Gladstone und Holmes<sup>3)</sup>, und Wichelhaus<sup>4)</sup> bestimmte die Dampfdichte, aus welcher hervorging, daß die Formel zu verdreifachen, also  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  zu schreiben ist. A. W. v. Hofmann<sup>5)</sup> und etwas später W. Couldridge<sup>6)</sup> zeigten, daß das Chlor durch die Reste organischer Basen vertretbar ist, ein Anilid, Toluidid, Piperidid und Phenylhydrazid wurden hergestellt und als wohldefinierte, krystallisierende Stoffe erkannt, ohne indes genauer studiert zu werden.

Die eingehendste Untersuchung des Phosphornitrilchlorides oder vielmehr der Phosphornitrilchloride verdanken wir dem Amerikaner Stokes<sup>7)</sup>, welcher fand, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorammonium mehrere, durch ihr Molekulargewicht voneinander verschiedene, im übrigen einander sehr ähnliche Chloride entstehen. Außer dem bereits bekannten  $(\text{PNCl}_2)_3$  isolierte er eine weitere Verbindung  $(\text{PNCl}_2)_4$  und erkannte die Fähigkeit beider, sich bei höheren Temperaturen zu hochpolymeren Stoffen von kautschuk-ähnlicher Beschaffenheit umzulagern, welche sich z. T. in einfachere, von den obengenannten verschiedene Verbindungen wieder depolymerisieren lassen. Alle diese Chloride tauschen, wenn sie in Äther gelöst und mit Wasser unter Zusatz von Natriumacetat geschüttelt werden, Chlor gegen Hydroxyl aus und gehen in Säuren über, denen Stokes den Namen Metaphosphimsäuren gegeben hat, und es läßt sich nach seinen Angaben jedem der Phosphornitrilchloride verschiedener Molekulargröße eine Metaphosphimsäure zuordnen; es werden Tri-, Tetra-, Penta- usw. -phosphimsäuren voneinander unterschieden, deren Salze und weitere Umwandlungs- und Abbauprodukte von Stokes beschrieben werden.

Wichelhaus hatte für das Phosphornitrilchlorid, welches er in den Händen hatte, die Strukturformel I gegeben; dieser stellte Stokes für das Tri- und das Tetra-phosphornitrilchlorid die etwas abweichenden, jedoch ebenfalls cyclischen Formeln II und III gegenüber, in denen der Charakter der Verbindungen als Säurechloride zum Ausdruck kommt.



<sup>1)</sup> A. 11, 139 [1834].

<sup>2)</sup> C. r. 31, 356 [1850].

<sup>3)</sup> Soc. [2] 2, 225 [1864].

<sup>4)</sup> B. 3, 163 [1870].

<sup>5)</sup> B. 17, 1909 [1884].

<sup>6)</sup> Soc. 58, 399 [1888].

<sup>7)</sup> Stokes, Am. 17, 275 [1895], 18, 629—663 [1899], 19, 782—796 [1897].

### Beschreibung der Versuche. Darstellungsmethoden.

Die umfangreichen Arbeiten wären mit den älteren wenig ergiebigen Darstellungsmethoden der interessanten Stoffe nicht durchführbar gewesen. Stokes erhielt die von ihm benötigten Chloridmengen durch Erwärmen von Chlorammonium-Phosphorpentachlorid-Gemischen in Bombenröhren auf etwa 120–150°, aus denen das entstehende hochgespannte Salzsäuregas durch Öffnen der Capillare des öfteren abgeblasen werden mußte. Am Schluß enthält das erkaltete Rohr eine trübe, gelbe, von Krystallen durchsetzte, butterähnliche Masse, deren Gewicht etwa 30% des ursprünglichen Einsatzes ausmacht. Auch wir haben uns anfänglich dieses Weges bedient, um zu unserem Ausgangsmaterial zu gelangen. Wir haben ihn aber als umständlich und kostspielig erkannt, die Bombenrohre erfordern eine ständige Überwachung, damit das in großen Mengen entstehende Salzsäuregas rechtzeitig etwa alle halben Stunden, abgeblasen werden kann; trotzdem war es nicht zu vermeiden, daß namentlich mehrmals benutzte Glasrohre platzten. Der Verschleiß an Röhren war sehr groß und die Ausbeute an den gewünschten Stoffen wegen der notwendigen nachfolgenden Behandlung mit heißem Wasser eine verhältnismäßig geringe.

Aus dieser Verlegenheit half uns zunächst das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Duisberg, welcher uns in den Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen größere Mengen der rohen Phosphornitrilchloride darstellen ließ. Dort wurden 600 g Phosphorpentachlorid mit 150 g Chlorammonium in säurefesten Autoklaven auf einmal erhitzt. Die beste Ausbeute wurde erzielt, wenn die Reaktionstemperatur genau auf 120° gehalten und das Gas, sobald es den Druck von 25 Atmosphären erreicht hatte, abgeblasen wurde. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine Druckentwicklung mehr beobachtet werden konnte, was nach etwa 20 Stdn. der Fall war. Dann folgte ein 5–10-stündiges Weitererhitzen bei geöffneten Autoklaven, sodaß die gesamte Versuchszeit etwa 25–30 Stdn. ausmachte. Auf das letzte Erhitzen kann man allerdings verzichten, denn die oben angegebene Menge Ausgangsmaterial lieferte rund 200 g rohe Phosphornitrilchloride, das sind 27% des angewandten Gemisches.

Aus diesem Rohprodukt, welches durch nicht umgesetztes Chlorammonium und Phosphorpentachlorid verunreinigt ist und noch Salzsäuregas enthält, muß das reine Präparat durch Destillation gewonnen werden, und zwar bei möglichst niedriger Temperatur. Denn wenn die Masse nur etwas zu stark erwärmt wird, wird sie dick und zähflüssig, schließlich nimmt sie elastische, kautschukähnliche Beschaffenheit an, und es geht kein Destillat mehr über. Erhitzt man weiter auf Rotglut, so verwandelt sich der Destillationsrückstand in eine poröse, hornige Masse von großer Widerstandsfähigkeit gegen alle chemischen Agenzien. Deshalb wurde im Vakuum bei weniger als 2 mm Druck destilliert unter Verwendung eines Anschütz-Kolbens und eines Ölbad. Das Rohprodukt schmilzt, und bei einer Badtemperatur von 130° beginnt die Destillation. In der weiten säbelförmigen Vorlage des Kolbens kondensiert sich eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Die Destillation wird fortgesetzt, bis die Badtemperatur auf 200° gestiegen ist. Oberhalb dieser Temperatur beginnt der Kolbeninhalt zu schäumen, dickflüssig und schließlich fest zu werden. Aus 200 g Rohprodukt ergeben sich 50 g Destillat; der größte Teil bleibt im Kolben als hochpolymerisierte, kautschukartige Masse zurück und ist in keiner Weise zu verwenden.

Das Destillat enthält noch etwas unverändertes Phosphorpentachlorid. Die erstarrten und fein gepulverten Phosphornitrilchloride lassen sich von ihm durch Auswaschen mit Wasser, welches feste Nitrilchloride nicht angreift,

befreien. Das getrocknete Produkt wird zur vollständigen Reinigung einer nochmaligen Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei es je nach der bei der Herstellung des Rohproduktes verwendeten Temperatur Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid in verschiedenen Verhältnissen liefert. Das Bayersche Autoklavenprodukt ergab ein unter 10 mm Druck bei 124° konstant siedendes zweites Destillat aus reinem Triphosphornitrilchlorid (Schmp. 114°), das von uns selbst im Bombenrohr hergestellte dagegen 80% Triphosphornitrilchlorid und 20% Tetraphosphornitrilchlorid, welches bei 10 mm den Sdp. 185° aufweist und bei 123,5° schmilzt. Beide Verbindungen lassen sich aus Benzol, Äther oder Chloroform umkrystallisieren und können in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Um sehr große Mengen der Phosphornitrilchloride herzustellen, sind die bisher beschriebenen Verfahren nicht brauchbar. Es ist uns aber gelungen, eine sehr bequeme Darstellungsweise auszuarbeiten, welche auf die Verwendung von Bombenröhren und Autoklaven völlig verzichtet und die interessanten und wichtigen Stoffe in unbeschränkter Menge zu gewinnen gestattet. Es besteht keinerlei Schwierigkeit mehr, die Präparate in kurzer Zeit kiloweise herzustellen. Das Prinzip unserer Methode besteht in der Verwendung eines für Phosphorpentachlorid indifferenten, diesen Stoff gut aufnehmenden Lösungsmittels von einem in der Nähe der Reaktionstemperatur liegenden Siedepunkte und in der Umsetzung der Lösung mit trockenem Chlorammonium. Ausgezeichnet brauchbar für diesen Zweck ist das Tetrachlor-äthan, das bekannte bei 135° siedende Chlorierungsprodukt des Acetylens.

Folgende Vorschrift hat sich bewährt: 400 g Phosphorpentachlorid werden in 1 l Tetrachlor-äthan gelöst und zu der Lösung 120—130 g trocknen, feinverriebenen Chlorammoniums hinzugegeben, das ist etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge. Das Salz löst sich nicht auf, tritt aber mit dem gelösten Phosphorpentachlorid gut in Reaktion. Die Tetrachlor-äthan-Menge kann man ohne Schaden auf die Hälfte herabsetzen, nur wird dann das Pentachlorid nicht gleich völlig gelöst, sondern geht erst allmählich nach Maßgabe des Verbrauches in Lösung. Bei Gegenwart des Lösungsmittels wird aber die lästige, bei 140° beginnende Sublimation des Phosphorpentachlorides, welche bei den alten Verfahren zu Substanzverlusten führt, unter allen Umständen hintangehalten.

Die Mischung wird in einem Rundkolben am Rückflußkühler, welcher oben mit einem Chlorcalciumrohre zur Zurückhaltung von Luft-Feuchtigkeit und daran anschließendem Ableitungsrohr für das entweichende Salzsäuregas ausgestattet ist, mit Hilfe eines Ölbades auf die Temperatur von 135° gebracht und bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung siedet schwach und entwickelt dauernd Chlorwasserstoff. Durch Feststellung des Gewichtsverlustes, der mit dem Weggang des Chlorwasserstoffes verknüpft ist, läßt sich der Verlauf der Umsetzung  $n(\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}) = (\text{NPCl}_2)_n + 4n\text{HCl}$  genau verfolgen, entweichen doch in unserem Falle nicht weniger als 280 g Chlorwasserstoff. Die Hauptreaktion ist nach 7 Stdn. beendet. Wir haben aber das Erhitzen bis zum völligen Aufhören der Gasentwicklung fortgesetzt und zur Erreichung dieses Zustandes meist 20 Stdn. gebraucht.

Nach dem Erkalten wird von dem unverbrauchten Chlorammonium abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum von 11 mm Druck bei ca. 50° abdestilliert. Der flüssige Rückstand erstarrt zu einer festen krystallinen, von einem Öl durchsetzten Masse, ähnlich der butterförmigen Masse, welche man bei den Autoklaven-Versuchen erhält. Nur ist kein Chlorammonium mehr in ihr enthalten. Ihr Gewicht beträgt 220 g, entspr. 55% des eingesetzten Phosphorpentachlorides gegenüber den 30—33%, welche bei den älteren Verfahren gefunden wurden. Die Theorie verlangt 55,7%, die Umsetzung ist also quantitativ vor sich gegangen, wenn sie auch ein Gemisch verschiedener Phosphornitrilchloride gegeben hat.

Die Trennung des Tri- und Tetraphosphornitrilchlorides von den öligen Polymeren gestaltet sich sehr einfach; wenn man die butterförmige Masse durchrührt und auf die Nutsche bringt, so läßt sich der größte Teil der Öle absaugen, den Rest entfernt man durch vorsichtiges Decken mit eiskaltem Benzol, in dem sich nur wenig der festen Produkte löst. Auf dem Filter bleiben rund 100 g eines Krystallpulvers zurück. Das Öl wird für besondere Untersuchungen aufgehoben. Das aus Tri- und Tetra- Verbindung bestehende Pulver wird zunächst aus Benzol umkrystallisiert und dann in einem Anschütz-Kolben bei ca. 50° zusammenschmolzen und der Vakuum-Destillation unterworfen. Dabei ergeben sich, genau wie es oben beschrieben worden ist, aber ohne Rückstandsbildung, eine unter 10 mm Druck bei 124° und eine bei 185° siedende Fraktion. Die beiden Stoffe werden gesondert aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute an Triphosphornitrilchlorid 75 g, an Tetraphosphornitrilchlorid 25 g.

Dieses Verfahren ist der Destillation des gesamten Rohproduktes vorzuziehen. Destilliert man die Öle mit, so bilden sich im Kolben sehr bald die elastischen, kautschukartigen Polymeren. Die Öle jedenfalls sind so für die weitere Verwendung verloren. Bei der Destillation der abgesaugten festen Teile dagegen geht fast die gesamte Masse über, eine Polymerisation im Kolben tritt kaum ein. Die schnelle Polymerisation bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (noch unter 200°) ist eine Eigentümlichkeit der öligen Phosphornitrilchloride.

Noch bequemer geht man vom Phosphortrichlorid aus, welches man in Tetrachlor-äthan löst, um dann die zur Bildung von Pentachlorid benötigte Chlor-Menge einzuleiten und schließlich das feste Chlorammonium zusetzen. Man umgeht so das lästige Hantieren mit dem festen Pentachlorid und erreicht das gleiche Ziel.

Die Polymerisation des Tri- und Tetraphosphornitrilchlorides.

Eine wissenschaftliche Untersuchung, welche letzten Endes die Aufklärung der Konstitution der Chlorphosphorstickstoffe sich zum Ziele gesetzt hat, muß auch darauf aus sein, die Polymerisationsbedingungen der verschiedenen Polymeren kennen zu lernen. Aus diesem Grunde haben wir zunächst die beiden wohldefinierten festen Verbindungen  $(\text{PNCl}_2)_3$  und  $(\text{PNCl}_2)_4$  nach dieser Richtung studiert, wenn auch schon Stokes wesentliche Feststellungen darüber gemacht hat, welche wir im großen und ganzen bestätigen können.]

Wir verfahren so, daß wir in kleinen Röhrchen von 10 cm Länge und 0.4 cm Weite je 1 g der beiden Chlorphosphorstickstoffe einschmolzen und diese bestimmte Zeiten in Dämpfen von konstant siedenden Heizflüssigkeiten erhitzten. Zur Verwendung gelangten

1. Anilin . . . . .	Sdp. 182°	4. Phthalsäure-anhydrid. Sdp. 284.5°
2. Nitrobenzol . . . . .	» 209°	5. Diphenylamin . . . . » 302°
3. Diphenyl . . . . .	» 254.9°	

Die beiden Verbindungen zeigen keine Unterschiede im Verhalten. Stundenlanges Erhitzen auf 182° und 209° verändert die Stoffe nicht, die wasserhelle Schmelze erstarrt und zeigt die Erstarrungspunkte 114° bzw. 123.5°. Die ersten Polymerisationserscheinungen treten erst bei längerer Einwirkung der Temperatur 255° auf. Nach 4 Stdn. gewahrt man eine Trübung und ein Zähflüssigwerden der Schmelze. Nach dem Erkalten ist die Masse amorph und knetbar wie Paraffin; sie schmilzt nicht mehr scharf, sie erweicht vielmehr zwischen 150° und 200° allmählich zuerst zu einer zähen, beim Erwärmen über 200° wieder dünnflüssigen und klaren Schmelze. Beim Erkalten

wird sie wieder wachsartig. Nach 5-stdg. Erhitzen und nachfolgender Abkühlung war der Kolbeninhalt zusammengebacken und knetbar, konnte aber wieder geschmolzen werden; nach 6 Stdn. endlich war die Polymerisation eine vollständige. Im abgekühlten Rohre befindet sich eine zusammenhängende, sehr elastische Masse, ein anorganischer Kautschuk, der nicht mehr schmilzt, sondern beim Erhitzen auf Rotglut hart und bröcklig wird.

Je höher man die Siedetemperaturen der Heizflüssigkeiten wählt, um so früher tritt die Umwandlung in den Kautschuk ein. Im siedenden Phtalsäure-anhydrid ( $284,5^{\circ}$ ) geht die Umwandlung in 2 Stdn., in siedendem Diphenylamin ( $302^{\circ}$ ) bereits in 1 Stde. vor sich. Längeres Erhitzen auf  $302^{\circ}$  ändert an der Beschaffenheit der kautschukartigen Präparate nichts mehr. Bei  $350^{\circ}$  ist der Endzustand in wenigen Minuten erreicht. Unter  $250^{\circ}$  hat man also bei den beiden krystallisierten Chlorphosphorstickstoffen namentlich bei kürzerem Erhitzen keine Polymerisation zu befürchten, während die öligen Verbindungen schon unterhalb  $200^{\circ}$  in die kautschukartigen Massen übergehen.

Diese Polymerisationsprodukte sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen elastisch und dehnbar wie Kautschuk, im reinen Zustande völlig farblos, durchsichtig und unlöslich in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln. Nur in Benzol quellen sie stark auf und bilden mit ihm reversible Sole, wie Gelatine mit Wasser. Man kann je nach der Menge des Dispersionsmittels nach Belieben völlig flüssige oder gelee-artige kolloidale Mischungen erhalten, welche beim Verdunsten des Benzols den Kautschuk wieder zurücklassen. Gegen Säuren und Alkalien sind die Polyphosphornitrilchloride in der Kälte widerstandsfähig, dagegen werden sie mit der Zeit von kochendem Wasser angegriffen und zerstört. Auch an der Luft sind die Präparate nur beschränkt haltbar, bei längerem Liegen verlieren sie ihre Elastizität und zerfallen schließlich zu einer bröckligen Masse.

Stokes gibt an, daß er beim Erhitzen der Polymerisationsprodukte auf höhere Temperaturen eine Depolymerisation habe auftreten sehen und neue Chlorphosphorstickstoffe mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewichte erhalten habe. Wir haben weder beim Erhitzen des Phosphornitril-Kautschuks bis auf Rotglut bei Atmosphärendruck noch bei der Vakuum-Destillation einen Molekularabbau beobachten können, und zwar bei allen Präparaten, mochten sie in Bombenröhren oder Autoklaven oder nach unserem neuen Verfahren dargestellt sein. Bei uns entstand in allen Fällen dabei eine poröse, harte, hornigspröde Masse, welche nicht weiter zu verwenden war. Indes sind unsere Untersuchungen über die hochpolymeren Glieder noch nicht abgeschlossen; wir behalten uns vor, noch einmal auf sie zurückzukommen und insbesondere die Anfangsstadien der Polymerisation zu studieren.

Zunächst haben wir das Hauptaugenmerk auf die Umsetzungen der beiden wohldefinierten Glieder  $(\text{PNC}_2)_3$  und  $(\text{PNC}_2)_4$  gerichtet, welche selbst des Merkwürdigen genug bieten.

Die Umsetzung mit primären und sekundären Aminen.

Bereits oben haben wir darauf hingewiesen, daß A. W. v. Hofmann und W. Couldridge primäre und sekundäre Amine auf Chlorphosphorstickstoff  $(\text{PNC}_2)_3$  haben einwirken lassen und zu neuen, gut krystallisierenden Verbindungen gelangt sind, von denen sie annehmen, daß in ihnen der Amidrest gegen Chlor ausgetauscht ist, daß sie aber im übrigen die cyclische Struktur besitzen, welche Wichelhaus dem Triphosphornitrilchlorid zugesprochen hat. A. W. v. Hofmann hat ein Anilid und ein Piperidid dargestellt; die Umsetzung erfolgt leicht und ist, wie auch wir feststellen konnten, mit den verschiedenartigsten Aminen durchführbar. Für die Zwecke unserer heutigen Mitteilung genügt es, sich auf die Anilide und Piperidide zu beschränken.

Zunächst handelte es sich darum, die Verbindungen der Tri- und der Tetrareihe darzustellen und miteinander zu vergleichen, denn zu A. W. v. Hofmanns Zeiten war nur das Triphosphornitrilchlorid bekannt. Zur Vermeidung zu starker Erwärmung führten wir die Umsetzungen in benzolischer Lösung durch, indem wir die der Gleichung:  $(\text{PNCl}_2)_3 + 12 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 = 6 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2, \text{HCl} + [\text{PN}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  bzw.  $n(\text{PNCl}_2)_4 + 16 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 = 8 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2, \text{HCl} + [\text{PN}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$  entsprechenden Mengen in Benzol lösten und die Mischung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten.

In reinem trockenem Benzol wurden 4 g  $(\text{PNCl}_2)_3$  gelöst und 12.82 g frisch destilliertes Anilin gegeben. Nach kurzer Zeit fällt schon in der Kälte ein Niederschlag von Anilin-Chlorhydrat aus, der sich beim Sieden der Lösung rasch vermehrt. Wir setzten das Sieden etwa 1 Stde. fort und filtrierten dann den Chlorhydrat-Niederschlag ab. Sein Gewicht betrug 8.9 g, der Gleichung genau entsprechend. Die benzolische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen weißen, feinkrystallinischen Stoff, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp.  $261^\circ$  besitzt, also mit dem Hofmannschen Anilid identisch ist.

0.2314 g Sbst.: 0.1109 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1142 g Sbst.: 0.0253 g  $\text{NH}_3$  (Kjeldahl) = 0.0208 g  $\text{N}_2$ . — 0.2131 g Sbst.: 0.4895 g  $\text{CO}_2$ , 0.0928 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Als Mittel mehrerer Analysen wurden gefunden: P 13.37, N 18.23, C 62.67, H 5.16. Ber. für  $\text{PN}_3\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ : P 13.54, N 18.33, C 62.89, H 5.24.

Das Anilid aus Tetraphosphornitrilchlorid wurde in völlig gleicher Weise dargestellt. Der Reaktionsverlauf ist derselbe. Die Umsetzung verläuft ebenfalls quantitativ. Das aus der benzolischen Lösung gewonnene und aus Eisessig umkrystallisierte Anilid hat ebenfalls den Schmp.  $261^\circ$  und gibt die gleichen analytischen Daten wie das aus dem Triphosphornitrilchlorid gewonnene.

Die Anilide der Tri- und der Tetrareihe sind miteinander identisch. Die gleiche Erfahrung wurde mit den Piperididen gemacht.

Ihre Darstellung war die gleiche wie die der Anilide: Zu 4 g in trockenem Benzol gelösten Phosphornitrilchlorid wurde ein klein wenig mehr als die theoretisch erforderliche Menge reinen, mit Natrium getrockneten Piperidins gegeben, 12 g (Theorie 11.72 g). Auch hier erfolgt schon in der Kälte Ausscheidung von Chlorhydrat und quantitative Umsetzung beim einstündigen Siedenlassen der Lösung. Das Gewicht des abgeschiedenen Piperidin-Chlorhydrats ist das theoretische 8.37 g. Das benzolische Filtrat scheidet nach dem Einengen im Vakuum einen weißen, in feinen Nadelchen krystallisierenden Stoff aus, welcher durch Umkrystallisation aus Benzol oder Aceton analysenrein erhalten wird. Gewicht 7 g (theoretisch 7.34). Die Krystalle schmelzen bei  $231^\circ$ .

0.1656 g Sbst.: 0.0864 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.2305 g Sbst.: 0.0555 g  $\text{NH}_3$  (Kjeldahl) = 0.0456 g  $\text{N}_2$ . — 0.2089 g Sbst.: 0.4310 g  $\text{CO}_2$ , 0.1753 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $(\text{PN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20})_3$ : P 14.56, N 19.71, C 56.34, H 9.39. Gef. P 14.55, N 19.81, C 56.28, H 9.39.

Aus dem Tetraphosphornitrilchlorid entsteht dasselbe Piperidid wie aus dem Triphosphornitrilchlorid. Der Schmp. liegt wieder bei  $231^\circ$ , die Analysenwerte sind die gleichen, und auch die Vorgänge bei der Bildung unterscheiden sich in nichts voneinander.

Unter diesen Umständen war es von besonderer Bedeutung, die Molekulargewichte sowohl der Anilide als der Piperidide zu ermitteln. Wir

bedienten uns dabei der Schnellmethode von Rast<sup>8)</sup>, welche als Lösungsmittel natürlichen Campher verwendet.

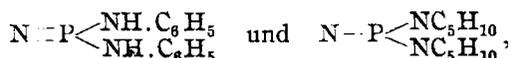
Anilid a) Aus  $(\text{PNCl}_2)_3$ : 0.0112 g Subst., gelöst in 0.1002 g Campher; Depr. 19.4°, Mol.-Gew. 235. — b) Aus  $(\text{PNCl}_2)_4$ : 0.0114 g Subst., gelöst in 0.1237 g Campher; Depr. 15.8°, Mol.-Gew. 233.

Piperidid a) Aus  $(\text{PNCl}_2)_3$ : 0.0132 g Subst., gelöst in 0.1457 g Campher; Depr. 16.5°, Mol.-Gew. 219. — b) Aus  $(\text{PNCl}_2)_4$ : 0.0174 g Subst., gelöst in 0.1956 g Campher; Depr. 15.9° Mol.-Gew. 223.

Die theoretischen Werte für die Anilide sind  $3 \times 229$  bzw.  $4 \times 229$ .

» » » » » Piperidide »  $3 \times 213$  bzw.  $4 \times 213$ .

Daraus folgt, sowohl das Anilid wie das Piperidid sind monomer, ihre Formeln sind:



sie besitzen also nicht, wie man früher annahm, die Konstitution der Chloride, aus denen sie entstanden sind. Die Einwirkung der Amine führt trotz der verhältnismäßig niedrigen Temperatur, bei der die Reaktion erfolgt, einen völligen Zerfall des polymeren Chlorid-Moleküles in monomolekulare Teile herbei. Dieses Ergebnis ist für die Frage nach der Struktur der Chlorid-Moleküle von erheblicher Bedeutung, wie wir weiter unten sehen werden.

Umsetzungen der Phosphornitrilchloride in Pyridin-Lösung.

Die Phosphornitrilchloride tragen ohne Zweifel den Charakter von Säurechloriden, und es wäre nicht ausgeschlossen gewesen, daß sie in ähnlicher Weise wie etwa Phosgen<sup>9)</sup> und andere Säurechloride sich an Pyridin hätten anlagern und feste Verbindungen mit ihm bilden können.

Bei der Auflösung von Chlorphosphorstickstoffen in Pyridin beobachtet man in der Tat die Abscheidung eines festen, weißen Niederschlages; es zeigte sich aber sehr bald, daß bei seiner Bildung die Feuchtigkeit des Lösungsmittels eine Rolle spielt. Sorgfältig getrocknetes Pyridin nämlich gibt eine solche Reaktion nicht. Wasserfreie Präparate stellen wir uns dar, indem wir das Pyridin mehrere Wochen über Ätzkali stehen lassen und es mit neuen Portionen des Trockenmittels mehrere Tage am Rückflußkühler erhitzen. Darauf wurde es destilliert und von den allerletzten Wasserresten, welche sehr schwer herausgehen, durch mehrtägiges Kochen mit Calciumspänen am Rückflußkühler befreit und danach rektifiziert. So vorbehandeltes Pyridin löst Phosphornitrilchloride klar auf, die kleinste Feuchtigkeitsmenge aber macht sich durch Trübung der Lösung und Abscheidung eines Niederschlages bemerkbar. Man kann die Chlorphosphorstickstoffe geradezu benutzen, um kleinste Wasser-Mengen im Pyridin festzustellen und es von ihnen zu befreien, denn das Destillat des mit unseren Chloriden aufgekochten Pyridins ist wasserfrei.

Kleine Zusätze von Wasser vermehren die Niederschlagsmenge, größere dagegen bewirken die Bildung zäher, sirupöser Massen, welche sich an den Kolbenwänden festsetzen. Dagegen erhält man wohldefinierte Produkte, wenn man der Lösung gerade so viel Wasser zusetzt, daß jedem Chloratom ein Molekül Wasser entspricht. Bewährt hat sich das folgende Verfahren: In 30—35 g trocknen Pyridins werden 4 g Triphosphornitrilchlorid gelöst, in einer weiteren gleichgroßen Menge 1.24 g Wasser. Die zweite wird portionsweise unter gutem Umschütteln zu der ersten gegeben und die Mischung längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt, wobei Kolben und Kühler durch Glasschliffe miteinander verbunden sein müssen, da siedendes Pyridin Kork-

<sup>8)</sup> B. 55, 1051 [1922].

<sup>9)</sup> C. 1900, II 46; D. R. P. 109933.

und Gummistopfen angreift und die Flüssigkeit durch deren Lösungsprodukte leicht verunreinigt wird. Es scheiden sich reichliche Mengen eines weißen Pulvers ab, welches abfiltriert wird. Sein Gewicht beträgt 5.10 g. Der Stoff ist unlöslich in Pyridin, Benzol, Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, dagegen leicht löslich in heißem Wasser.

Die abfiltrierte Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Pyridins im Vakuum weiße, an feuchter Luft schnell zerfließende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, welche sich als Pyridin-Chlorhydrat erwiesen. Die Verbindung bildete mit Platinchlorid das charakteristische Pyridiniumchloroplatinat vom Schmelzpunkt 240°.

Der in Pyridin unlösliche Stoff ist halogenfrei oder enthält nur noch Spuren von Chlor. Im frischen Zustande gibt er die folgenden Analysenwerte:

0.1921 g Sbst.: 0.1344 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1764 g Sbst.: 0.0377 g  $NH_3$  = 0.0310 g  $N_2$ . — 0.2026 g Sbst.: 0.2828 g  $CO_2$ , 0.0798 g  $H_2O$ .

Gef. P 19.51, N 17.59, C 37.82, H 4.41, O 20.67.

Daraus ergibt sich als einfachste Formel  $PN_2C_5H_7O_2$ . Die Verbindung hat also Pyridin aufgenommen; berücksichtigen wir diese Tatsache, so können wir ihre Formel  $NPO_2H_2, NC_5H_5$  schreiben, d. h. wir haben es zu tun mit einem Pyridiniumsalz einer Metaphosphimsäure. Die theoretischen Analysenwerte würden für eine solche Verbindung sein

P 19.61, N 17.72, C 37.97, H 4.43, O 20.25.

Im Einklange mit dieser Deutung steht auch die Größe der Ausbeute. Nach der Formel  $(PNC_5H_5)_3 + 6 H_2O + 9 NC_5H_5 = (PNO_2H_2, NC_5H_5)_3 + 6 NC_5H_5 \cdot HCl$  würden 4 g Triphosphornitrilchlorid 5.4 g des metaphosphimsauren Pyridins ergeben müssen; gefunden wurden 5.1 g. Bei der Umsetzung ist das gesamte Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden, und die dabei entstehende Metaphosphimsäure hat mit Pyridin ein Pyridiniumsalz gebildet, und zwar ein saures, denn nur die Hälfte der Hydroxylgruppen ist für die Salzbildung in Anspruch genommen worden.

Die in der ganz gleichen Weise ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser auf in Pyridin gelöstes Tetraphosphornitrilchlorid ergaben ebenfalls ein saures Pyridiniumsalz einer Phosphimsäure, dessen Analyse ganz ähnliche Werte gibt wie die des aus dem Trimeren gewonnenen Salzes.

0.1792 g Sbst.: 0.1285 g  $Mg_2P_2O_7$  = P 19.53. — 0.2132 g Sbst.: 0.0456 g  $NH_3$  = N 17.62. — 0.2019 g Sbst.: 0.2906 g  $CO_2$  = C 37.90, 0.0803 g  $H_2O$  = 4.42 H.

Wie dieses wird es durch organische Lösungsmittel nicht beeinflusst, löst sich aber in heißem Wasser. Wegen der Empfindlichkeit des Salzes ist eine Molekulargewichtsbestimmung und eine Vergleichung der Molekulargröße beider Verbindungen nicht möglich. Ob wir es mit polymeren oder monomeren Metaphosphimsäuren zu tun haben, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, wenn auch mancherlei dafür spricht, daß die aus dem trimeren und tetrameren Chlorid gewonnenen Salze genau so wie die Anilide und Piperidide miteinander identisch und monomer sind.

Bei der Vergleichung geben die Präparate in allen Stücken gleiche Bilder. Beide Salze riechen stark nach Pyridin und verlieren beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure ziemlich schnell an Gewicht infolge der Dissoziation der Salze und der Verdampfung des Pyridins, welches durch die Säure aufgenommen wird. Die Analyse älterer Präparate zeigt eine mit der Zeit der Aufbewahrung zunehmende Steigerung des Phosphorgehaltes und eine Abnahme von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die leichte Spaltbarkeit der Salze brachte uns auf den Gedanken, die freie Metaphosphimsäure aus ihnen durch völlige Austreibung des

Pyridins zu gewinnen. Die Spaltung gelingt leicht und dürfte wohl den elegantesten Weg darstellen, um zu der interessanten Säure, die man so direkt in festem Zustande gewinnt, zu gelangen. Die Tri- und Tetraverbindung verhalten sich auch in dieser Hinsicht absolut gleich.

Zunächst wurde das aus dem Triphosphornitrilchlorid erhaltene Pyridinsalz in einem kurzen Präparatenrohr innerhalb eines Röhrenexsiccators im Vakuum unter Vorlage von konz. Schwefelsäure im Ölbad erhitzt. 3 g Salz verloren bei einstäudigem Erhitzen bei 11 mm Druck auf ca. 120° 0.7 g Pyridin; es ist das ungefähr die Hälfte. Eine Phosphor-Analyse ergab das Ansteigen des Phosphors von 19.5 auf 25.89%. Die Abspaltung wurde vollständig nach weiterem einstäudigem Erhitzen im Vakuum von 11 mm auf 200°. Die Gewichtsabnahme betrug 1.499 g, die Hälfte des Gesamtgewichts, denn Pyridin und Metaphosphimsäure (PNO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) haben das gleiche Molekulargewicht 79. Eine Phosphorsäurebestimmung ergab einen Phosphorgehalt von 39.18% (theoretisch 39.24%), eine Kjeldahl-Bestimmung einen Stickstoffgehalt von 17.69% (theoretisch 17.72%).

Die in der gleichen Weise behandelte Verbindung aus dem Tetraphosphornitrilchlorid verlor ebenfalls nach dem Erhitzen auf 200° die Hälfte ihres Gewichtes in Form von Pyridin und ergab ähnliche Analysenwerte. In ihrem Aussehen unterscheiden sich die Präparate gar nicht, beide gleichen feingepulvertem Gummi arabicum, sind hygroscopisch und lösen sich sehr leicht in Wasser. Die wäßrigen Lösungen röten blaues Lackmuspapier und geben auf Zusatz von Silbernitrat einen voluminösen, weißen Niederschlag eines Silbersalzes.

Die Analyse des trimetaphosphimsauren Salzes ergab aus 0.3024 g Salz 0.2332 g AgCl entspr. 58.03% Silber, die des tetrametaphosphimsauren 58.0% (0.2314 g Subst. lieferten 0.1783 g AgCl) entsprechend Silbersalzen der Zusammensetzung (NPO<sub>2</sub>HAg)<sub>n</sub>.

Schwerlösliche Salze dieser Zusammensetzung hat schon Stokes sowohl für die Tri- als für die Tetrametaphosphimsäure beschrieben, welche er durch Schütteln ätherischer Lösungen der Phosphornitrilchloride mit Wasser oder wäßrigen Lösungen von Natriumacetat erhielt. Leider sind Molekulargewichtsbestimmungen nicht anwendbar, um die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Säuren auf ihre Molekulargröße zu prüfen und sie so zu vergleichen.

Erwähnt zu werden verdient die Tatsache, daß unsere Metaphosphimsäure-Präparate, gleichgültig ob sie aus dem Tri- oder dem Tetrachlorid gewonnen sind, ähnlich wie Metaphosphorsäure Eiweiß zu koagulieren vermögen.

Zum quantitativen Vergleiche wurde eine 0.5-proz. Albuminlösung mit 0.1-proz. Metaphosphorsäure, bei einem zweiten Versuche mit äquivalenten Lösungen unserer Metaphosphimsäuren versetzt. Die Zahl der zur Koagulation erforderlichen Kubikzentimeter betrug sowohl für die Tri- wie für das Tetrapräparat 5, während für Metaphosphorsäure 1 ccm genügte, um den gleichen Effekt zu erzielen.

Zu einem quantitativen Vergleich des Tri- und des Tetrapräparates eignet sich ferner die Reaktion der Säuren mit Ferrisalzen. Ferrisulfat oder Ferrichlorid erzeugen in den Metaphosphimsäure-Lösungen weiße, schleimige Niederschläge, offenbar komplexer Natur, in denen aber das Verhältnis zwischen Eisen und Metaphosphimsäure sehr bequem und genau festgestellt werden kann.

Zur Feststellung wurde eine abgewogene Menge Metaphosphimsäure in Wasser gelöst und mit ein paar Tropfen Rhodanammonium-Lösung versetzt. Zu der Lösung läßt man aus einer Titrationsbürette eine eingestellte Lösung von Eisenaalaun (1/10-n.) fließen. Sofort bildet sich ein unlöslicher, schleimiger Niederschlag der Ferri-metaphosphimsäure-Verbindung, die Vollendung der Ausfällung läßt sich am Auftreten der roten Färbung des Eisenrhodanids scharf erkennen. Zugabe neuer Metaphosphimsäure bringt

die Rotfärbung wieder zum Verschwinden. Oftmalige Wiederholung dieses Titrationsverfahrens ergab stets das gleiche Resultat; auf zwei Atome dreiwertigen Eisens kommen stets neun  $(\text{NPO}_2\text{H}_2)$ -Gruppen, sowohl bei den aus dem Chlorid  $(\text{NPCl}_2)_3$ , als aus dem  $(\text{NPCl}_2)_4$  erhaltenen Präparaten.

0.2415 g Trimetaphosphimsäure verbrauchten 6.8 ccm 0.1-n. (Fe)-Lösung.  
0.2178 g Tetrametaphosphimsäure » 6.1 » 0.1-n. »

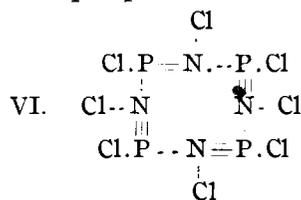
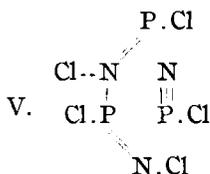
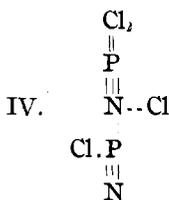
Faßt man die auffallende schwerlösliche Verbindung als eine komplexe Säure auf, so muß man ihr die Formel  $\text{H}_3[\text{Fe}_2(\text{NPO} \cdot \text{OH})_9]$  geben.

Die Ähnlichkeit der beiden Präparate ist eine außerordentliche, aber dennoch möchten wir den Schluß, daß sie miteinander und mit den Stokeschen Metaphosphimsäuren völlig identisch sind, noch nicht wagen, weil wir ihre Molekulargewichte nicht bestimmen können, und weil Unterschiede in den physikochemischen Konstanten der beiden Säuren gefunden werden könnten. Daher wollen wir sie noch eingehend nach allen Seiten untersuchen, ehe wir ein endgültiges Urteil fällen. Wir setzen unsere Hoffnung insbesondere auf die Ester der Metaphosphimsäuren, welche sich durch Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Phosphornitrilchloridlösungen in trockenem Pyridin herstellen lassen, entsprechend der Gleichung  $[\text{NPCl}_2 + 2 \text{R} \cdot \text{OH} + 2 \text{NC}_5\text{H}_5 = \text{NP}(\text{O} \cdot \text{R})_2 + 2 \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{HCl}]_n$ . Das Molekulargewicht der Ester ist leicht zu bestimmen. Wir hoffen, die Untersuchung bald der Öffentlichkeit übergeben zu können.

#### Die Konstitution der Phosphornitrilchloride.

Der auffallend leichte Abbau, den die Moleküle des Tri- und des Tetraphosphornitrilchlorides selbst bei der mildesten Einwirkung von Aminen erfahren, zeigt, daß die bisherigen, von Wichelhaus und von Stokes aufgestellten Formeln nicht richtig sein können. Bei festen Ringsystemen hätte man, wie es s. Z. A. W. v. Hofmann tat, die einfache Substitution des Chlors durch Aminreste ohne Veränderung des Molekularskelettes erwarten dürfen. Der leichte Zerfall in monomere Derivate läßt vermuten, daß die Phosphornitrilchloride, deren es nach den Stokeschen Untersuchungen eine so große Zahl von verschiedenster Molekulargröße gibt, Komplexverbindungen sind, bei deren Aufbau Nebervalenzen die ausschlaggebende Rolle spielen.

Bei den Einzelgliedern  $\text{NPCl}_2$  der Komplexe sind alle Vorbedingungen für die Bildung von Molekularkomplexen gegeben. In ihnen ist dreiwertiger Stickstoff, welcher zwei Nebervalenzen besitzt mit einem Säurechloridrest verknüpft. Wie leicht Säurechloride mit  $\text{N}^{\text{III}}$  reagieren, ist eine bekannte Tatsache; wir brauchen nur an die Anlagerung von Chloriden und Bromiden verschiedenster Art an Pyridin oder an Nitrile zu denken. Die Vereinigung zweier Glieder würde nach unserer Vorstellung im Sinne des Symbols IV zu formulieren sein: Man erkennt ohne weiteres, daß immer neue Einzelglieder an das endständige Stickstoffatom angelagert werden können, und daß die Vorstellung die Bildung langer offener Ketten wie die von Ringsystemen zuläßt. Die relativ große Stabilität des Tri- und Tetraphosphornitrilchlorides



würde in den Formeln V und VI zum Ausdruck kommen. Sie sind, wie wir oben gesehen haben, erhöhten Temperaturen bis 250° gegenüber unempfindlich, während die öligen Phosphornitrilchloride bereits durch Temperaturen unter 200° zur weiteren Polymerisation, zur Bildung von Kautschuken veranlaßt werden, während die tri- und tetrameren Verbindungen stundenlang über 255° erhitzt werden müssen, ehe die Bildung zähflüssiger Formen auftritt. Erst eine Temperatur von über 300° gestattet die schnelle Umwandlung in einen Kautschuk.

Wir gehen kaum fehl, wenn wir in den öligen Phosphornitrilchloriden offene Ketten mit noch unabgesättigten Stickstoffatomen annehmen, denn solche wären zu weiteren Polymerisationen leicht befähigt, während bei Ringgebilden der oben skizzierten Art eine innere Absättigung und damit vergrößerte Widerstandsfähigkeit gegen weitere Polymerisation besteht. Die Polymerisationsfähigkeit tritt erst wieder zutage, wenn die Ringe bei Temperatur über 255° sich öffnen. Dabei entstehen auch nicht sofort die kautschuk-artigen Produkte, sondern die definierten Penta-, Hexa- und Heptaverbindungen. Erst aus ihnen bildet sich dann der hochpolymere Kautschuk mit ausgesprochenen Kolloideigenschaften.

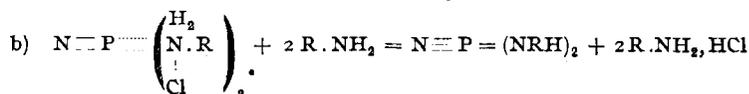
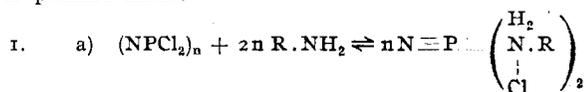
Die Zusammenlagerungsfähigkeit der Einzelglieder ist theoretisch unbeschränkt und sehr mannigfaltig, denn es sind sowohl gerade als verzweigte Ketten vorstellbar, da wir es mit zwei reaktionsfähigen Chloratomen zu tun haben. Es ergeben sich die beiden, beliebig oft zusammenfügbaren und auch miteinander kombinierbaren Schemata VII und VIII. Ein besonderes Inter-



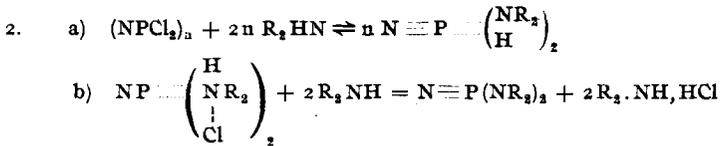
esse verdienen die oben aufgestellten Ringformeln, in denen Haupt- und Nebervalenzen zum Aufbau des Ringes miteinander abwechselnd beitragen. Es ist das wohl der erste Fall cyclischer Komplexverbindungen, der durch die besondere Beschaffenheit der Einzelglieder ermöglicht wird.

Im scheinbaren Gegensatz zu der thermischen Stabilität des Tri- und des Tetrameren steht die große Reaktionsfähigkeit mit den Aminen und in pyridinischer Lösung. Diese folgt aber ganz zwangsläufig, wenn man bedenkt, daß auch die Amine, mögen sie primär, sekundär oder tertiär sein, Nebervalenzen äußern und mit dem tertiären Stickstoff der Phosphornitrilchloride um die Säurechlorid-Hälfte in Wettbewerb treten. Das hat zur Folge die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den polymeren Phosphornitrilchloriden und ihren monomeren Säurechlorid-Anlagerungsprodukten an die Amine, welche dann sekundäre Umsetzungen erfahren können, sobald die Bedingungen dafür vorliegen. Wir illustrieren diesen Schluß durch die Gleichungen:

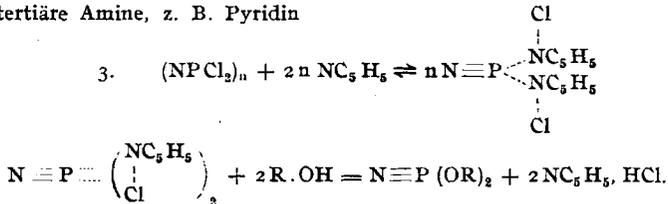
Für primäre Amine:



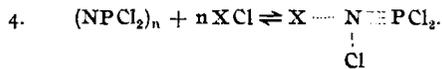
für sekundäre Amine



und für tertiäre Amine, z. B. Pyridin



Es sind noch andere Beeinflussungen der polymeren Moleküle denkbar, und zwar solche durch andere Säurechloride, bei denen ein Wettbewerb um den tertiären Stickstoff der Phosphornitrilchloride mit deren  $\text{PCl}_2$ -Resten sich herausbilden kann entsprechend der Gleichung:



Auch dadurch würde eine Lockerung und Lösung des Gefüges der polymeren Verbindungen herbeigeführt werden können.

Wir behalten uns vor, die Einwirkung anderer Chloride auf die Chlorphosphorstickstoffe zu studieren. Zunächst aber wollen wir uns noch ein wenig mit den Pyridin-Lösungen dieser Stoffe beschäftigen. Bis jetzt ist es uns noch nicht gelungen, kristallisierte Anlagerungsprodukte von  $\text{PNCl}_2$  an Pyridin zu isolieren. Ob das überhaupt möglich sein wird, hängt von dem Verhältnis der Affinitäten des Pyridin-Stickstoffes und des Phosphornitril-Stickstoffes zu den  $\text{PCl}_2$ -Resten ab. Zur Abscheidung der Pyridin-Verbindung in fester Form gehört neben einem verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt und geringer Löslichkeit in Pyridin auch noch eine erhebliche Konzentration in dem Gleichgewichtsgemische.

Daß aber Pyridin-Phosphornitrilchlorid-Komplexe in den Pyridin-Lösungen vorhanden sind, geht hervor aus der im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln stark gesteigerten Umsetzungsfähigkeit der Chloride, z. B. mit Alkoholen und Phenolen, und vielleicht noch schlagender aus dem Vergleich der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphornitrilchloride in benzolischer und in Pyridin-Lösung und aus den prächtigen roten Farbenreaktionen, welche Natronlauge mit pyridinischen Chlorphosphorstickstoff-Lösungen liefert.

Schon Stokes konnte bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Triphosphornitrilchlorid die Bildung einer wohlcharakterisierten kristallinen Verbindung von der Formel  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$  beobachten. Man erhält sie leicht in reinem Zustande, wenn man in eine benzolische Lösung des genannten Chlorides trocknes Ammoniak leitet, dessen Löslichkeit in Benzol nur sehr gering ist, sodaß keine hohen Ammoniak-Konzentrationen in der Lösung auftreten können. Es bildet sich Chlorammonium, welches beim Erwärmen des Benzols ungelöst bleibt, während das gechlorte Amid in Lösung geht. Man filtriert heiß und erhält beim Abkühlen des Filtrates reichliche

Mengen des löslichen Stoffes in hübschen Nadelchen. In dem Medium Benzol, welches den Säurechloridresten gegenüber Nebenvalenzen nicht zur Geltung bringt, bleibt das trimere Phosphorstickstoffgerüst des ursprünglichen Moleküles also erhalten, es wird, wenn wir eine cyclische Formel annehmen, durch das Ammoniak zwar der Ring geöffnet, aber nur die beiden äußersten Chloratome werden durch die Aminogruppe ersetzt, wenn der Ring nicht überhaupt erhalten bleibt.

Ganz anders verläuft die Reaktion in Pyridin-Lösung. Auffälligerweise färbt sich die Reaktionsmasse kurz nach dem Beginn des Ammoniak-Einleitens gelb, und schließlich wird sie dunkelbraun. Man wird unwillkürlich an die von Zincke entdeckte Einwirkung von 2,4-Dinitro-chlor-benzol auf Pyridin und die Spaltung des Anlagerungsproduktes durch Amine erinnert, die zu gefärbten Derivaten des Glutaconaldehydes führt, oder an die Reaktion von Pyridin mit Bromcyan und anderen Halogenverbindungen. Sicher tritt auch in unserm Falle das Pyridin in Reaktion unter primärer Bildung eines Phosphornitril-pyridiniumchlorides, welches durch Ammoniak aufgespalten und in eine stark gefärbte Verbindung verwandelt wird, welche sich von dem Glutaconaldehyd ableiten läßt. Dadurch ist wohl der Beweis für die Zulässigkeit unserer Anschauung über die Konstitution der Chlorphosphorstickstoffe erbracht.

Neues Material, welches die hier angeschnittenen Fragen noch weiter zu klären gestattet, hoffen wir, schon in der allernächsten Zeit beibringen zu können.

### 288. Adolf Sonn und Ernst Schmidt: Über die Darstellung von Sulfinsäure-aniliden mit Hilfe der Grignardschen Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Juni 1924.)

Erst vor einem Jahre sind Amide von aromatischen Sulfinsäuren durch vorsichtige Umsetzung der durch ein indifferentes Lösungsmittel verdünnten Säurechloride mit Aminen erhalten worden<sup>1)</sup>, nachdem ihre Darstellung aus den Sulfinsäure-anhydriden<sup>2)</sup> und den Chloriden<sup>3)</sup> früher nicht gelungen war. Wir hatten inzwischen mit Hilfe der Grignardschen Reaktion die Anilide einiger Sulfinsäuren dargestellt, indem wir Grignardsche Lösungen mit Thionyl-anilin in Reaktion brachten. Es lassen sich auf diese Weise auch die Anilide aliphatischer Sulfinsäuren, die ebenso wie die Chloride bis jetzt noch unbekannt waren, gewinnen; z. B.:



Bei der Zersetzung der Anlagerungsverbindungen mit Säure entstanden neben den Aniliden in ziemlich beträchtlicher Menge Zerfallsprodukte; die Zerlegung wurde deshalb mit ammoniakalischer Salmiaklösung vorgenommen. Auf aliphatische Thionyl-amine haben wir unsere Versuche nicht ausgedehnt.

#### Beschreibung der Versuche.

Benzolsulfinsäure-anilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

In die aus 15,7 g Brom-benzol, 2,4 g Magnesium und 100 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung läßt man unter Kühlung 13,9 g durch Äther

<sup>1)</sup> J. v. Braun und W. Kaiser, B. 56, 549 [1923].

<sup>2)</sup> Knoevenagel und Polack, B. 41, 3323 [1908].

<sup>3)</sup> Hilditch und Smiles, B. 41, 4111 [1908].