

130. Rudi Rätz und Manfred Hess*): Über die Äthylester der tri- und tetrameren *N*-Äthyl-metaphosphimsäure und den Äthylester der Triphosphornitrilsäure

[Aus dem I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]
(Eingegangen am 31. Juli 1951)

Die Reaktion zwischen den Silbersalzen der tri- bzw. tetrameren Metaphosphimsäure und Äthyljodid führt nicht zu den erwarteten Äthylestern dieser Säuren, sondern unter gleichzeitiger Substitution der Imid-Wasserstoffatome durch den Äthylrest zu den Äthylestern der *N*-Äthyl-metaphosphimsäuren entsprechenden Polymerisationsgrades. Die auf diesem Wege gewonnenen Verbindungen zeigen im Gegensatz zu den Äthylestern kondensierter Phosphorsäuren gegenüber hydrolysierenden Agenzien bemerkenswerte Stabilität. In siedender wäßrig-alkalischer Lösung erleidet der Äthylester der Triäthyl-trimetaphosphimsäure Ringsprengung unter Bildung des kettenförmigen Monokaliumsalzes des Äthylamido-bis-äthylimido-triphosphorsäure-triäthylesters.

Die große Reaktionsfähigkeit der tetrameren Metaphosphorsäureester¹⁾ ließ es erwünscht erscheinen, das Verhalten der ähnlich gebauten Metaphosphimsäureester $(\text{RO} \cdot \text{PO} \cdot \text{NH})_x$ zu untersuchen. Diese Ester sollten sich am leichtesten aus den Silbersalzen der Metaphosphimsäuren durch Reaktion mit Äthyljodid gewinnen lassen. Zur Darstellung der Metaphosphimsäuren und ihrer Salze, der Metaphosphimate, dienen die aus Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid in siedendem Tetrachloräthan leicht darstellbaren Phosphornitrilchloride $[\text{PNCl}_2]_n$ verschiedenen Polymerisationsgrades²⁾, die sich durch milde Hydrolyse in quantitativer Ausbeute in die Metaphosphimsäuren bzw. deren Salze überführen lassen³⁾.

Bei der mit Natriumacetatlösung bei Zimmertemperatur ausgeführten Hydrolyse werden die beiden cyclischen Phosphornitrilchloride, deren Konstitution I bzw. IV vor kurzem von H. Bode und Mitarbb.⁴⁾ bewiesen wurde, unter Erhaltung des Phosphorstickstoffringes in Verbindungen der Konstitution III bzw. VI übergeführt, was sich daraus ergibt, daß das Atomverhältnis in den Natriumsalzen immer $\text{P} : \text{N} : \text{Na} = 1 : 1 : 1$ beträgt. An Stelle des aus einer sechs- bzw. achtsäurigen Säure zu erwartenden Hexa- bzw. Oktanatriumsalzes entsteht immer das Tri- bzw. Tetranatrium Salz. In einer Verbindung der Konstitution II, für die Stokes den Namen Triphosphornitrilsäure vorschlug, wäre pro Phosphoratom je ein starkes und ein schwächer saures Wasserstoffatom zu erwarten, wie dieses bei allen mehrbasigen Säuren mit mehreren sauren

*) Vergl. M. Hess, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1951. Hrn. Prof. Thilo sei an dieser Stelle für die ständige Bereitschaft zur Diskussion der Versuchsergebnisse bestens gedankt.

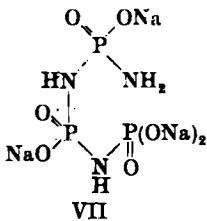
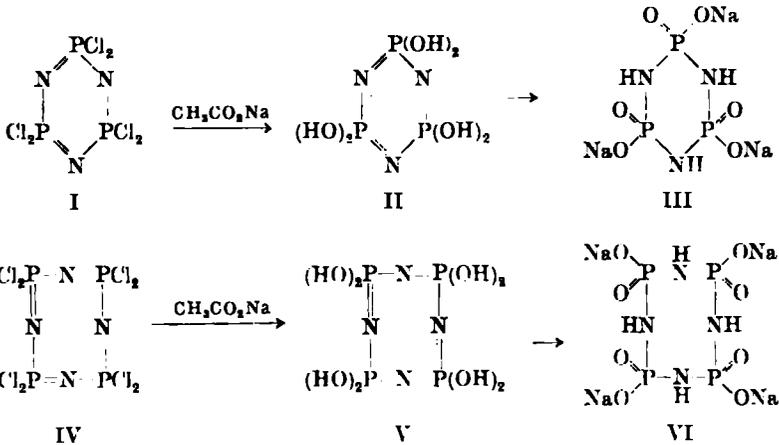
¹⁾ R. Rätz u. E. Thilo, A. 572, 173 [1951].

²⁾ R. Schenk u. G. Römer, B. 57, 1343 [1924].

³⁾ H. N. Stokes, Amer. chem. Journ. 18, 629 [1896].

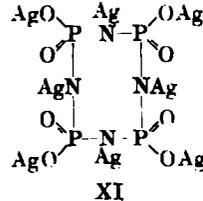
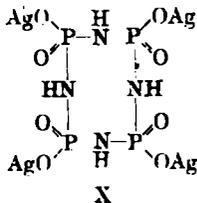
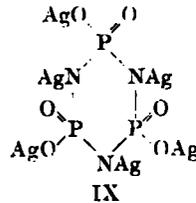
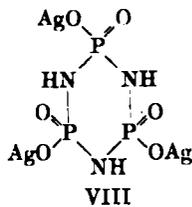
⁴⁾ H. Bode, K. Bütow u. G. Lienau, B. 81, 547 [1948].

Oxygruppen am gleichen Zentralatom der Fall ist. In der Triphosphornitrilsäure (II) müßten sämtliche Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar sein.



Im Falle der Trimetaphosphimsäure (III) ist es aus stärker alkalischer Lösung möglich, eine Verbindung mit einem Atomverhältnis $\text{Na} : \text{P} = 4 : 3$ zu erhalten, und zwar entsteht dieses bereits von Stokes³⁾ dargestellte Natriumsalz der kettenförmigen Amido-diimido-triphosphorsäure (VII) durch Lösung einer P-NH-Bindung.

Zum Unterschied zu ihren Alkalisalzen bildet dagegen sowohl die Tri- als auch die Tetrametaphosphimsäure nach Stokes zwei Silbersalze mit 3 und 6 bzw. 4 und 8 Silberatomen der Konstitution VIII bis XI:

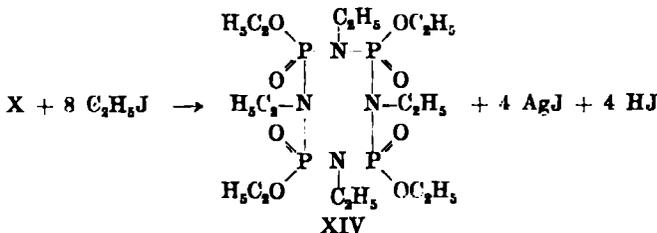
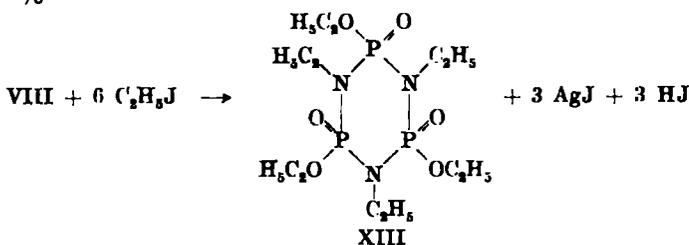
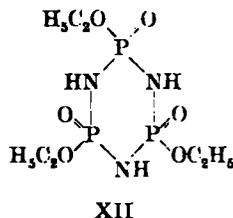


Bei den Verbindungen IX und XI handelt es sich tatsächlich um Salze der Metaphosphimsäure, in denen jeweils die Hälfte der Silberatome an Stickstoff gebunden ist, was die gelbrote bzw. grünliche Färbung dieser Silber-salze erklärt.

Die Umsetzung beispielsweise des Trisilbersalzes VIII mit überschüssigem Äthyljodid sollte zum Triäthylester der Trimetaphosphimsäure (XII) führen.

In Analogie zu den Äthylestern der Metaphosphorsäuren mußte damit gerechnet werden, daß auch die entsprechenden iminogruppenhaltigen Ester gegenüber Wasser empfindlich sind und hierbei u. U. unter vollständiger Hydrolyse ein Gemisch von Monophosphorsäure-Derivaten ergeben könnten. Um die Möglichkeit der Bildung von Hydrolysenprodukten niederen Molekulargewichts auszuschalten, war es notwendig, die als Ausgangssubstanzen benutzten Silberphosphimate in absolut wasserfreiem Zustande zur Reaktion zu bringen.

Im Gegensatz zu den Silbersalzen verschiedener Meta- bzw. Polyphosphorsäuren, die sich auch bei Anwendung von Kunstgriffen niemals vollständig ohne Umwandlung entwässern lassen⁵⁾, gelingt die Entwässerung der Silberphosphimate VIII und X ohne Schwierigkeiten bei 100°. Sie ergeben nach der Umsetzung mit Äthyljodid und Extraktion des gebildeten Silberjodids mit Chloroform schwach gelblich gefärbte, esterartig riechende Öle, in denen sich stets nur etwa 50% der in den Ausgangssilbersalzen vorhandenen Gesamtphosphormenge wiederfinden. Aus dem Silberjodid-Rückstand läßt sich danach noch durch Behandeln mit Wasser bei Zimmertemperatur und Abdunsten des Wassers i. Vak. eine zähe, jedoch nicht kristallisierende Masse erhalten, in der sich die restliche Phosphormenge befindet. Für die Deutung des Reaktionsablaufs ist wichtig, daß der nach der Chloroform- und Wasser-Extraktion erhaltene Rückstand aus reinem Silberjodid besteht, dessen Menge fast 100% d. Th. ausmacht.

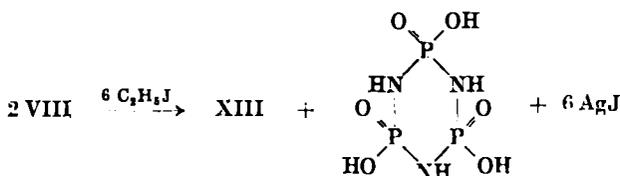


Der Elementaranalyse zufolge handelt es sich bei den aus den Silbersalzen VIII bzw. X erhaltenen öligen Estern nicht um die erwarteten Äthylester der

⁵⁾ Vergl. L. Engelbrecht, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1951.

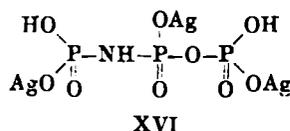
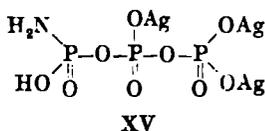
Tri- bzw. Tetrametaphosphimsäure, sondern um Verbindungen mit einem Atomverhältnis $C_2H_5 : P : N = 2 : 1 : 1$ bzw. $6 : 3 : 3$ oder $8 : 4 : 4$, während die Verhältnisse $1 : 1 : 1$ bzw. $3 : 3 : 3$ oder $4 : 4 : 4$ zu erwarten waren. Hieraus folgt, daß auch die schwach sauren, an den Stickstoffatomen der Silbermetaphosphimate gebundenen Wasserstoffatome unter Bildung der Äthylester der tri- bzw. tetrameren Äthylmetaphosphimsäuren durch den Äthylrest ersetzt werden.

Da, wie gesagt, die Ausbeute an den Estern XIII und XIV immer nur etwa 50%, die an Silberjodid 100% der Theorie betrug, muß der an den Stickstoffatomen gebundene Wasserstoff primär als Jodwasserstoff auftreten und mit noch nicht umgesetztem Silberphosphimat unter Bildung von Silberjodid und freier Metaphosphimsäure reagieren, die sich unter den Reaktionsbedingungen weiter zersetzt. Die Reaktion zwischen Silberphosphimat VIII und Äthyljodid ist demnach wie folgt zu formulieren:



Gestützt wird diese Annahme durch die beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über das Silberphosphimat VIII eintretende Aufnahme von 3 Moll. HCl, die zur Bildung von Silberchlorid und einer sirupösen, vermutlich aus freier Trimetaphosphimsäure bzw. deren Zersetzungsprodukten bestehenden Masse führt.

Die bei der Bildung des Esters XIII nebenher gewonnenen sekundären Umwandlungsprodukte der freien Metaphosphimsäure sind in Wasser löslich. Aus der Lösung wurde bisher ein kohlenstoffreies farbloses Silbersalz mit einem Atomverhältnis $Ag : P : N = 3 : 3 : 1$ isoliert. Die analytischen Daten dieser Verbindung stimmen mit den für die beiden isomeren Silbersalze XV und XVI errechneten Werte überein. Die tatsächliche Konstitution des isolierten Silbersalzes müßte jedoch erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden.



Beim Versuch, die trimeren bzw. tetrameren Äthylmetaphosphimsäure-äthylester XIII und XIV durch Vakuum-Destillation zu reinigen und dadurch u. U. eine Kristallisation der öligen Verbindungen herbeizuführen, zersetzten sich diese ab 200° unter Kohlenstoffabscheidung. Im Gegensatz zum tetrameren Ester XIV wurde beim langsamen Erkalten der auf 190° erhitzten trimeren Verbindung XIII eine Verfestigung des Kolbeninhaltes beobachtet. Die hierbei entstehenden Kristalle lassen sich mit siedendem Petroläther von einem mitentstandenen viscosen, darin unlöslichen Öl leicht trennen. Die säulen-

förmigen Kristalle (Abbild.) schmelzen bei 74.5°. Sie haben die gleiche Bruttozusammensetzung wie der ölige Ester XIII, aus dem sie durch Erhitzen entstanden sind.



Abbild. Kristalline Form des trimeren Äthyl-metaphosphimsäure-äthylesters (XIII)

Die Ausbeute an Kristallen schwankt mit der Dauer und Temperatur des Erhitzens; maximal lassen sich etwa 55% des eingesetzten Öls in die kristalline Verbindung umwandeln. Bei dem nebenher immer mitanfallenden hochviscosen Öl scheint es sich um ein Polymerisat zu handeln, wie es ähnlich auch beim Erhitzen der ringförmigen Phosphornitrilchloride auftritt und von dem man einen kettenförmigen Aufbau annimmt. Nach wochenlangem Stehen des Esters XIII bei Zimmertemperatur bildet sich ebenfalls eine geringe Menge an Kristallinat, das im Aussehen, Schmelzpunkt und Röntgendiagramm völlige Übereinstimmung mit den durch Erhitzen erhaltenen Kristallen zeigt. Die auf diesem Wege gewonnene Menge ist jedoch immer verhältnismäßig niedrig. Der ölig bleibende Hauptanteil ist nach dieser Zeit zwar viscoser als das Ausgangsöl geworden, erreicht jedoch nicht die Zähigkeit des beim Erhitzen des öligen Esters XIII mit auftretenden Öls. Nach Entfernung der beim Stehen gebildeten Kristalle ergibt dieses viscosere Öl nach dem Erhitzen auf 190° noch beträchtliche Mengen an Kristallen vom Schmp. 74.5°. Gelegentlich wurde beobachtet, daß auch nach monatelangem Stehen des öligen Esters XIII keinerlei Kristallisation eintrat und bei diesem gealterten Öl dann auch nicht mehr durch Erhitzen hervorgerufen war. Es hat somit den Anschein, daß sowohl beim Erhitzen als auch beim Altern des Esters Polymerisation und Bildung der kristallinen Verbindung miteinander konkurrieren.

Bei der öligen und der kristallinen Form der Verbindung XIII dürfte es sich wahrscheinlich um verschiedene polymorphe Modifikationen mit stark unterschiedlichem Schmelzpunkt handeln. Das Vorliegen einer sterischen Isomerie wäre jedoch auch in Betracht zu ziehen, da von dem Triäthylester der Triäthyl-trimetaphosphimsäure zwei Formelbilder darstellbar sind, die sich durch die räumliche Lagerung der C_2H_5 -Gruppen voneinander unterscheiden.

Der Beweis für das tatsächliche Vorliegen eines 6 Äthylgruppen tragenden sechsgliedrigen Phosphor-Stickstoffringes, von denen drei der Äthylgruppen an den Ringstickstoffatomen und drei als H_5C_2O -Estergruppen an den Phosphoratomen gebunden sind, ergab sich bei der trockenen Destillation der mit gepulvertem Kaliumhydroxyd vermischten öligen bzw. kristallinen Form der Verbindung XIII. Beide Formen der Verbindung XIII sowie das tetramere ölige XIV liefern hierbei Äthylamin, das durch Einleiten in verdünnte Salz-

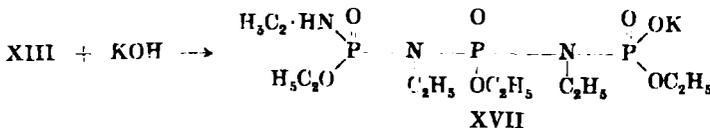
säure zunächst als Äthylamin-hydrochlorid gewonnen wurde. Die Identifizierung geschah durch Umsetzung der freien Base mit Phenylsenföl zu Äthylphenyl-thioharnstoff vom Schmp. 99°, der mit einem Vergleichspräparat in allen Eigenschaften, auch dem Misch-Schmelzpunkt, übereinstimmte. Bei der Alkalidestillation wurden über 90% des in den Estern XIII und XIV enthaltenen Stickstoffs als Äthylamin wiedergefunden und damit die angenommene Konstitution beider Verbindungen bewiesen.

Gegen Wasser sind die polymeren Äthyl-metaphosphimsäureäthylester im Gegensatz zu den Metaphosphorsäureäthylestern beständig.

Von den wäßrigen Lösungen des öligen und des kristallinen trimeren Äthyl-metaphosphimsäureesters XIII reagiert nur diejenige der öligen Form gegenüber Lackmus schwach sauer, was auf geringe Verunreinigungen, die von der Herstellung des nicht gereinigten Öls herrühren, zurückzuführen ist. Die wäßrige Lösung der kristallisierten Form reagiert dagegen neutral. Erhitzt man beide Lösungen längere Zeit zum Sieden, so kann man danach in beiden Fällen keinerlei Zunahme der Acidität feststellen. Vielmehr lassen sich auch nach dem Sieden beide Formen des Esters XIII unverändert zurückgewinnen.

Daraus folgt, daß die P-NH-P- bzw. die P-N(R)-P-Bindung durch Veresterung der an den Phosphoratomen haftenden Säuregruppen nicht geschwächt wird, im Gegensatz zu den P-O-P-Bindungen bei den Estern kondensierter Phosphorsäuren.

Während eine 2*n* salzsaure Lösung der kristallinen Form des Esters XIII beim Sieden innerhalb kurzer Zeit in freie Phosphorsäure und Äthylamin-hydrochlorid übergeführt wird, tritt beim Sieden einer wäßrigen, etwa 6 Äquiv. Kaliumhydroxyd enthaltenden Lösung der kristallinen Form des Esters XIII unter Aufnahme von einem Mol. Kaliumhydroxyd Ringsprengung ein. Es bildet sich hierbei ein kettenförmiges Reaktionsprodukt, das auf Grund der Analyse als das Monokaliumsalz des Äthylamido-bis-äthylimido-triphosphorsäure-triäthylesters (XVII) bezeichnet werden kann.



Das Verhalten gegenüber wäßrigem Alkali ist mit demjenigen des Trinatrium-trimeta-phosphimats zu vergleichen, welches ebenfalls unter Aufnahme von 1 Mol. Alkali das kettenförmige Natriumsalz der Amido-diimido-triphosphorsäure (VII) liefert. Das Monokaliumsalz XVII ist alkohollöslich und kann somit nach Neutralisation des überschüssigen unverbrauchten Alkalis mit Schwefelsäure vom Kaliumsulfat abgetrennt werden. Es stellt eine feste, jedoch nicht kristallisierende glasige Substanz dar, die beim Stehen an der Luft begierig Wasser anzieht. Bei der trockenen Alkalidestillation wird Äthylamin abgespalten, was das Vorhandensein von an Stickstoff gebundenen Äthylgruppen auch in diesem Estersalz beweist.

In Analogie zu den Untersuchungen von H. Bode und Mitarbb.⁴⁾ an basisch substituierten Substitutionsprodukten des tri- und tetrameren Phosphornitrilchlorides wurde versucht, auch von den Estern XIII und XIV Salze mit quar-tären Stickstoffatomen darzustellen.

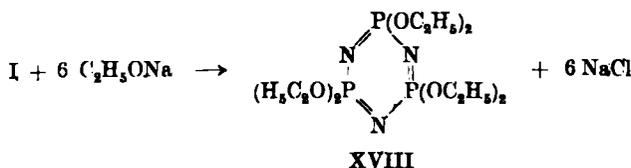
Genannte Autoren beobachteten bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf das Hexa- bzw. Tetraanilid des Phosphornitrilchlorids (PNCl₂)₃ (I), daß eine Onium-

Salzbildung beim Tetrasubstitutionsprodukt im Vergleich zum Hexaanilid infolge der geringeren Basenstärke schwieriger erfolgt. Gegenüber Perchlorsäure tritt jedoch der basische Charakter stärker hervor, so daß selbst die unsubstituierten Phosphornitrilchloride mit dieser Säure leicht Addukte bilden. Man kann daher annehmen, daß nicht die Aminsubstituenten, sondern die Stickstoffatome des Phosphorstickstoffringes Träger der basischen Eigenschaften sind, wobei je nach Art der Substituenten die Basizität verschieden sein kann. Während das trimere Phosphornitrilchlorid ein Oniumsalz mit einem Mol. Perchlorsäure $[P_3N_3Cl_3]^{\ominus}ClO_4^{\ominus}$ bildet, addieren sich an das aus dem gleichen Phosphornitrilchlorid entstehende Hexaanilid zwei Moll. Perchlorsäure.

In Anlehnung an diese Arbeiten wurde versucht, vom öligen und kristallinen Ester XIII Säureaddukte zu erhalten. Während Zugabe von 60-proz. Perchlorsäure zu Lösungen beider Formen in Eisessig bzw. zu ihren konzentrierten wäßrigen Lösungen keine Fällungen bewirkte, tritt beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff in beiden Fällen Aufnahme von 3 Moll. HCl ein, von denen 1 Mol. beim längeren Stehen im Exsiccator wieder abgegeben wird. Dieses Ergebnis ähnelt den von Bode an anderen Phosphornitril-Derivaten festgestellten Befunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß trotz des Vorhandenseins von 3 Ringstickstoffatomen nur zwei, ein oder ein halbes Mol. Säure addiert werden. Der kristallisierte trimere Ester XIII verändert sich bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff unter Aufnahme von zunächst 3 Moll. HCl und Bildung einer dicköligen Substanz, die beim Stehen im Exsiccator innerhalb von 24 Stdn. unter Glasigwerden wieder 1 Mol. Chlorwasserstoff abgibt. Um zu entscheiden, ob tatsächlich eine Oniumverbindung entsteht oder u. U. eine weitgehende Zersetzung des Esters bei der HCl-Behandlung eintritt, wurde das 2 Moll. HCl enthaltende glasige Reaktionsprodukt mit 2 Äquiv. Kaliumhydroxyd versetzt und hieraus durch Ätherextraktion der bei 74.5° schmelzende trimere Ester XIII zurückgewonnen. Dieses beweist die zwischen basischen Ringstickstoffatomen und Chlorwasserstoff eintretende Onium-Salzbildung.

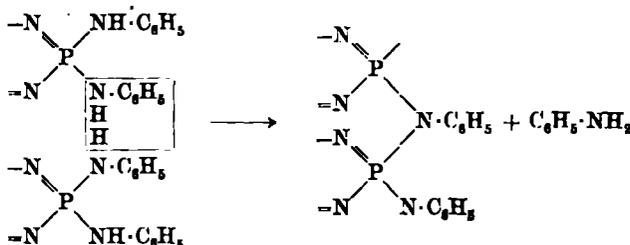
Der kristallisierte trimere Ester XIII ist in Campher gut löslich, so daß Mol.-Gew.-Bestimmungen nach Rast-Carlson ausführbar sind. Die Ergebnisse bestätigen das Vorliegen eines trimeren Esters, womit auch auf diesem Wege bewiesen ist, daß das Silbersalz VIII tatsächlich das einer trimeren Metaphosphimsäure ist, wie das bereits auf Grund der Dampfdichtebestimmung des zu seiner Darstellung verwendeten Phosphornitrilchlorides bewiesen wurde⁶⁾.

Bei der Reaktion zwischen Triphosphornitrilchlorid (I) und Natriumalkoholat entsteht eine mit dem Ester XIII isomere Verbindung, die sich jedoch vollständig von diesem unterscheidet und als Hexaäthylester der trimeren Phosphornitrilsäure (XVIII) zu bezeichnen ist:



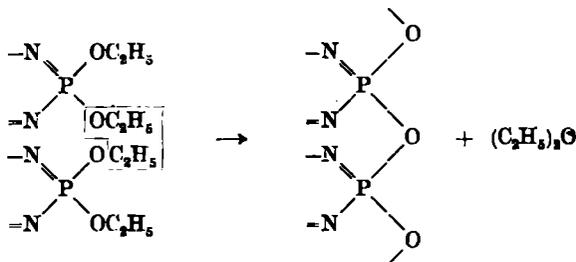
⁶⁾ Wichelhaus, B. 8, 163 [1870].

Die Verbindung XVIII stellt ein hochviscoses, farbloses, sowohl in Äther als auch in Wasser lösliches Öl dar, das sich bei längerem Stehen vermutlich infolge teilweiser Polymerisation trübt und schließlich eine Gallerte bildet. Wird dieser Phosphornitrilsäureester erhitzt, so spaltet sich bei 125° Diäthyläther unter Bildung eines anscheinend hochpolymeren Rückstandes ab. Es ist wahrscheinlich, daß seine Entstehung nach einem ähnlichen intermolekularen Reaktionsschema erfolgt, wie es Bode⁷⁾ für die beim Erhitzen des Triphosphornitril-hexaanilids eintretende Phenylphosphambildung annimmt:



Die zu den hochmolekularen Phenylphosphamen führende Anilinabspaltung verläuft unter Erhaltung der Phosphor-Stickstoffringe, die als die niedrigmolekularen Bausteine des Makromoleküls anzusehen sind. Bode beweist dieses durch ausschließliche Rückbildung des Ausgangsanilids beim Erhitzen des Phenylphosphams mit Anilin im geschlossenen Rohr, die bei einer eventuellen Zerstörung der Sechseringe nicht eintreten könnte.

Die Bildung des hochmolekularen Produktes aus dem Ester XVIII wäre entsprechend wie folgt zu formulieren:

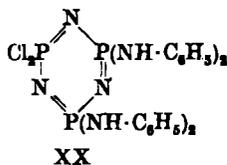
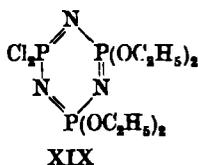


Das Erhitzungsprodukt des Phosphornitrilsäureesters XVIII ist ein amorpher an der Luft wasseranziehender Stoff, der in Wasser zunächst schwer löslich ist, jedoch allmählich unter vorheriger Gelatinierung mit stark kongosaurer Reaktion in Lösung geht. Im Gegensatz zu den Phenylphosphamen gelingt seine Rückverwandlung zum Phosphornitrilsäureester XVIII beim Erhitzen mit Diäthyläther im Rohr nicht.

Während die polymeren Äthyl-metaphosphamsäureester XIII und XIV bei der trockenen Destillation mit Kaliumhydroxyd den gesamten Stickstoff als Äthylamin abspalten, liefert der Phosphornitrilsäureester XVIII bei der gleichen Behandlung 95% des Stickstoffs als Ammoniak. Damit ist der Beweis erbracht, daß sich die Verbindung XIII vom isomeren Ester XVIII durch die verschiedene Stellung von 3 der 6 Äthylgruppen unterscheidet.

⁷⁾ H. Bode u. H. Clausen, *Ztschr. anorg. Chem.* 258, 99 [1949].

Eine bei der Reaktion zwischen Triphosphornitrilchlorid (I) und Natrium-äthylat in geringer Menge als wasserunlösliches Nebenprodukt anfallende Verbindung stellt auf Grund der Analyse wahrscheinlich einen Dichlor-tetraäthyl-triphosphornitrilsäureester der Konstitution XIX dar.



Ein endgültiger Konstitutionsbeweis für die Dichlorverbindung XIX wurde bisher noch nicht erbracht, jedoch kommt der angenommenen Konstitution hohe Wahrscheinlichkeit zu, da auch bei der Umsetzung von Triphosphornitrilchlorid mit Anilin als Nebenprodukt eine Dichlorverbindung der Konstitution XX entsteht.

Beschreibung der Versuche

Trisilber-Salz der Trimetaphosphimsäure (VIII): Zu einer verd. Lösung von 10 g Natriumtrimetaphosphimat-tetrahydrat⁹⁾ gibt man bei Zimmertemperatur 17.5 g Silbernitrat in 125 ccm dest. Wasser. Das Trisilber-Salz VIII fällt hierbei als farbloser Niederschlag aus, der nach dem Absetzen und Dekantieren mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Nach scharfem Absaugen des Niederschlages wird 2 mal mit Aceton nachgespült und nach Verdunsten des Lösungsmittels das Silbersalz auf Ton gebracht. Im Vak. bei 100° über Diphosphorpentoxyd lassen sich die letzten Feuchtigkeitsspuren entfernen; Ausb. 12.6 g = 84.9% der Theorie.

$\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_3\text{P}_3\text{Ag}_3$ (557.6) Ber. Ag 58.0 P 16.7 Gef. Ag 57.6, 57.3 P 16.4, 16.7
Atomverhältnis P : Ag = 3.0 : 3.0.

Triäthylester der Triäthyl-trimetaphosphimsäure (XIII): 10.0 g des bei 100° getrockneten Trisilber-trimetaphosphimates (VIII) werden mit 17 g Äthyljodid im geschlossenen Rohr zwei Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen wird der Rohrinhalt mit alkoholfreiem, über Diphosphorpentoxyd getrocknetem Chloroform versetzt und nach dem Absetzen des jetzt gelb gefärbten Silbersalzes die Hauptmenge des Chloroforms abfiltriert. Die Extraktion wird noch einmal mit etwas angewärmtem Chloroform wiederholt, die Chloroformlösung nach dem Filtrieren mit dem ersten Chloroformfiltrat vereinigt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bei 35° i. Vak. werden 3.5 g eines klaren, gelblichen Öls mit esterartigem Geruch erhalten; Ausb. 48.1% d. Th. ber. auf XIII.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_3\text{P}_3$ (405.3) Ber. C 35.6 H 7.4 N 10.4 P 22.9
Gef. C 34.7 H 7.6 N 10.4 P 23.4

Atomverhältnis C : H : N : P = 11.5 : 30.0 : 3.0 : 3.0.

Kristalline Form von Verbindung XIII: 3 g des öligen Triäthyl-trimetaphosphimsäure-triäthylesters (XIII) werden in einer kleinen Vakuumdestillations-Apparatur bei 10 Torr 15 Min. auf 185° erhitzt und danach langsam abgekühlt. Hierbei bilden sich neben einem hochviscosen Öl große Kristalle, die nach 5–6stdg. Stehenlassen auf Ton aufgetragen werden. Umkristallisation erfolgt aus siedendem Petroläther, in dem noch anhaftende Ölrreste nicht löslich sind. Beim Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur bilden sich die in der Abbild. (s. S. 893) wiedergegebenen wohlausgebildeten Kristalle; Ausb. 1.65 g = 55% des erhitzten Öls. Die Anbeute an Kristallisat ist jeweils stark von den Erhitzungsbedingungen abhängig.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_3\text{P}_3$ (405.3) Ber. C 35.6 H 7.4 N 10.4 P 22.9
Gef. C 34.9 H 7.4 N 10.4 P 22.7

Atomverhältnis C : H : N : P = 11.9 : 29.8 : 2.9 : 3.0.

Molekulargewichtsbestimmungen des kristallinen Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure (XIII) nach Rast-Carlson: Die kristalline Verbindung XIII ist in Campher leicht löslich, das Mol.-Gewicht wurde nach Rast-Carlson in Röhrchen von etwa 0.5 cm \varnothing bestimmt. Die in der Tafel 1 angegebenen Schmelzpunktdifferenzen sind Mittelwerte aus jeweils 3 Ablesungen.

Tafel 1.

Mol.-Gewicht des krist. Triäthyl-trimetaphosphimsäure-triäthylesters

Ester	Campher	Schmp. Diff.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. für $C_{17}H_{30}O_6N_3P_3$
1. 9.1 mg	95.2 mg	10.0	384	405
2. 8.0 mg	88.3 mg	10.0	363	„
3. 8.6 mg	97.6 mg	9.75	362	„

Die trockene Destillation des kristallinen Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure mit Kaliumhydroxyd: 534.6 mg des kristallinen Esters XIII werden mit der doppelten Menge feingepulverten Kaliumhydroxyds vermischt in ein 10 ccm-Schliffkölbchen gebracht und vorsichtig mit freier Flamme erhitzt. Die entstehenden Äthylamin-Dämpfe werden mit Hilfe eines schwachen Vakuums in eine mit verd. Salzsäure gefüllte Vorlage gesaugt. Nach Eindampfen der salzsauren Äthylaminhydrochlorid-Lösung i. Vak. werden hiervon 282 mg = 87.4% d. Th. erhalten.

Die Identifizierung des Äthylamins geschah durch trockene Destillation des Äthylaminhydrochlorides mit überschüss. festem Kaliumhydroxyd und Einleiten der Äthylamin-Dämpfe in eine äther. Lösung von Phenylsenfö. 150.0 mg Äthylaminhydrochlorid ergaben nach dem Abdunsten des Äthers 318.3 mg einer kristallinen Masse, die nach Auftragen auf Ton den Schmp. 99° zeigte. Ein zu Vergleichszwecken in ähnlicher Weise aus 100 mg Äthylaminhydrochlorid, 200 mg Kaliumhydroxyd und 166 mg Phenylsenfö hergestellter Phenyl-äthyl-thioharnstoff wies den gleichen Schmelzpunkt auf und gab mit dem aus der Verbindung XIII erhaltenen Harnstoff keine Schmp.-Erniedrigung.

Die trockene Destillation des öligen Triäthylesters XIII mit Kaliumhydroxyd: Der Versuch wurde in der gleichen wie vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt: 415.6 mg des öligen Esters ergaben 208.5 mg Äthylaminhydrochlorid (83.1% d. Th.). Die Identifizierung geschah ebenfalls als Phenyl-äthyl-thioharnstoff.

Hydrolysenversuche mit dem Triäthylester der Triäthyltrimetaphosphimsäure. a) Beständigkeit gegen siedendes Wasser: 210 mg des krist. Esters werden in einem 100 ccm fassenden Schliffkolben in 20 ccm Wasser gelöst und 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung reagiert danach nur ganz schwach sauer und kann bereits durch 2 Tropfen $n/_{10}$ KOH neutralisiert werden. Nach dem Abdestillieren des Wassers bei 40° i. Vak. bleibt eine zunächst ölige, bei kurzem Reiben leicht kristallisierende Masse zurück. Schmelzpunkt und Röntgendiagramm beweisen das Vorliegen der unveränderten Verbindung XIII.

b) Hydrolyse in salzsaurer Lösung: In einem 100 ccm fassenden Schliffkolben wurden 195 mg der krist. Verbindung XIII mit 20 ccm 2 n HCl übergossen und die Lösung 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die Lösung bei 40° im Wasserstrahlvak. eingedampft. Nach völliger Entfernung der Salzsäure wurde der Rückstand in einigen ccm Wasser gelöst und mit Kalilauge gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem siedenden Wasserbad und allmählicher weiterer Kaliumhydroxyd-Zugabe wurde das gesamte Äthylamin ausgetrieben. Danach wurde die Lösung eingedampft und der hinterbliebene Rückstand röntgenographisch als Gemisch von $K_2HPO_4 \cdot 1H_2O$ und Kaliumchlorid identifiziert. Ausb. an Äthylaminhydrochlorid 103 mg = 87.4% der Theorie.

c) Monokaliumsalz des Äthylamido-bis-äthylimido-triphosphorsäure-triäthylesters (XVII): 190.4 mg des krist. Esters XIII werden mit 158.1 mg Kaliumhydroxyd und 15 ccm Wasser in einem 100 ccm-Schliffkolben 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wird die Lösung mit 2.31 ccm n H₂SO₄ gegen Lackmus titriert und im Wasserstrahlvak. eingedampft. Der verbliebene Rückstand wird mit 15 ccm heißem absol. Äthanol behandelt. Das durch Neutralisation gebildete Kaliumsulfat kann durch Filtrieren von der alkohol. Lösung getrennt werden. Nach dem Abdunsten des Alkohols erhält man ein in Wasser leicht, in Äther dagegen unlösliches Produkt. Ausb. 194.6 mg = ~90% der Theorie. Die Verbindung ist nach dem Röntgendiagramm amorph und zieht an der Luft begierig Wasser an. Ihre Analysenwerte stimmen mit den für das Monokaliumsalz XVII errechneten überein.

C₁₂H₃₁O₇N₃P₃K (461.4) Ber. C 31.1 H 6.8 N 9.1 P 20.1 K 8.5

Gef. C 31.8 H 6.9 N 9.3 P 19.7 K 9.6

Atomverhältnis: C : H : N : P : K = 12.5 : (32.2) : 3.1 : 3.0 : 1.1.

Herstellung von Chlorwasserstoff-Addukten des öligen und kristallinen Triäthyl-trimetaphosphimsäure-triäthylesters: Beim Überleiten eines mit konz. Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoffstromes über Einwaagen des öligen bzw. kristallinen Esters wurden folgende Gewichtszunahmen festgestellt:

Tafel 2. Chlorwasserstoff-Addukte der Verbindungen XIII

	Einwaage	Aufgenommene HCl-Menge	
		bei sofortiger Wägung	nach 48stdg. Stehen
Ölige Form	125.1 mg	31.8 mg = 2.8 Moll. HCl pro Mol. d. Einw.	22.7 mg = 1.96 Moll. HCl pro Mol. d. Einw.
Krist. Form	a) 77.0 mg	20.5 mg = 2.96 Moll. HCl pro Mol. d. Einw.	13.9 mg = 2.0 Moll. HCl pro Mol. d. Einw.
	b) 32.4 mg	8.8 mg = 3.0 Moll. HCl pro Mol. d. Einw.	5.9 mg = 2.0 Moll. HCl pro Mol. d. Einw.

Das aus der Einwaage b) erhaltene Addukt wurde mit möglichst wenig Wasser in ein kleines Kölbchen gespült und mit 2.59 ccm n KOH gegen Lackmus neutralisiert. Aus der so erhaltenen neutralen Lösung lassen sich durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther Kristalle vom Schmp. 74.5° gewinnen; Ausb. 30.1 mg.

Verhalten des Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure gegen Perchlorsäure: Zusatz von 70-proz. Perchlorsäure zu Lösungen von je 30 mg des öligen bzw. krist. Esters in verschiedenen Lösungsmitteln wie Eisessig, Benzol und Wasser bewirkt keine Ausfällung von schwerlöslichen Perchloraten.

Nebenprodukte der Reaktion zwischen Trisilber-trimetaphosphimat (VIII) und Äthyljodid: Nach der Gewinnung der Verbindung XIII durch Chlorformextraktion wurde der Silberjodid enthaltende Rückstand zweimal mit 40° warmem dest. Wasser ausgezogen. Alle noch vorhandenen phosphorhaltigen Verbindungen gingen hierbei in Lösung. Es blieben 12.58 g reines Silberjodid (99.5% d. Th.) ungelöst zurück. Der erhaltene, stark sauer reagierende wä. Auszug wurde im Wasserstrahlvak. bei 40° eingedampft. Ausb. 2.78 g eines farblosen zähen Rückstandes mit einem Phosphorgehalt von 29.91%. Der in diesem Rückstand und in den 3.5 g der Verb. XIII (S. 897) wiedergefundene Phosphor beträgt demnach 98.26% des im angewandten Trisilbertrimetaphosphimats enthaltenen Phosphors. Aus der wä. Lösung des in vorstehender Weise gewonnenen wasserlöslichen Produktes kann bei Zusatz von wä. Silbernitrat-Lösung ein farbloses, nach dem Röntgendiagramm amorphes kohlenstoffreies Silbersalz erhalten werden. Nach dem Absaugen, mehrmaligem Waschen mit Wasser und Nachspülen mit wenig Aceton konnten hiervon 2.1 g erhalten werden.

H₃O₂NP₃Ag₃ (577.6) Ber. N 2.43 P 16.09 Ag 56.03 Gef. N 2.79 P 15.56 Ag 56.56

Atomverhältnis Ag : P : N = 3.1 : 3.0 : 1.1.

Das Silbersalz läßt sich durch Suspension in Wasser und Zugabe der äquiv. Natriumchlorid-Menge leicht in das entsprechende Natriumsalz überführen. Aus 0.7491 g des Silbersalzes und 0.2273 g in 15 ccm dest. Wasser gelöstem Natriumchlorid wurden nach Abfiltrieren des gebildeten Silberchlorids und Eindunsten der Lösung i. Vak. 0.3355 g farbloses krist. Natriumsalz erhalten. Das Röntgenspektrum des Natriumsalzes kann bisher nicht eingeordnet werden.

$\text{H}_3\text{O}_9\text{NP}_3\text{Na}_3$ (323) Ber. N 4.34 P 28.77 Na 21.35 Gef. N 4.29 P 28.29 Na 20.58

Atomverhältnis Na : P : N = 3 : 3 : 1

Das nach dem Abfiltrieren des Silbersalzes der Bruttozusammensetzung $\text{H}_3\text{O}_9\text{NP}_3\text{Ag}_3$ erhaltene, noch phosphorhaltige Filtrat wird zur Ausfällung des angewandten geringen Ag-Ionen-Überschusses tropfenweise mit verd. Salzsäure versetzt und der hierbei ausfallende Silberchlorid-Niederschlag durch Filtration entfernt. Das Filtrat gibt mit Magnesiamixtur und Ammoniak zunächst keine PO_4 -Reaktion. Dampft man die Lösung bei 40° i. Vak. ein, so hinterbleibt ein öliges Rückstand, aus dem sich allmählich lange Nadeln von Ammoniumnitrat abscheiden. Der nicht kristallisierende Anteil ließ sich in bekannter Weise als freie Monophosphorsäure identifizieren. Somit kann auf dem angegebenen Wege die in der Lösung enthaltene phosphorhaltige Verbindung nicht unzersetzt isoliert werden. Monophosphorsäure und Ammoniumnitrat müssen als ihre Zersetzungsprodukte betrachtet werden. Der Versuch, diese Verbindung nicht durch Eindampfen, sondern durch Ausfällung mit Aceton zu gewinnen, war nicht erfolgreich, da bei Acetonzugabe zur wädr., von überschüss. Ag-Ionen befreiten Lösung keine Abscheidung zu verzeichnen war.

Hexaäthylester der Triphosphornitrilsäure (XVII): Aus 40 ccm absol. Alkohol und 5 g Natrium wird in einem 250 ccm-Schliffkolben eine Natriumalkoholat-Lösung bereitet, zu der man unter Kühlung allmählich eine Lösung von 12.65 g Triphosphornitrilchlorid (I) in 20 ccm absol. Alkohol hinzugibt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch etwa 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, das gebildete Natriumchlorid abgesaugt und mit absol. Alkohol zwei- bis dreimal nachgewaschen. Die gefundene Natriumchlorid-Menge beträgt bei obigen Einwaagen immer 11.8 g und liegt somit 7% unter der theoret. erwarteten Menge. Die alkohol. Lösung wird i. Vak. bei 40° von überschüss. Alkohol befreit. Ausb. 14.68 g eines hochviscosen farblosen Öls, das sich jedoch immer als chlorhaltig erweist. Es löst sich vollständig in Alkohol, Äther und Ligroin, in Wasser zum größten Teil. Durch Ausschütteln mit Wasser kann man das Rohprodukt in eine chlorfreie wasserlösliche und eine chlorhaltige wasserunlösliche Verbindung zerlegen. Dampft man die wädr. Lösung vorsichtig i. Vak. ein, so erhält man als Rückstand wiederum ein klares Öl, den Hexaäthylester der Triphosphornitrilsäure.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}_3$ (405.3) Ber. C 35.6 H 7.4 N 10.4 P 22.9

Gef. C 35.6 H 7.5 N 10.2 P 23.1

Atomverhältnis C : H : N : P = 11.9 : 30.3 : 2.9 : 3.0

Das abgetrennte wasserunlösliche Öl läßt sich mit Äther aufnehmen und mit Calciumchlorid trocknen. Nach der Filtration und Verdunsten des Lösungsmittels erhält man eine geringfügige Menge eines farblosen Öls.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2\text{P}_3$ (386.1) Ber. C 24.9 H 5.2 P 24.1 Cl 18.4

Gef. C 24.6 H 5.2 P 23.7 Cl 17.9

Atomverhältnis C : H : P : Cl = 8.1 : 20.1 : 3.0 : 2.0

Trockene Destillation des Hexaäthylesters der Triphosphornitrilsäure mit Kaliumhydroxyd: 145.2 mg Hexaäthylester XVIII werden mit der doppelten Menge feingeriebenen Kaliumhydroxyds vermischt und in einer kleinen Schliff-Vak.-Destillations-Apparatur erhitzt. Die übergelassenen Dämpfe werden durch ein schwaches Vakuum in eine mit verd. Salzsäure gefüllte Vorlage gesaugt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt der Vorlage auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleiben 54.7 mg Ammoniumchlorid, d. h. 95.2% des in der Einwaage enthaltenen Stickstoffs.

Diäthyläther-Abspaltung aus dem Hexaäthylester der Triphosphornitrilsäure: 969.7 mg des Hexaäthylesters XVIII werden in einen mit Kühler und Vorlage verbundenen 10 ccm-Schliffkolben gebracht und in einem Ölbad erwärmt. Die Vorlage

der Destillations-Apparatur wird mit Kohlensäureschnee gekühlt. Ab etwa 90° Ölbadtemperatur kondensieren sich in der gekühlten Vorlage einige Tropfen einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die am Siedepunkt und Geruch als Diäthyläther erkannt wird. Der Kolbeninhalt verfestigt sich bei der Ätherabspaltung. Nach 40 Min. Erhitzen, das bis zu einer Temperatur von 180° gesteigert wird, ist die Abspaltung beendet und das Kolbengewicht konstant. Der Gewichtsverlust schwankt jeweils bei den einzelnen Versuchen. Im angegebenen Beispiel beträgt er 138 mg, was einer Abspaltung von 1.77 Moll. Diäthyläther pro Mol. Hexaäthylester der Triphosphornitrilsäure entspricht. Die zurückbleibende Masse ist in Wasser zunächst schwer löslich. Nach längerem Stehen tritt Gelatinierung und schließlich Lösung mit stark saurer Reaktion ein. Der Phosphorgehalt des durch Erhitzen erhaltenen festen Produktes betrug 40.6%.

Tetrasilber-Salz der Tetrametaphosphimsäure (X): Zu einer verdünnten heißen Lösung von 1.5 g Tetrametaphosphimsäure⁸⁾ wird überschüss. Silbernitrat-Lösung hinzugegeben. Es fällt ein feinkörniger, farbloser Niederschlag des Silbersalzes X aus, der nach dem Abnutschen zunächst mit schwach angesäuertem Wasser, danach mit reinem Wasser gewaschen wird. Zur leichteren Trocknung übergießt man den Niederschlag mit etwas Aceton. Die letzten Wasserspuren lassen sich in der evakuierten Trockenpistole bei 100° entfernen; Ausb. 3.12 g (88.2% d.Th.).

Tetraäthylester der Tetraäthyl-tetrametaphosphimsäure (XIV): 3 g Tetrasilber-tetrametaphosphimat (X) werden mit überschüss. Äthyljodid (5.2 g) im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Durch zweimalige Extraktion des Rohrinhaltes mit Chloroform und Abdunsten des Lösungsmittels erhält man 0.6 g (26% d.Th.) eines gelblichen Öls.

$C_{16}H_{40}O_8N_4P_4$ (540.4) Ber. C 35.6 H 7.4 P 22.9 Gef. C 34.7 H 7.2 P 23.4
Atomverhältnis C: (H) : P = 15.4 : (38.0) : 4.0

131. Heinrich Hellmann und Elisabeth Renz: Synthesen in der Oxindol-Reihe; über einen anomalen Verlauf der Kondensationsreaktionen tertiärer Mannich-Basen

[Aus dem Max Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 4. August 1951)

Versuche zur Synthese von Oxindolyl-alanin (α -Oxy-tryptophan) ausgehend von Oxindol und Dioxindol, vornehmlich unter Anwendung der Mannich-Reaktion, werden beschrieben. Während mit Oxindol und seinen Derivaten keine normale Mannich-Reaktion eintrat, bildeten Diacyl-dioxindole mit Formaldehyd und sekundären Aminen glatt die erwarteten tertiären Mannich-Basen. Diese Basen setzten sich jedoch mit Formamino-malonester nicht im Sinne einer Kondensation um, sondern tauschten ihre Dialkylaminomethyl-Gruppe gegen das aktive H-Atom des Esters aus. Diese merkwürdige, bisher nur bei der Tryptophan-Synthese aus Indol und Piperidinomethyl-formamino-malonester beobachtete Austauschreaktion trat auch zwischen Diacyl-dioxindolen und Piperidinomethyl-formamino-malonester ein. Versuche, Oxindolyl-alanin aus *o*-Nitro-phenylessigester, *o*-Nitro-phenylmalonester und *o*-Nitro-mandelsäureester durch Mannich-Reaktion zu synthetisieren, mißlingen.

Die synthetische Darstellung des Oxindolyl-alanins (α -Oxy-tryptophans), das bis vor kurzem allgemein als Primärprodukt der biologischen Oxydation des

⁸⁾ H. N. Stokes, Amer. chem. Journ. 18, 780 [1896].