

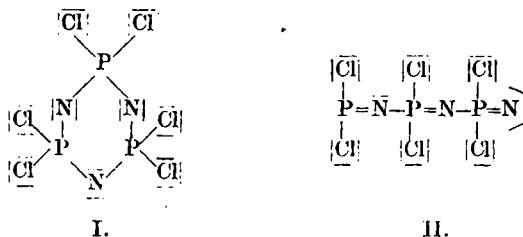
92. Hans Bode, Konrad Bütow und Grete Lienau: Über Phosphornitril-Verbindungen, IV. Mitteil.: Die Struktur und über Amide des Trimeren.*)

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 10. März 1948.)

Die durch Einwirkung von Aminen auf das Triphosphornitrilchlorid erhaltenen Abkömmlinge lassen einen Schluß auf das P-N-Skelett im Trimeren zu.

Bezüglich der Struktur der niedrig polymeren Phosphornitrilchlorid-Verbindungen ist in zwei vorangehenden Mitteilungen¹⁾ der Beweis erbracht, daß die Chloratome paarweise an den Phosphoratomen stehen. Ein diesem Befund entgegenstehender Strukturvorschlag von R. Schenck und Mitarb.²⁾ kann deshalb nicht aufrechterhalten werden. Für die sichere Entscheidung, ob die Stickstoff- und Phosphoratome zu einem Ring oder einer Kette zusammengeschlossen sind, reichten die Versuchsergebnisse bisher nicht aus.

Zur chemischen Lösung der Frage können etwaige Isomeren bei der Substitution der Chloratome herangezogen werden. Die beiden möglichen Strukturbilder für das Trimere sind in den beiden Formeln I und II in der Elektronenschreibweise nach Eistert wiedergegeben:



Etwaige mesomere Formen können außer Betracht bleiben, da es sich bei dem zur Diskussion stehenden Problem der modellmäßigen Abzählung von Isomeren nur um die Lage der Atomschwerpunkte handelt. Wichtig ist noch der experimentelle Befund, daß bei der Substitution die Chloratome stets nur paarweise ersetzt werden. Beim Ring (I) kann nur je ein di- und tetrasubstituiertes Produkt entstehen, bei der Kette (II) sind dagegen je drei di- und tetrasubstituierte Abkömmlinge möglich.

Überblickt man das bisher vorliegende Material bezüglich der Substitution der Halogenatome, so findet man außer zahlreichen hexasubstituierten Derivaten nur einige Abkömmlinge, in denen zwei Chloratome ersetzt sind; eine Isomerie wurde aber nicht beobachtet. Tetrasubstituierte Derivate waren nicht bekannt. Das Fehlen von Isomeren könnte für einen Ring sprechen. Dagegen läßt sich einwenden, daß u.U. bei einer P-N-Kette das endständige Paar der Chloratome besonders reaktionsfähig ist, so daß die anderen Isomeren gar nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße entstehen. Da somit aus dem Fehlen der Isomeren kein schlüssiger Beweis abgeleitet werden kann, sollte das Auftreten von Isomeren durch Einführung dreier verschiedener

*) III. Mitteil.: Ztschr. anorgan. Chem. **252**, 113 [1943].

¹⁾ H. Bode u. H. Bach, B. **75**, 215 [1942]; H. Bode u. R. Thamer, B. **76**, 121 [1943].

²⁾ R. Schenck u. G. R. ömer, B. **57**, 1343 [1924].

Substituenten in abwechselnder Reihenfolge erzwungen werden. Beim Ring ist stets derselbe Stoff zu erwarten, bei einer Kette müssen dagegen bei Einführung von Substituenten in verschiedener Reihenfolge isomere Derivate entstehen.

Wegen des glatten Reaktionsverlaufs ist vor allem die Substitution durch Amine untersucht worden. Da bisher nur hexasubstituierte Derivate einiger Amine dargestellt sind — nur vom Ammoniak ist eine Diamid-Verbindung bekannt —, war es die erste Aufgabe, durch Einführen von Amid-Gruppen partiell substituierte Derivate des Triphosphornitrilchlorids zu gewinnen. Die Tafel 1 gibt eine Übersicht der erhaltenen Stoffe.

Tafel 1. Substitutionsprodukte des Triphosphornitrilchlorids mit einer Komponente.

Hexa- <i>p</i> -toluidid	Schmp. 249 ^o 3)
Tetra-anilid	„ 191 ^o
Tetra- <i>p</i> -toluidid	„ 174 ^o
Hexa-piperidid	„ 266 ^o 4)
Bis-methylamid	„ 98 ^o
Bis-äthylen-diamid	„ 188 ^o
<i>o</i> -Phenylen-diamid	„ > 350 ^o
<i>o</i> -Tolulylen-diamid	„ 211 ^o

Bei den ebenfalls aufgeführten Hexaderivaten weichen unsere Ergebnisse von den Literaturangaben ab. Die Tafel 1 ist durch die Feststellung zu ergänzen, daß es bisher nicht gelungen ist, mit Anilin, *p*-Toluidin und Piperidin disubstituierte Produkte zu erhalten, vom letztgenannten auch kein Tetra-derivat. Im Gegensatz dazu ist es bei den aliphatischen Aminen und dem Ammoniak nicht gelungen, die Umsetzung so zu leiten, daß zwei Chlorpaare in Reaktion treten; die bei energischer Einwirkung entstehenden Produkte sind, wie die lange bekannte Hexaamid-Verbindung, in Wasser löslich und nicht von begleitenden Salzen zu trennen.

Mit ganz besonderer Sorgfalt wurde die Reaktion der aromatischen Amine untersucht. Die Hexaanilid-Verbindung wird durch direkte Umsetzung³⁾ von Anilin mit dem Trimeren erhalten. Die Tetraanilid-Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Reaktion in benzolischer Lösung, und zwar sowohl bei der Anwendung von überschüssigem Anilin (12 Mol.) als auch der äquiv. Mengen (8 Mol.). Schenck u. Mitarb.²⁾ haben die Bildung der Tetraanilid-Verbindung bei der Umsetzung in Benzol nicht beobachtet, sondern nur die Hexaanilid-Verbindung gefunden. Verwendet man weniger als die zur Bildung der Tetraanilid-Verbindung erforderliche Menge an Anilin, so führt die Reaktion — außer zur Tetraanilid-Verbindung — zu einem in allen Lösungsmitteln leicht löslichen Stoff, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Änderungen in bezug auf die Lösungsmittelmenge und die Reaktionstemperatur führten nicht zur Dianilid-Verbindung.

Auch auf anderen Wegen konnte dieser Stoff bisher nicht erhalten werden. So war beobachtet, daß in der Diamid-Verbindung des Trimeren die beiden Amid-Gruppen mit benzolischer Salzsäure unter Rückbildung des Phosphornitrilchlorids reagieren. Der Ver-

³⁾ A. W. v. Hofmann, B. 17, 1909 [1884].

⁴⁾ W. Couldridge, Journ. chem. Soc. London 53, 399 [1888]; R. Schenck u. G. Römer, B. 57, 1343 [1924].

such, unter ähnlichen Bedingungen in der Hexaanilid-Verbindung die Anilinreste oder einen Teil davon abzuspalten, führte zu einem unerwarteten Ergebnis: Es wurde ein chlorhaltiger Stoff erhalten, der sich als das Säureaddukt der Hexaanilid-Verbindung erwies. Daraus kann man schließen, daß das Anilin fester als das Ammoniak gebunden ist. Deshalb wurde versucht, in der Diamid-Verbindung mit salzsaurem Anilin einen Austausch der Amidgruppen herbeizuführen. Erst bei 100° in einer Druckflasche findet eine Umsetzung statt, aber nur unter Regenerierung des trimeren Chlorids. Auch durch Zusammenschmelzen der Anilid-Verbindung mit dem unsubstituierten Trimeren findet keine Bildung der Dianilid-Verbindung statt. Ein Auftau-Schmelzdiagramm zeigt nur die Bildung der Tetraanilid-Verbindung in der Schmelze an.

Bei der Wiederholung der Versuche mit *p*-Toluidin konnte neben dem schon bekannten Hexaderivat nur die Tetra-*p*-toluidid-Verbindung aufgefunden werden. Mit Piperidin konnte überhaupt kein partiell substituierter Abkömmling gefaßt werden.

Diesen fehlgeschlagenen Versuchen, disubstituierte Derivate mit aromatischen Aminen zu synthetisieren, steht gegenüber das Mißlingen der Darstellung tetrasubstituierter Abkömmlinge von aliphatischen Aminen, so daß die Aufgabe, die einzelnen Paare der Chloratome in verschiedener Reihenfolge durch Amine zu ersetzen, nicht durchzuführen ist. Deshalb wurde das Auftreten bzw. Ausbleiben von Isomeren beim Ersatz von nur zwei Paaren der Chloratome untersucht; ein Paar bleibt unsubstituiert bzw. wird durch zwei Phenyl-Gruppen vertreten. Bei einer P-N-Kette müssen sich die Derivate je nach der Reihenfolge der Substitution unterscheiden, beim Ring dagegen nicht. Nun ergibt die Substitution von je einem Paar Chloratome durch Ammoniak und Anilin im Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril, $(C_6H_5)_2Cl_4P_3N_3$, unabhängig von der Reihenfolge den gleichen Stoff. Auch die Einführung von einem Mol. *o*-Phenylen-diamin und zwei Mol. Ammoniak in vertauschter Reihenfolge führte zum gleichen Produkt. Hierzu kann auch die Reaktionsfolge gerechnet werden, bei der vier Anilin- und zwei Ammoniak-Reste, in vertauschter Reihenfolge eingeführt, den gleichen Stoff ergeben. Die Ergebnisse sind in der Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2. Substitutionsprodukte des Triphosphornitrilchlorids mit mehreren Komponenten.

Diphenyl-diamid-Verbindung	Schmp. 162–163°
Diphenyl-dianilid-Verbindung	„ 193°
Diphenyl-diamid-dianilid-Verbindung	„ 218°
<i>o</i> -Phenylendiamid-diamid-Verbindung, $\frac{1}{2}$ HCl	„ 160–161°
Diamid-tetraanilid-Verbindung	„ 256–267°

Diese Beobachtungen sind nur mit einer ringförmigen Anordnung der Phosphor- und Stickstoffatome im Trimeren vereinbar (I). Der diesem Befund entgegenstehende Strukturvorschlag (II) von A. M. de Ficquelmont⁵⁾ ist also zu streichen.

Die Umsetzung mit aromatischen Diaminen führt zu Spiranen mit dem Phosphor als Spiroatom. Bisher ist nur ein Vertreter dieser Stoffklasse bekannt⁶⁾, allerdings mit fünf Substituenten, von denen vier in direkter Verbindung mit dem Phosphoratom stehen, der fünfte ionogen an das Gesamtmolekül gebunden ist. Diese Umsetzungen lassen weiterhin die Deutung zu, daß die Chloratome wenigstens annähernd unter dem normalen Tetraeder-

⁵⁾ Ann. chim. [11] 12, 169 [1939]. ⁶⁾ L. Anschütz u. F. Wenger, A. 482, 25 [1930.]

winkel am Phosphor stehen, sonst wäre dieser normale Verlauf einer Orthokondensation nicht möglich. Allerdings wird bei der Einführung des Äthyldiamins beobachtet, daß ein Molekül des Diamins nur mit einem Chloratom reagiert; doch wird wahrscheinlich die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure von der zweiten Amino-Gruppe gebunden, die somit für die Reaktion blockiert ist. Bei den schwächeren aromatischen Aminen wird die entstehende Salzsäure von einem zweiten Molekül, also nicht der zweiten basischen Gruppe des reagierenden Diamins, abgefangen.

Zur Aufklärung der Natur des Salzsäure-Adduktes der Hexaanilid-Verbindung wurden einige Versuche durchgeführt, in deren Verlauf eine Reihe von analogen Säure-Addukten erhalten wurden, die in der Tafel 3 zusammengefaßt sind. Am widerspruchsfreiesten erscheint für diese Stoffe die Deutung als Oniumsalze.

Tafel 3. Säure-Addukte der Phosphornitril-Verbindungen.

Basische Komponente	Salz
Bis-äthyldiamid des Trimeren	R · 2HCl
Hexaanilid des Trimeren	R · HCl
Tetraanilid des Trimeren	R · $\frac{1}{2}$ HCl
Hexaanilid des Trimeren	R · 2HClO ₄
Bis-methylamid des Trimeren	R · HClO ₄
Tetrameres Phosphornitrilchlorid	R · 2HClO ₄
Trimeres Phosphornitrilchlorid	R · HClO ₄

R = Basische Komponente

Bei der Äthyldiamid-Verbindung kann sich die Salzbildung an den freien Enden des Substituenten vollziehen; hier kann man also bestimmte Gruppen für die Salzbildung annehmen.

Beim Übergang von der Hexa- zur Tetraanilid-Verbindung sinkt die Basenstärke des Moleküls. Mit Perchlorsäure tritt der basische Charakter stärker hervor; sogar die unsubstituierten Phosphornitrilchloride bilden mit dieser Säure Addukte. Hieraus darf man entnehmen, daß nicht die Aminsubstituenten, sondern der Phosphor-Stickstoff-Ring der Träger der basischen Eigenschaften ist; die Stickstoffatome besitzen freie Elektronenpaare, die zu einer Oniumsalz-Bildung Anlaß geben können. Allerdings kann diese Fähigkeit je nach der Art und Zahl der Substituenten verstärkt werden. Das Perchlorat-Addukt des Trimeren ist somit als Salz $[\text{HN}_3\text{P}_3\text{Cl}_6](\text{ClO}_4)$ zu formulieren.

Diese Deutung steht im Gegensatz zu der Struktur-Auffassung, die O. Schmitz-Dumont und H. Külkens⁷⁾ für die Verbindung $\text{H}_2[\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geäußert haben; schon die Schreibweise läßt erkennen, daß sie diese Verbindung als komplexe Säure auffassen. Doch zeigen die Fluor-Verbindungen in vielen Fällen ein anderes Verhalten als die analogen Verbindungen des Chlors.

Beschreibung der Versuche.

Dichlor-triphosphornitril-tetraanilid: 4 g Triphosphornitrilchlorid werden in 35 cm Benzol mit 8.7 g Anilin versetzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird auf dem Wasserbad erhitzt, von salzsaurem Anilin abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man feinkörnige Krystalle vom Schmp. 191°.

C₂₄H₂₄N₇Cl₂P₃ (574.3) Ber. C 50.17 H 4.18 N 17.07 Cl 12.37

Gef. „ 50.77 „ 4.63 „ 16.88 „ 13.16.

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 238, 195 [1938].

Triphosphornitril-hexa-*p*-toluidid: 4 g Triphosphornitrilchlorid in 20 ccm Benzol und 14.7 g *p*-Toluidin (aus Anisol Schmp. 44.5°) in 15 ccm Benzol werden auf dem Wasserbad umgesetzt und wie oben aufgearbeitet; aus Chloroform oder Eisessig Schmp. 242°.

$C_{42}H_{48}N_9P_3$ (771.8) Ber. N 16.34 Gef. N 16.06.

Dichlor-triphosphornitril-tetra-*p*-toluidid: 4 g Triphosphornitrilchlorid in 20 ccm Benzol und 10 g *p*-Toluidin in 15 ccm Benzol werden wie bei der Tetraanilid-Verbindung zur Reaktion gebracht; aus Benzol Schmp. 174°.

$C_{28}H_{32}N_7Cl_2P_3$ (558.4) Ber. Cl 11.27 Gef. Cl 12.00.

Triphosphornitril-hexapiperidid: 4 g Triphosphornitrilchlorid in 25 ccm Benzol werden unter starker Kühlung mit 11.8 g Piperidin in 10 ccm Benzol zusammengegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird aufgearbeitet. Ein zäher, gelber, in Äther leicht löslicher Rückstand kann nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ein kleiner, in Äther schwer löslicher Teil besteht aus der Hexapiperidid-Verbindung; aus Alkohol Schmp. 266°.

$C_{30}H_{60}N_9P_3$ (639.8) Ber. N 19.72 Gef. N 19.51.

Tetrachlor-triphosphornitril-bis-methylamid: Eine Ätherlösung von Triphosphornitrilchlorid wird mit 30-proz. Dimethylamin-Lösung geschüttelt. Nach etwa 10 Min. wird der Äther abgetrennt, getrocknet und eingeeengt; aus Ligroin Schmp. 98°.

$C_2H_5N_6Cl_4P_3$ (336.9) Ber. C 7.12 H 2.37 Cl 42.14 Gef. C 7.77 H 2.59 Cl 42.95.

Tetrachlor-triphosphornitril-bis-äthylendiamid: 3.5 g Triphosphornitrilchlorid in 40 ccm Äther und 3.2 g Äthylendiaminhydrat in 15 ccm Äther werden 10 Min. geschüttelt; das gebildete Salz wird mit Wasser herausgewaschen und die Ätherschicht wie bei der Dimethylamid-Verbindung aufgearbeitet; aus Benzol Schmp. 188°.

$C_4H_{14}N_7Cl_4P_3$ (394.9) Ber. C 12.08 H 4.06 Gef. C 12.00 H 3.97.

Auch mit wasserfreiem Äthylendiamin entsteht dieselbe Verbindung.

Tetrachlor-triphosphornitril-*o*-phenylendiamid: 2 g Triphosphornitrilchlorid und 1.3 g *o*-Phenylendiamin werden in Benzol mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wie bei der Tetraanilid-Verbindung wird aus Benzol umkrystallisiert; bis 350° tritt kein Schmelzen ein.

$C_6H_6N_6Cl_4P_3$ (382.9) Ber. C 18.85 H 1.57 Cl 37.08 Gef. C 18.68 H 1.80 Cl 37.04.

Tetrachlor-triphosphornitril-*asymm.*-*o*-toluylendiamid: 3.5 g Triphosphornitrilchlorid und 2.5 g *o*-Toluylendiamin werden wie bei der vorstehend beschriebenen Verbindung zur Reaktion gebracht. Aus hochsiedendem Ligroin Schmp. 211°; Ausb. gering. Als Hauptprodukt entsteht ein roter Stoff unbekannter Struktur.

$C_7H_8N_6Cl_4P_3$ (396.9) Ber. C 21.20 H 2.00 Cl 17.60 Gef. C 22.16 H 2.46 Cl 16.99.

Diphenyl-triphosphornitril-Derivate.

1.) Diamid-Verbindung: In eine siedende Lösung der Diphenyl-Verbindung in Benzol wird ein trockener Ammoniakstrom eingeleitet. Nach der Aufarbeitung wird aus Chloroform umkrystallisiert; Schmp. 162–163°.

$C_{12}H_{14}N_6Cl_2P_3$ (463.0) Ber. Cl 18.11 Gef. Cl 18.99.

2.) Dianilid-Verbindung: Die Lösung der Diphenyl-Verbindung in Toluol wird mit der gleichen Menge Anilin mehrere Tage erhitzt; aus Alkohol Schmp. 193°.

$C_{34}H_{32}N_6Cl_2P_3$ (544.3) Ber. C 52.90 H 4.05 N 12.87 Cl 13.02
Gef. „ 53.46 „ 4.32 „ 12.90 „ 12.45.

3.) Dianilid-diamid-Verbindung: a) In eine siedende Lösung der Dianilid-Verbindung in Toluol wird Ammoniak eingeleitet; aus Alkohol Schmp. 218°. b) Die Diamid-Verbindung wird in Toluol mit Anilin umgesetzt; aus Alkohol Schmp. 218°. Gibt mit der vorstehend beschriebenen Verbindung keine Schmp.-Erniedrigung.

4.) Tetraanilid-Verbindung: Die Diphenyl-Verbindung wird in Toluol mit der doppelten Menge Anilin erhitzt; aus Alkohol Schmp. 198–199°.

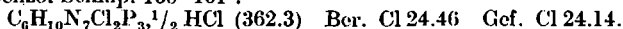
$C_{36}H_{34}N_7P_3$ (657.6) Ber. N 14.92 Gef. N 15.17.

Triphosphornitril-diamid-tetraanilid-Verbindung: a) 2 g Diamid-Verbindung werden in 20 ccm Benzol mit 5 g Anilin erhitzt; aus Eisessig Schmp. 256–257°.

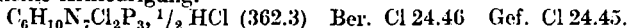
$C_{24}H_{28}N_8P_3$ (535.5) Ber. C 53.83 H 5.23 Gef. C 54.89 H 5.33.

b) Die Tetraanilid-Verbindung wird in siedendem Benzol mit Ammoniak umgesetzt; aus Eisessig Schmp. 256–257°. Der Misch-Schmp. mit der vorstehenden Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

Dichlor-triphosphornitril-diamid-*o*-phenyldiamid: a) In eine siedende benzolische Lösung des *o*-Phenyldiamin-Derivates wird Ammoniak eingeleitet; aus Benzol Schmp. 160–161°.

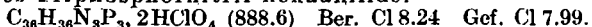


b) Das Diamid-Derivat wird in Benzol mit *o*-Phenyldiamin umgesetzt; aus Benzol Schmp. 160–161°. Der Misch-Schmp. mit dem vorstehend beschriebenen Präparat ergibt keine Erniedrigung.



Darstellung der Perchlorate: Zur Lösung der Stoffe in wenig Eisessig wird 60-proz. Perchlorsäure hinzugefügt, bis Krystallabscheidung erfolgt. Man krystallisiert aus perchlorsäurehaltigem Eisessig um. Es wurden dargestellt:

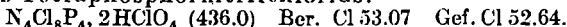
Perchlorat des Triphosphornitril-hexaanilids:



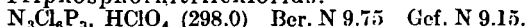
Perchlorat des Tetrachlor-triphosphornitril-bis-methylamids:



Perchlorat des Tetraphosphornitrilchlorids:

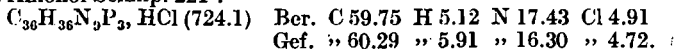


Perchlorat des Triphosphornitrilchlorids:



Die Perchlorate zeigen keine Schmelzpunkte; beim Erhitzen auf dem Spatel tritt Verpuffung ein.

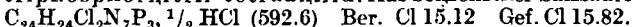
Darstellung der Chloride: Hexaanilid wird mehrere Tage mit benzolischer Salzsäure geschüttelt oder einen halben Tag damit in einer Druckflasche auf 100° erwärmt; aus absol. Alkohol Schmp. 221°.



Beim Kochen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln sowie beim längeren Erhitzen auf 130° wird der Chlorwasserstoff abgespalten. Wird über die Hexaanilid-Verbindung trockener Chlorwasserstoff geleitet, so wird ebenfalls ein Mol. HCl angelagert.

Auf dieselbe Weise wurden einige weitere Chloride dargestellt:

Dichlor-triphosphornitril-tetraanilid: Aus benzolischer Salzsäure Schmp. 217°.



Tetrachlor-triphosphornitril-bis-äthyldiamid: nicht umkrystallisierbar, ohne Schmp.



93. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Notiz über ein Alkaloidglykosid aus den Blättern einer Wildtomate.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. November 1948.)

Im Sommer 1948 wuchs im Garten unseres Instituts eine auffallend kleinblättrige und kleinfrüchtige Tomatenpflanze. Aus ihren Blättern isolierten wir ein schön krystallisiertes Alkaloidglykosid (0.74% vom Trockengewicht). Dieses enthält wie Demissin¹⁾ aus *Solanum demissum* eine Pentose, erweist sich jedoch bei der katalytischen Hydrierung als ungesättigt. Demnach ist dieser Stoff weder mit Demissin, das gesättigt ist, noch mit Solanin (t), das keine Pentose enthält, identisch. Aus Blättern von gewöhnlichen Tomatenpflanzen erhielten wir kein Alkaloidglykosid.

Nach einem kürzlich erschienenen Bericht²⁾ haben S. P. Doolittle und Th. D. Fontaine aus den Blättern einer kleinfrüchtigen südamerikanischen Tomate „Tomatin“ in krystallisierter Form isoliert, das gegen *Fusarium*

¹⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. 80, 406 [1947].

²⁾ Chem. and Eng. News, 26, 2440 (16. 8. 1948).