

*1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)* (XIV): 5 g XIII werden in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gelöst. Unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad läßt man nun eine Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser zutropfen, wobei man anfangs das Zutropfen jeweils unterbricht und abwartet, bis Entfärbung eingetreten ist. Nach 1 Stde. ist so der größte Teil der Permanganatlösung zugegeben. Der Rest wird schnell hinzugesetzt und die Mischung über Nacht in den Kühlschrank gestellt.

Man filtriert dann das Mangandioxyd-hydrat ab, reduziert überschüssiges Permanganat durch kurzes Erwärmen mit Alkohol, filtriert nochmals und engt die farblose Lösung i. Vak. auf 50 ccm ein. Bei vorsichtigem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fällt die Carbonsäure kristallisiert aus. Ausb. 2.3 g (62 % d. Th.), Schmp. 173–174° (Zers.) (aus Wasser), Lit.<sup>4)</sup>: Schmp. 177° (Zers.).

Eine Probe der Säure wurde mit Diazomethan in den Methylester übergeführt. Schmp. 101.5–102.5° (Ligroin), Lit.<sup>4)</sup>: Schmp. 101–105.5°.

XIV und der Methylester wurden nach der Lit.-Vorschrift<sup>4)</sup> hergestellt. Beide erwiesen sich im Schmp. und im IR-Spektrum als völlig identisch mit den oben beschriebenen Produkten. Auf Grund dieser Befunde ist die Identität des oxydativen Abbauproduktes mit XIV gesichert.

## MARGOT BECKE-GOEHRING und GÜNTER KOCH

### Zur Kenntnis der Phosphornitrilchloride

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. Januar 1959)

Ölige Phosphornitrilchloride sind kettenförmig gebaut. Sie besitzen im Durchschnitt etwa  $10 \text{ -- } \overset{\text{Cl}_2}{\text{N}} = \overset{\text{Cl}_2}{\text{P}} \text{ --}$  -Gruppen als Mittelgruppen und  $\text{--} \overset{\text{Cl}_2}{\text{N}} = \overset{\text{Cl}_2}{\text{P}} \text{ -- Cl}$  bzw.  $\text{--} \overset{\text{Cl}_2}{\text{P}} = \text{NH}$  als Endgruppen. Mit wenig Wasser gehen diese Polymeren in eine kautschukartige Substanz mit etwa 90  $\text{NPCl}_2$ -Gruppen über. Hydrolyse liefert Polymetaphosphimsäuren, Alkoholyse die entsprechenden Ester. Durch Umsetzen mit tert.-Butylat kann ebenfalls Polymetaphosphimsäure von je nach dem Ausgangsmaterial verschiedenem Polymerisationsgrad erhalten werden.

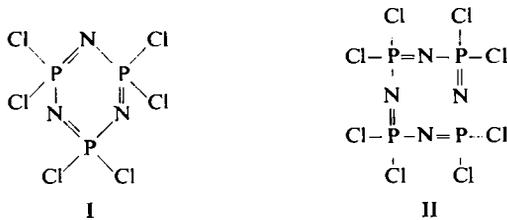
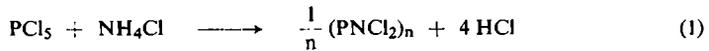
Von den Phosphornitrilchloriden,  $(\text{NPCl}_2)_n$ , sind bisher ein tri- und ein tetrameres sowie ein hochpolymeres, kautschukartiges bezüglich ihrer Struktur und ihrer chemischen Eigenschaften gut bekannt. Trimeres Phosphornitrilchlorid (I) stellt einen ebenen Sechsring dar<sup>1)</sup>. Tetraphosphornitrilchlorid bildet in festem Zustand ein

<sup>1)</sup> L. O. BROCKWAY und W. M. BRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1551 [1943]; A. M. DE FICQUELMONT, M. MAGAT und L. OCHS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **208**, 1900 [1939]; J. V. IRIBARNE und D. G. DE KOWALEWSKI, J. chem. Physics **20**, 346 [1952]; L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3403 [1954].

8-gliedriges Ringsystem<sup>2)</sup>. Beide Moleküle sind quasiaromatisch. Neben diesen Substanzen kennt man ein Penta-, ein Hexa- und ein Hepta-Phosphornitrilchlorid. Für diese Oligomeren hat H. J. KRAUSE<sup>3)</sup> einen Aufbau in Form gewellter Ringsysteme wahrscheinlich gemacht.

Bei den Verfahren zur Herstellung der Phosphornitrilchloride<sup>4-6)</sup> treten nun außer den genannten Polymeren oligomere Phosphornitrilchloride öligler Konsistenz mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{n}$  von etwa 10–15 auf. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, zur Kenntnis der Struktur und der chemischen Reaktionen dieser Oligomeren beizutragen.

Wir stellten die Oligomeren her, indem wir Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid nach der Gleichung (I) umsetzten:



Die Umsetzung konnte sowohl im Autoklaven wie auch in Tetrachloräthanlösungen vorgenommen werden. Das Reaktionsprodukt, das von tri- und tetramerem Phosphornitrilchlorid durch Extraktion mit Petroläther weitgehend befreit wird, kann durch Hochvakuumdestillation in niedere und höhere Homologe getrennt werden. Es gelingt so, ölige Phosphornitrilchloride herzustellen, die frei von dem Tri- bis Heptameren sind und einen mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{n} = 10$  bis 15 besitzen.

Einen ersten Hinweis auf die Struktur der Oligomeren ergab die Messung der magnetischen Kernresonanz, die von J. R. VAN WAZER und E. FLUCK<sup>7)</sup> an einem Öl durchgeführt wurde, dessen mittlerer Polymerisationsgrad von uns kryoskopisch zu  $\bar{n} = 11.7$  bestimmt worden war. Das Spektrum (Abbild. 1) zeigte zwei Resonanz-Maxima, deren chemische Verschiebung gegenüber 85-proz. Orthophosphorsäure  $+7.7 \cdot 10^{-6}$  (Linie A) bzw.  $+16.8 \cdot 10^{-6}$  (Linie B) beträgt. Daraus ergibt sich, daß zwei Arten von Phosphoratomen im Molekül vorhanden sind, und daß demnach die Verbindung nicht ringförmig gebaut sein kann. Da die Verschiebung beider Resonanzlinien klein und überdies positiv ist, müssen alle Phosphoratome vierbindig sein; denn bei dem Vor-

<sup>2)</sup> J. A. A. KETELAAR und T. A. DE VRIES, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **58**, 1081 [1939]; F. M. JAEGER, und J. BEINTEMA, *Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* **35**, 756 [1932]; L. W. DAASCH, l. c.<sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 1004 [1955].

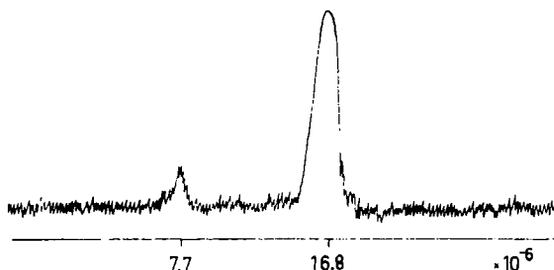
<sup>4)</sup> H. N. STOKES, *Amer. chem. J.* **19**, 782 [1897].

<sup>5)</sup> R. SCHENCK und G. RÖMER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1343 [1924].

<sup>6)</sup> R. STEINMAN, F. B. SCHIRMER und L. F. AUDRIETH, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2377 [1942].

<sup>7)</sup> Unveröff. Privatmitteilung.

handensein von dreibindigem Phosphor ist in diesem Fall eine Verschiebung nach negativen Werten zu erwarten<sup>8)</sup>.

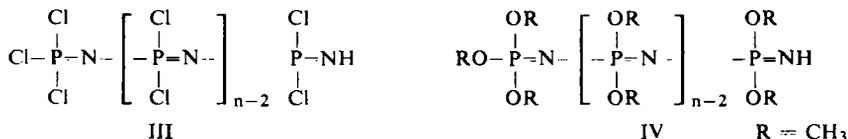


Abbild. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von öligem Phosphornitrilchlorid

Die Messungen sprechen nach unserer Meinung für ein kettenförmig gebautes Polymerisat, dessen Kettenenden durch H- bzw. Cl-Atome abgesättigt sind. Das schwächere Resonanzmaximum A ist dabei dem in Formel III linksstehenden P-Atom zuzuschreiben, während das starke Maximum B den übrigen P-Atomen zukommen sollte. Aus dem Intensitätsverhältnis  $I_A : I_B = 1 : (n - 1)$  läßt sich ein mittlerer Polymerisationsgrad von  $\bar{n} = 11$  errechnen. Dies steht mit dem kryoskopisch bestimmten Wert von  $\bar{n} = 11.7$  in gutem Einklang.

Chlor läßt sich in  $(NPCl_2)_n$  durch andere Gruppen substituieren<sup>9)</sup>. Bei diesen Reaktionen erweisen sich die öligen Oligomeren als wesentlich reaktionsfähiger als die niederen Homologen. Beispielsweise reagieren die öligen Oligomeren leicht mit Wasser, und man muß daher bei ihrer Darstellung und Handhabung stets auf völligen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit achten. Dies wird natürlich damit zusammenhängen, daß es sich bei den höheren Oligomeren um offenkettige Substanzen nichtaromatischen Charakters handelt.

Wir untersuchten zunächst die Alkohololyse der öligen Phosphornitrilchloride. Durch Umsetzen des Öls mit einer Lösung von Natriummethylat in absol. Methanol erhielten wir den dem Chlorid entsprechenden Methylester als eine zähe, fast farblose Flüssigkeit. Bei vorsichtigem Arbeiten besitzt der Ester den gleichen mittleren Polymerisationsgrad wie das ölige Phosphornitrilchlorid, von dem ausgegangen wurde. Die Analyse der Verbindung steht im Einklang mit der offenkettigen Struktur IV.

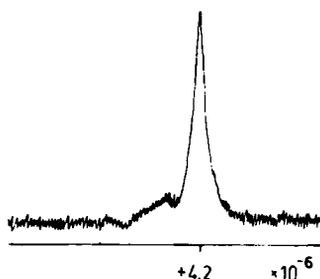


Mit diesem Strukturvorschlag steht auch die Messung der magnetischen Kernresonanz im Einklang. Das Kernresonanzspektrum<sup>7)</sup> zeigt ein starkes Maximum bei  $+4.2 \cdot 10^{-6}$ ,

<sup>8)</sup> J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5715 [1956].

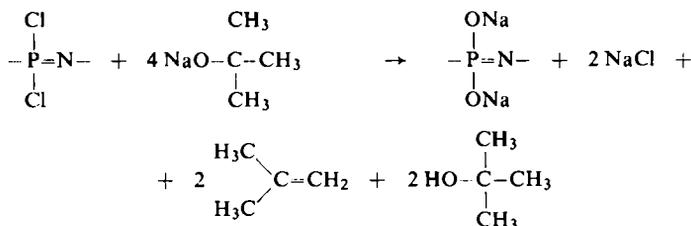
<sup>9)</sup> Übersicht s. L. F. AUDRIETH, R. STEINMAN und A. D. F. TOY, Chem. Reviews **32**, 109 [1943].

dem ein schwaches Maximum vorgelagert ist, das vielleicht wieder der in Formel IV links stehenden Endgruppe zuzuschreiben ist.



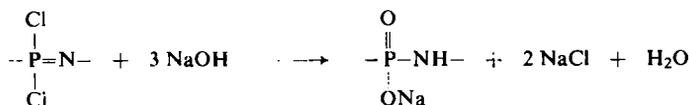
Abbild. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von Polyphosphornitrielsäure-methylester (IV)

Nimmt man die Veresterungsreaktion mit Alkali-tert.-butylat anstelle von Alkali-methylat vor, so erfolgt eine andersartige Reaktion. Der auch hier primär vermutlich entstehende Ester zerfällt selbst unter milden Bedingungen sofort in Isobutylen und das Natriumsalz einer Metaphosphimsäure.



Aus dem entstandenen Salzgemisch kann man freie Metaphosphimsäure herstellen, indem man es in Wasser löst und in der Kälte mit konz. Salzsäure und Methanol versetzt. Polymetaphosphimsäure fällt als farbloses röntgenamorphes Pulver aus. Der Analyse nach handelt es sich bei dieser Substanz um ein Monohydrat, d. h., die Verbindung enthält 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{NPO}_2\text{H}_2$ -Gruppe.

Die gleiche, in Wasser gut lösliche Säure erhält man auch durch Hydrolyse des öligen Phosphornitrilchlorids mit wäßrigem Alkali:

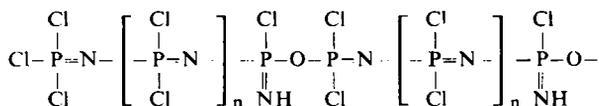


Auch die durch Hydrolysereaktionen erhaltene oligomere Säure kann durch mehrfaches Umfällen aus Wasser mittels  $\text{HCl}$  und Methanol gereinigt werden.

Bei der Hydrolyse durch wäßrige Säure entsteht dagegen aus dem öligen Phosphornitrilchlorid neben wasserlöslichen Produkten auch eine schwerlösliche Substanz, die ebenfalls saure Eigenschaften besitzt und nach dem Trocknen die Zusammensetzung eines Metaphosphimsäure-hydrates aufweist. Bei dieser Substanz handelt es sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, um eine über Sauerstoffbrücken höher kondensierte Polymetaphosphimsäure.

Die lösliche Polymetaphosphimsäure bildet mit vielen Metallen in mineral-sauren Lösungen schwerlösliche farblose Niederschläge, so z. B. mit  $\text{Ag}^\ominus$ ,  $\text{Cu}^{2\ominus}$ ,  $\text{Mg}^{2\ominus}$ ,  $\text{Ca}^{2\ominus}$ ,  $\text{Ba}^{2\ominus}$ ,  $\text{Zn}^{2\ominus}$ ,  $\text{Al}^{3\ominus}$ ,  $\text{Fe}^{3\ominus}$ . Wir haben nur die Silbersalze näher untersucht und festgestellt, daß der Gehalt des Niederschlages an Ag stark  $p_{\text{H}}$ -abhängig ist. Fällt man das Silbersalz aus einer mit Natronlauge auf ein  $p_{\text{H}}$  von etwa 9–10 gebrachten Lösung der Polymetaphosphimsäure durch Zugabe von Silbernitrat aus, so entspricht seine Zusammensetzung nach dem Trocknen ungefähr der eines primären Salzes, d. h. nur etwa die Hälfte der vorhandenen Protonen der Säure ist durch  $\text{Ag}^\ominus$  ersetzt:  $\text{P}_n\text{N}_n\text{O}_{2n+1}\text{Ag}_n\text{H}_{n+2}$ . Gibt man einen genügenden Überschuß an  $\text{AgNO}_3$  zu und versetzt unter Rühren mit weiterer Natronlauge, so nimmt der ursprünglich farblose Niederschlag eine zunehmend stärker werdende Gelbfärbung an. Setzt man die Zugabe von  $\text{NaOH}$  so lange fort, bis ein bleibender Niederschlag von schwarzem Silberoxyd auftritt, und entfernt diesen anschließend durch tropfenweise Zugabe von verd. Essigsäure sofort wieder, so bleibt der nunmehr tiefgelbe Niederschlag, der sich beim Trocknen schwarz färbt, rein zurück und entspricht einem Salz der Zusammensetzung  $\text{P}_n\text{N}_n\text{O}_{2n+1}\text{Ag}_{2n}\text{H}_2$ .

Die bemerkenswerteste Reaktion der öligen Phosphornitrilchloride beobachteten wir aber, als wir diese Verbindungen mit sehr wenig Wasser reagieren ließen. Das Wasser konnte, an eine Trägersubstanz wie z. B. Aktivkohle oder Kieselgel adsorbiert, zugegeben werden oder auch in Form einer Lösung in organischen Lösungsmitteln. Schon in der Kälte reagieren die öligen Phosphornitrilchloride mit solchen kleinen Mengen von Wasser unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  und Ausbildung einer Sauerstoffbrücke etwa nach folgendem Schema:



Das nach der summarischen Gleichung:



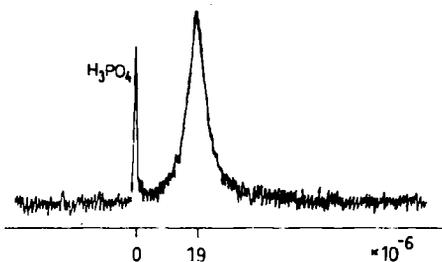
erhaltene Produkt stellt eine kautschukartige Substanz dar, die in mancher Hinsicht dem Phosphornitrilchlorid-Kautschuk gleicht, der nach älteren Verfahren<sup>10)</sup> bei höherer Temperatur aus den niederen Homologen hergestellt werden kann und einen Polymerisationsgrad von 320–700<sup>11)</sup> besitzt. Im Gegensatz zu diesem Produkt ist aber die aus dem öligen Phosphornitrilchlorid mit kleinen Mengen Wasser zu erhaltende Substanz noch in organischen Lösungsmitteln löslich; dadurch wird diese kautschukartige Substanz den chemischen Umsetzungen viel zugänglicher als das bei hohen Temperaturen erhaltene Produkt. So läßt sich die Substanz beispielsweise völlig analog dem öligen Phosphornitrilchlorid mit Natriummethylat in Methanol verestern. Es entsteht ein Methylester, der ein zähes Öl darstellt und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes bei diesem Ester ergab einen Kondensationsgrad, der zwischen 85 und 100 lag. Da anzunehmen ist, daß bei der Veresterung der Polymerisationsgrad nicht geändert wird,

<sup>10)</sup> I. c. 4); ferner F. PATAT und F. KOLLINSKY, Makromolekulare Chem. 6, 292 [1951].

<sup>11)</sup> H. SPECKER, Z. anorg. allg. Chem. 263, 133 [1950].

dürfte man auch für den Phosphornitrilchlorid-Kautschuk, der bei tiefen Temperaturen entsteht, einen Polymerisationsgrad  $\bar{n}$  von etwa 90 annehmen.

Abbild. 3 zeigt das kernmagnetische Resonanzspektrum von Phosphornitrilchlorid-Kautschuk ( $\bar{n} = 90$ ). Die chemische Verschiebung beträgt  $+19 \cdot 10^{-6}$  (bei trimerem Phosphornitrilchlorid  $-19.1 \cdot 10^{-6}$ , bei tetramerem Phosphornitrilchlorid  $+6.8 \cdot 10^{-6}$ ). Der Natur der kautschukartigen Substanz entsprechend erhält man ein breites Resonanzband.



Abbild. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von Phosphornitrilchlorid-Kautschuk<sup>7)</sup>

Die Umsetzung dieses Phosphornitrilchlorid-Kautschuks mit Natrium-tert.-butylat liefert das Natriumsalz der dem Kautschuk entsprechenden Metaphosphimsäure, aus der man die freie Säure in Form ihres Hydrats leicht gewinnen kann. Die Säure, die farblos und röntgenamorph ist, ist in verd. Salzsäure schwer, in Wasser etwas besser löslich. Diese Säure ist offenbar identisch mit der schwerlöslichen Metaphosphimsäure, die bei der sauren Hydrolyse des öligen Phosphornitrilchlorids erhalten werden kann.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Öliges Phosphornitrilchlorid:**  $PCl_5$  und  $NH_4Cl$  werden im Autoklaven mit Glaseinsatz in Mengenverhältnissen, entsprechend Gl. (1), bei etwa  $170^\circ$  umgesetzt. Die Umsetzung dauert etwa 2–3 Tage, wenn man das  $HCl$  gelegentlich abläßt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Petroläther ( $60-70^\circ$ ) heiß extrahiert. Der Extraktionsrückstand besteht aus einem gelben Öl und gelegentlich etwas nicht umgesetztem  $NH_4Cl$ . Man entfernt das letztere durch Absaugen über eine Glasfritte in einer vor Feuchtigkeitzutritt geschützten Apparatur. Das Öl wird dann i. Hochvak. rasch destilliert. Die Badtemperatur wird dabei nach und nach bis auf  $360^\circ$  gesteigert. Es geht ein hellgelbes Öl —  $(NPCl_2)_n$ ,  $\bar{n} = 5-7$  — über, das gelegentlich einige Kristalle von trimerem und von tetramerem Phosphornitrilchlorid enthält. Im Kolben bleibt ein dunkelbraun gefärbtes Öl zurück. Dieses läßt sich bei einer Badtemperatur von etwa  $400^\circ$  ebenfalls i. Hochvak. destillieren. Da im Verlauf der Destillation aus den Oligomeren durch teilweises Cracken tri- und tetrameres Phosphornitrilchlorid gebildet werden, muß man das Öl anschließend noch mehrmals mit siedendem Petroläther extrahieren. Das Öl wird dann mit trockenem Benzol aufgenommen, mit absolut trockener und alkalifreier Aktivkohle versetzt und etwa  $1/2$  Stde. zum Sieden erhitzt. Anschließend wird filtriert und das Benzol bei vermindertem Druck unter Feuchtigkeitsschluß abdestilliert. Man befreit das Öl i. Hochvak. bei  $100^\circ$  von den letzten Resten Lösungsmittel. Zur weiteren Reinigung kann man das Öl aus benzolischer Lösung durch Zugabe von Petroläther mehrfach fraktioniert umfällen und anschließend auf die beschriebene Weise vom Lösungsmittel befreien. Die Ausbeuten sind wechselnd; die Ausbeute an gereinigtem Oligomerem mit einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{n} = 10-15$  beträgt etwa 40% d. Th.

Dem Öl kommt nicht exakt die Formel  $(\text{NPCl}_2)_n$  zu, sondern die Formel  $\text{P}_n\text{N}_n\text{Cl}_{2n+1}\text{H}$ . Analyse eines Öls, dessen Molekulargewicht kryoskopisch zu 1715 bestimmt worden war:

P 26.9 N 12.0 Cl 61.3

Man kann das Rohöl auch nach dem Verfahren, bei dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PCl}_5$  in einem Lösungsmittel umgesetzt werden<sup>5)</sup>, herstellen. Die Trennung und Reinigung der Oligomeren erfolgt wie oben beschrieben. Ausb. etwa 25% d. Th.

*Kautschukartiges Phosphornitrilchlorid mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{n} \approx 90$* : 50 g öliges Phosphornitrilchlorid ( $\bar{n} = 14.8$ ) werden in 200ccm Benzol gelöst, mit 5g pulverisiertem Kieselgel, das 17.8% Wasser enthält, versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es entwickelt sich  $\text{HCl}$ , und es scheidet sich eine gallertartige Masse ab. Man gießt vom Rückstand ab und destilliert das Benzol i. Vak. ab. Die zurückbleibende Masse wird mehrere Stdn. i. Hochvak. auf  $100^\circ$  erhitzt. Die während der Reaktion ausgeschiedene Masse trennt man vom Kieselgel, indem man mit heißem Chloroform extrahiert und anschließend das Chloroform abdestilliert. Zur Reinigung kann man die vereinigten Rückstände in Benzol lösen und durch Zusatz von Petroläther wieder fällen. Ausb. 47g (97% d. Th.).

Analyse: P 26.7, 26.9 N 11.9, 12.2 Cl 59.3, 60.0

Anstelle des Kieselgels kann man als Trägermaterial für Wasser auch z. B. Aluminiumoxyd oder Aktivkohle verwenden. Man kann das Wasser, das die Bildung des Kautschuks herbeiführt, auch in Form einer Lösung in Dioxan zugeben. Die Ausbeute beträgt in allen Fällen etwa 95% d. Th. In 100ccm Chloroform lösen sich 4.8g der Substanz, in 100ccm Benzol 1.3g und in 100ccm Dimethylformamid 18g bei Zimmertemperatur. Die Lösegeschwindigkeit ist gering.

*Polyphosphornitrilsäure-methylester*: Man läßt eine Benzol-Lösung von 10g öligem Phosphornitrilchlorid ( $\bar{n} = 10$ ) unter Rühren einer Lösung von 4g Na in 100ccm absol. Methanol zutropfen. Eine exotherme Reaktion tritt auf. Zur Vervollständigung der Umsetzung erhitzt man einige Zeit zum Sieden. Das kalte Reaktionsprodukt wird durch vorsichtigen Zusatz von Acetanhydrid neutralisiert. Anschließend trennt man vom Bodenkörper ( $\text{NaCl}$ ) ab und verdampft das Methanol i. Vak. bei etwa  $50^\circ$ . Man nimmt den Rückstand mit Benzol auf, trennt von dem geringen Salzurückstand und fällt durch Zusatz von Petroläther den Ester in Form eines zähen gelblichen Öls aus. Man wäscht mit Petroläther aus und befreit i. Hochvak. bei  $50-60^\circ$  vom anhaftenden Lösungsmittel. Ausb. 8g (87% d. Th.).

Analyse: P 27.8 N 12.5 C 22.0 H 5.8  $\text{OCH}_3$  52.4 Mol.-Gew. 1097

Bei der Analyse des Methylesters ist auffällig, daß die Methoxylwerte stets um einige Prozent zu tief liegen, offenbar weil im Verlauf der Bildungsreaktion des Esters stets zu einem geringen Prozentsatz Methylwanderung von Sauerstoff nach Stickstoff erfolgt. Wir konnten dieses dadurch beweisen, daß sich nach der totalen Verseifung des Esters Methylamin nachweisen ließ. Nach den analytischen Daten konnten unter unseren Versuchsbedingungen etwa 10% der vorhandenen Methylgruppen zum Stickstoff gewandert sein. Als Wanderungsmechanismus ist sicherlich eine kationoide Umlagerung der Methylgruppen anzunehmen.

Zur Herstellung eines Methylesters von höherem Molekulargewicht werden 4.5g Phosphornitrilchlorid-Kautschuk in 200ccm heißem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 2g Na in 20ccm absol. Methanol versetzt. Die weitere Behandlung geschieht wie oben beschrieben. Ausb. 3.5g (85% d. Th.) eines gelblichen, zähen Öls.

Analyse: P 28.8 N 12.9 C 21.4 H 5.3  $\text{OCH}_3$  53.6 Mol.-Gew. 9900  $\pm$  800

*Umsetzung von polymerem Phosphornitrilchlorid mit Natrium-tert.-butylat*: Einer Suspension von Natrium-tert.-butylat in Xylol (9g Na, 120g absol. tert.-Butanol, 200ccm Xylol), verdünnt

mit 100ccm Benzol, läßt man unter Erhitzen zum Sieden eine Lösung von 11.3g öligem *Phosphornitрилchlorid* ( $\bar{n} = 14.8$ ) in 30ccm Benzol zutropfen. Es entwickelt sich *Isobutylene*, das in einer gekühlten Falle ausgefrozen werden kann. Nach einige Stunden währendem Sieden trennt man Lösung und festen Rückstand. Der Rückstand wird mehrmals mit Methanol gewaschen; dann wird mit 50-proz. Methanol das NaCl herausgelöst. Der jetzt noch vorhandene Rückstand wird in Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure stark angesäuert und die farblose, feste *Polymetaphosphimsäure* als *Monohydrat* durch Zugabe von Methanol gefällt. Diese letztere Operation wird zur Reinigung der Säure mehrmals wiederholt. Man trocknet nach Waschen mit Alkohol und Äther i. Hochvak. über  $P_4O_{10}$  und KOH. Ausb. 3.1g (33% d. Th.).

Analyse: P 32.4 N 14.4

Setzt man 6.3g *Phosphornitрилchlorid-Kautschuk*, gelöst in 200ccm eines Benzol/Xylol-Gemisches (1:1), in gleicher Weise mit *Natrium-tert.-butylat* (5g Na, 60g tert.-Butanol, 150ccm Xylol) um, so fällt *Polymetaphosphimsäure* neben NaCl aus dem Reaktionsgemisch aus. Der Niederschlag wird mit methanolhaltiger Salzsäure ausgewaschen, bis er frei von  $Na^{\oplus}$  ist. Dann wird mehrfach mit Methanol und schließlich Äther gewaschen und wie oben getrocknet. Ausb. 1.4g (27% d. Th.).

Das so erhaltene farblose, feste *Polymetaphosphimsäure-hydrat* ist im Gegensatz zu dem oben beschriebenen schwer löslich in Wasser.

Analyse: P 32.4 N 14.3

*Hydrolyse von öligem Phosphornitрилchlorid*: Man trägt 20g öliges *Phosphornitрилchlorid* ( $\bar{n} = 14.8$ ) unter Rühren in 540ccm heiße 1n NaOH ein und erhitzt bis zur fast vollständigen Lösung. Dann wird rasch von den Rückständen abfiltriert, mit Eis gekühlt und mit konz. Salzsäure und Methanol versetzt. Es fällt wasserlösliches *Polymetaphosphimsäure-monohydrat* aus, das durch mehrmaliges Umfällen in der oben beschriebenen Weise gereinigt wird. Ausb. 23% d. Th.

Analyse: P 32.2 N 14.4

## RUDOLF GREWE und HANS-WERNER HERBERG

### Verbindungen der Hexahydro-adrenalin-Reihe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 24. Januar 1959)

Die Hydrierung des Adrenalins mit Raney-Nickel liefert keine brauchbaren Ergebnisse. Das Hexahydro-adrenalin (Xb) wird deshalb synthetisch aus Tetrahydro-benzaldehyd in 5 Stufen in guter Ausbeute dargestellt. Es wird gezeigt, daß das synthetische Produkt eine sterisch weitgehend einheitliche Verbindung ist und die 3(*trans*),4(*cis*)-Konfiguration besitzt.

Vom Adrenalin (Ib) oder seinem Des-*N*-Methylderivat, dem Arterenol (Ia), sind bis heute keine Hexahydroverbindungen bekannt, im Gegensatz zu verschiedenen anderen Phenyl-alkanolaminen<sup>1)</sup>. Alle unsere Versuche, das Adrenalin in Gegenwart

<sup>1)</sup> A. SKITA, F. KEIL und H. MEINER, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 974, 983 [1933]; W. WINDUS und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2543 [1930]; H. ADKINS und H. R. BILLICA, ebenda **70**, 3121 [1948].