

**271. Wilhelm Strecker und Heinrich Heuser:
Über das Verhalten der Ester der Metaphosphorsäure und der phosphorigen Säure gegen Hydrazin, Hydroxylamin und ihre Derivate.**

(Eingegangen am 30. Juni 1924.)

Wie Langheld¹⁾ gezeigt hat, vermag der Äthylester der Metaphosphorsäure Wasser, Alkohole und Amine unter Bildung von Derivaten der Orthophosphorsäure anzulagern. Beim Ammoniak und den Aminen verläuft die Anlagerung je nach dem Grad der Substitution verschieden. Ammoniak und primäre Amine reagieren mit zwei Mol. des Esters und liefern Derivate der Imido-pyrophosphorsäure, sekundäre Amine geben Abkömmlinge der Amido-orthophosphorsäure, während mit tertiären Aminen innere Salze gebildet werden.

Wie Hydrazin und Hydroxylamin sich gegen den Ester verhalten würden, erschien fraglich. Für die Reaktion mit Hydrazin gab es verschiedene Möglichkeiten. Zunächst konnte die Estergruppe unter Abspaltung von Alkohol durch den Hydrazinrest ersetzt werden, was zur Bildung eines Hydrazids der Metaphosphorsäure geführt hätte, andererseits war es denkbar, daß das Hydrazinhydrat den Ester verseifte, und schließlich konnte das Hydrazin analog reagieren wie Ammoniak oder ein primäres Amin und ähnliche Verbindungen geben, wie sie Langheld bei seinen Versuchen erhalten hatte. Unsere Versuche zeigten, daß die Bildung eines Hydrazids überhaupt nicht eintritt. Eine Verseifung erfolgt, wenn man den Ester mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat unter Rückfluß erhitzt. Läßt man aber molekulare Mengen des Metaphosphorsäure-äthylesters, gelöst in Chloroform, und Hydrazinhydrat aufeinander einwirken, so erhält man ein sirupöses Produkt, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist, das sich aber so weit reinigen läßt, daß es analysiert werden kann. Stickstoff-Bestimmungen nach Dumas und Abspaltung des Hydrazinrestes mit Säure deuten übereinstimmend auf das Vorhandensein eines Hydrazinrestes, Phosphorsäure-Bestimmungen sprachen für ein Atom Phosphor im Mol., und aus den Verbrennungen ergab sich die Anwesenheit eines Äthylrestes, so daß das Produkt als Orthophosphorsäure-monoäthylester-hydrazid, $P(:O)(OH)(OC_2H_5)(NH.NH_2)$, angesehen werden mußte. Wurde an Stelle des Hydrazinhydrats das wasserfreie Hydrazin in Reaktion gestellt, so änderte sich an dem Verlauf der Reaktion und dem entstehenden Produkt nichts. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so verläuft die Reaktion in beiden Fällen bedeutend energischer, führt aber zu dem gleichen Endresultat.

Die sirupöse Beschaffenheit des Hydrazides deutete darauf hin, daß es ein polymolekares Produkt sei. Ebullioskopische Bestimmungen in absol. Alkohol ergaben Werte, die das doppelte oder ein noch höheres Molekulargewicht anzeigten. Mit abnehmender Konzentration fielen die gefundenen Werte und näherten sich schließlich bei stärkster Verdünnung dem doppelten Molekulargewicht.

Um vielleicht zu krystallisierenden Derivaten zu kommen, versuchte man das Hydrazid zu acetylieren oder zu benzoilieren, wobei aber selbst unter den mildesten Bedingungen nach Einhorn-Hollandt stets das Hydrazin abgespalten wurde. Selbst durch Schütteln mit Benzaldehyd erfolgte Abspaltung des Hydrazins als Benzalazin, ein Beweis dafür, daß der Hydrazinrest nur sehr locker gebunden ist.

¹⁾ B. 43, 1857 [1910], 44, 2076 [1911].

Waren so alle Versuche, durch Substitution des Hydrazides zu krystallisierten Verbindungen zu kommen, ohne Erfolg geblieben, so kam man sofort zu festen Produkten, als man Substitutionsprodukte des Hydrazins auf den Metaphosphorsäureester einwirken ließ. Brachte man in Chloroformlösung Phenyl-hydrazin mit Metaphosphorsäureester zusammen, so erfolgte unter leichter Erwärmung die Addition, und bei kurzem Erwärmen am Rückflußkühler vollendete sich die Reaktion, die ein fein krystallinisches Produkt lieferte, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 192^o schmolz und sich als das erwartete Orthophosphorsäure-äthylester-phenylhydrazid erwies, dem die Formel $P(:O)(OH)(OC_2H_5)(NH.NH.C_6H_5)$ zukommt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen, der Spaltbarkeit und dem übrigen Verhalten ähnelt es dem einfachen Hydrazid; es unterscheidet sich von ihm durch seine Krystallisationsfähigkeit und in der Molekulargröße. Denn die Bestimmungen des Molekulargewichtes gaben Werte, die auf eine einfache Formel deuten.

Enthält der Phenylrest des Phenylhydrazins eine Methylgruppe, so bleibt das ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion und den Charakter des Additionsproduktes. *p*-Tolyl-hydrazin liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen ein Orthophosphorsäure-äthylester-*p*-tolylhydrazid vom Schmp. 195^o, das der Formel $P(:O)(OH)(OC_2H_5)(NH.NH.C_6H_4.CH_3)$ entspricht.

Größere Unterschiede ergaben sich, als man ein Phenylhydrazin-Derivat anwendete, das an Stelle der indifferenten Methylgruppe einen Substituenten saurer Natur enthielt. So konnte die Addition des *p*-Bromphenyl-hydrazins an den Metaphosphorsäureester in Chloroformlösung erst durch längeres Kochen am Rückflußkühler erreicht werden und führte zu dem Orthophosphorsäure-äthylester-*p*-bromphenylhydrazid, $P(:O)(OH)(OC_2H_5)(NH.NH.C_6H_4.Br)$, das bei 187^o schmolz. *p*-Nitrophenyl-hydrazin lagerte sich selbst nach langem Kochen unter Rückfluß nicht an den Ester an, was zum Teil durch die stark saure Natur der Nitrogruppe bedingt ist, teilweise wohl aber auch darauf zurückzuführen ist, daß es keine Lösungsmittel gibt, in dem sich beide Komponenten in größeren Mengen lösen lassen.

Ähnlich wie das Hydrazin verhält sich auch das Hydroxylamin gegen den Metaphosphorsäure-ester. Ließ man molekulare Mengen an freiem Hydroxylamin auf den in Chloroform gelösten Ester einwirken, so entstand in völliger Übereinstimmung mit der beim Hydrazin beobachteten Reaktion ein sirupöses Additionsprodukt, für das sich aus den Analysen die Zusammensetzung $P(:O)(OH)(OC_2H_5)(NH.OH)$ ergab. Das Hydroxylamin muß für diese Reaktion möglichst rein und hochprozentig sein. Ein Präparat, das nach der Vorschrift von Uhlenhuth²⁾ durch Destillation aus dem tertiären Hydroxylaminphosphat erhalten worden war und das nach neueren Untersuchungen nur bis zu 75% freies Hydroxylamin enthält, mußte durch Lösen in absol. Alkohol und Ausfrieren gereinigt werden. Zweckmäßiger verwendete man daher ein Präparat, das nach Lecher und Hofmann³⁾ durch Umsetzung von trockenem in Äthylalkohol suspendiertem Hydroxylaminchlorid mit Natriumäthylat und Ausfrieren gewonnen wurde. Substitutionsprodukte des Hydroxylamins, wie Phenyl-hydroxylamin, werden an den Metaphosphorsäure-ester nicht addiert, da die Anlagerung augenscheinlich an das Vorhandensein der Aminogruppe gebunden ist.

²⁾ A. 311, 117. ³⁾ B. 55, 912 [1922].

Der Grund für die beobachteten Reaktionen liegt wohl darin, daß sich die Neigung der energiereicheren Metaphosphorsäure, in die energieärmere Orthosäure überzugehen, auch bei ihren Derivaten wiederfindet, so daß auch der Metaphosphorsäure-ester das Bestreben zeigt, unter Energieabgabe, die sich in positiven calorimetrischen Effekten äußert, Abkömmlinge der Orthophosphorsäure zu bilden. Daß die Reaktion mit den einfachen Basen sich am leichtesten vollzieht, erklärt sich wohl aus der Verschiedenheit des elektrochemischen Charakters. Die Addition an den saueren Metaphosphorsäure-Rest erfolgt am leichtesten bei Verbindungen mit elektropositivem Charakter. Bei Abschwächung desselben durch mehr oder weniger negative Substituenten verläuft sie immer schwieriger, um schließlich ganz aufzuhören.

Aus der Beobachtung solcher Additionserscheinungen ergab sich die weitere Frage, wie sich Ester der phosphorigen Säure gegen Ammoniak und Hydrazin verhalten würden, da in diesen der Phosphor im Gegensatz zur freien Säure und den Salzen zweifellos in der dreiwertigen Form auftritt, so daß Additionsreaktionen unter Bindung der beiden letzten Valenzen recht gut möglich schienen, zumal da es schon früher gelungen war, Schwefel und Selen an Phosphorigsäureester anzulagern⁴⁾. Wider Erwarten verliefen die Versuche jedoch gänzlich anders, und es trat in allen Fällen eine glatte Verseifung des Phosphorigsäureesters ein, so daß man höchstens primäre Additionsprodukte annehmen kann, die sofort zerfallen und als Bruchstücke die erhaltenen Endprodukte liefern.

Zunächst wurden die Triphenyl- und Tritolyester der phosphorigen Säure untersucht, die nach der Vorschrift von Noack⁵⁾ leicht erhältlich sind. Ammoniak reagierte mit beiden Estern nicht. Eine Anlagerung tritt also nicht ein, und für die Verseifung ist Anwendung höherer Temperatur erforderlich. Analog verhielt sich Hydrazinhydrat. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine Reaktion, erwärmt man aber, so kommt eine Reaktion in Gang, die unter starker Wärmeabgabe zu Ende geht. Die Flüssigkeit teilt sich wieder in zwei Schichten, von denen bei langsamer Abkühlung die untere bei etwa 100°, die obere erst bei etwa 65° erstarrt. Das bei 65° erstarrende Produkt erwies sich nach der Umkrystallisation aus Benzol durch Schmelzpunkt- und Stickstoff-Bestimmung als Hydrazinphenolat vom Schmp. 63–64°. Das andere Produkt enthielt den gesamten Phosphor, verpuffte an der Flamme unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und enthielt keinen Kohlenstoff. In Wasser war es sehr leicht löslich, so daß es zu seiner Reinigung aus der wäßrigen Lösung mit Alkohol gefällt wurde. Es bildet dann feine, kleine Prismen, die bei 105° schmolzen. Es gab alle Reaktionen der phosphorigen Säure und des Hydrazins, unterschied sich aber von den bekannten Hydrazinphosphiten im Schmelzpunkt und in der prozentualen Zusammensetzung, die auf ein Salz deutet, in dem auf einen Phosphorigsäure-Rest zwei Hydrazin-Reste kommen und das 1 Mol. Krystallwasser enthält. Für die Salznatur des Produktes sprechen die Bestimmungen des molekularen Leitvermögens, die in verschiedenen Konzentrationen ausgeführt wurden, ferner die kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen in wäßriger Lösung und mit Campher. Erstere lieferten etwa die Hälfte des theoretischen Wertes, während die Resultate der letzteren mit dem ganzen für das Molekül berechneten Wert übereinstimmten. Daß es sich um ein Hydrazinsalz der phosphorigen Säure

⁴⁾ A. 253, 117; B 49, 63 [1916]. ⁵⁾ a. a. O.

und nicht um ein Hydrazinsalz einer Hydrazido-phosphorigen Säure handelte, ergab ein Überführungsversuch, bei dem das gesamte Hydrazin nach der Kathode wanderte und die phosphorige Säure sich fast quantitativ an der Anode fand, was nur bei einem Hydrazinsalz der phosphorigen Säure eintreten kann, während bei dem Salz einer Hydrazido-phosphorigen Säure nur die Hälfte des Hydrazins an der Kathode, die andere Hälfte im Säurerest an der Anode zu erwarten war. Es muß daher das Produkt, das nur bei diesen Spaltungsreaktionen, nicht aber aus Hydrazinhydrat und phosphoriger Säure entsteht, als Bishydrazinphosphit von der Formel $P(OH)_3 \cdot 2 N_2H_4 + H_2O$ bezeichnet werden.

Mit dem Phosphorigsäure-tri-*p*-tolylester ergaben sich analoge Reaktionen. Ammoniak ließ das Ausgangsmaterial unverändert, Hydrazin lieferte als Spaltstücke Hydrazin-*p*-kresolat und Bishydrazinphosphit.

Auch halogenierte Phosphorigsäureester, bei denen man eigentlich einen Ersatz des reaktionsfähigen Halogenatoms erwarten sollte, wurden in ähnlicher Weise gespalten, und eine Amid- oder Hydrazid-Bildung konnte nicht beobachtet werden. Ein Halogenatom bewirkt lediglich, daß die Reaktionen schon ohne äußere Wärmezufuhr in Gang kommen, ein zweites steigert die Lebhaftigkeit der Einwirkung derartig, daß in Verdünnung und unter Kühlung gearbeitet werden muß.

So lieferte gasförmiges Ammoniak beim Einleiten in die Lösung des Phosphorigsäure-diphenylester-chlorids Chlorammonium, Ammoniumphosphit und Phenol als Spaltungsprodukte. Hydrazinhydrat gab unter ähnlichen Erscheinungen wie bei den Triarylestern außer Bishydrazinphosphit und Hydrazinphenolat auch noch Hydrazinchlorid. Genau die gleichen Reaktionsprodukte entstanden auch, wenn man von dem Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid ausging.

Im Gegensatz zu den Triarylestern reagiert der Phosphorigsäure-triäthylester, der nach Milobedzki⁶⁾ hergestellt wurde, selbst bei längerem Kochen unter Rückfluß nicht mit Hydrazinhydrat. Wahrscheinlich wird bei dem bei 155° siedenden Ester die zur Umsetzung nötige Temperatur nicht erreicht, wie ja auch die bei höherer Temperatur bei den aromatischen Estern glatt erfolgende Addition von Schwefel an die aliphatischen Ester noch nicht gelungen ist, und außerdem dürfte die Widerstandsfähigkeit des Esters, der drei neutrale Äthylgruppen am Säure-Rest gebunden enthält, größer sein als die des Phenylesters, in dem die selbst schwach sauren Phenylgruppen mit dem Rest der phosphorigen Säure in Verbindung stehen. Findet sich aber an dem aliphatischen Ester ein Angriffspunkt für das Hydrazinhydrat, so tritt die Verseifung genau so ein wie bei dem aromatischen. So liefert der Phosphorigsäure-diäthylester nach kurzem Erwärmen mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Alkohol Bishydrazinphosphit, und zwar in ganz besonderer Reinheit. Ist neben der Äthylgruppe auch noch Chlor an den Phosphor gebunden, wie bei dem Phosphorigsäureester-mono- und -dichlorid, so wird dadurch die Verseifung wieder begünstigt, und es zeigt sich genaue Analogie mit den aromatischen Estern.

Addiert man aber an die aromatischen Ester der phosphorigen Säure Schwefel oder Sauerstoff, so daß Ester der Thiophosphorsäure oder

⁶⁾ C. 1918, I 912.

der Orthophosphorsäure entstehen, so wird das Verhalten gegen Ammoniak und Hydrazin völlig anders. Während bei den Phosphorsäureestern die Verseifung die bevorzugte Reaktion war, tritt eine solche hier überhaupt nicht ein. Die Ester mit drei organischen Resten reagieren weder mit Ammoniak noch mit Hydrazin. Steht ein Halogenatom an Stelle eines organischen Restes, so erfolgt eine Einwirkung, aber nicht im gleichen Sinne wie bei den Derivaten der phosphorigen Säure, sondern das Halogen wird durch die Aminogruppe oder den Hydrazinrest ersetzt, so daß Amide oder Hydrazide entstehen. Verbindungen dieser Art, die sich von der Thiophosphorsäure herleiten, sind bereits in größerer Zahl von Ephraim⁷⁾, von Strecker und Großmann⁸⁾ und von Autenrieth⁹⁾ beschrieben worden. Im Verlauf unserer Versuche wurden noch das Thiophosphorsäure-*p*-tolylester-diamid, $P(:S)(O.C_6H_4.CH_3)(NH_2)_2$, vom Schmp. 84⁰ und das Thiophosphorsäure-phenylester-dihydrazid, $P(:S)(O.C_6H_5)(NH.NH_2)_2$, vom Schmp. 95⁰ sowie das entsprechende Kresolderivat, das Thiophosphorsäure-*p*-tolylester-dihydrazid, $P(:S)(O.C_6H_4.CH_3)(NH.NH_2)_2$, vom Schmp. 106⁰ dargestellt.

Von den Derivaten der Orthophosphorsäureester waren Monoamide und Diamide sowie ein Monohydrazid der Ester der Phenylreihe durch die Arbeiten von Stokes¹⁰⁾ und von Ephraim¹¹⁾ bereits bekannt, das Phosphorsäure-phenylester-dihydrazid, $P(:O)(O.C_6H_5)(NH.NH_2)_2$, wurde als dickes Öl erhalten, das nach langem Reiben mit dem Glasstab erstarrte. Es schmolz dann bei etwa 100⁰. Eine Umkrystallisation war nicht möglich.

Beschreibung der Versuche¹²⁾.

Orthophosphorsäure-äthylester-hydrazid,



In 10 g Metaphosphorsäureester, dargestellt nach der Vorschrift von Langheld¹⁴⁾, gelöst in Chloroform, tropfen unter Kühlung mit Eiswasser 5 g Hydrazinhydrat, wobei die klare Lösung sich schnell trübt. Den nach beendeter Reaktion über dem Chloroform abgeschiedenen, schwer löslichen Sirup trennt man im Scheidetrichter vom Chloroform und schüttelt ihn zur Beseitigung unveränderten Esters mehrmals mit Chloroform durch. Dann wird das Produkt, um etwa darin enthaltenes Hydrazinhydrat und Wasser zu vertreiben, längere Zeit in einem Vakuum von 12–15 mm auf etwa 100⁰ erhitzt, wobei man durch eine Capillare Luft durch den Sirup hindurchsaugt. Zäher, schwerflüssiger Sirup, weder unter gewöhnlichem Druck noch im Vakuum destillierbar, der sich beim Erhitzen über 150⁰ zersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

0.1602 g Sbst.: 28.2 ccm N (21⁰, 753 mm). — 0.1500 g Sbst.: 27.3 ccm N (22⁰, 740 mm).
— 0.3688 g Sbst.: 0.2882 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3N_2P$. Ber. N 19.99, P 22.15. Gef. N 19.7, 20.1, P 21.8.

In alkalischer Lösung reduziert der Körper Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, Silbernitrat-Lösung erst in der Wärme. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Produkt unter Bildung des Hydrazinsalzes der betreffenden Säure.

⁷⁾ B. 44, 635 [1911]. ⁸⁾ B. 49, 76, 82 [1916]. ⁹⁾ B. 31, 1107 [1893].

¹⁰⁾ Am. Soc. 15, 201. ¹¹⁾ B. 44, 633 [1911]. ¹²⁾ B. 44, 3417 [1911].

¹³⁾ Ausführliche Angaben finden sich in der Dissertation von Heinrich Heuser, Marburg 1923.

¹⁴⁾ B. 44, 2030 [1911].

Entweder durch eine solche Säurespaltung oder durch Zersetzen mit Alkalilauge, Übertreiben des Hydrazins in vorgelegte Schwefelsäure und Wägung des Sulfats kann der Hydrazin-Gehalt bestimmt werden.

1.2820 g Sbst.: 1.1840 g N_2H_4 , H_2SO_4 .

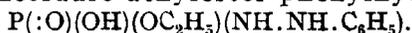
Ber. N_2H_4 22.88. Gef. N_2H_4 22.75.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.5470 g Sbst. in 9.2, 10.9, 12.3, 14.5 ccm Alkohol ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.218, 0.200, 0.183, 0.162°, entsprechend den Mol.-Gewichten 382, 352, 340, 326.

Konstante = 1400. Empirisch ermittelt, da das Lösungsmittel gemessen und nicht gewogen wurde.

Berechnet für das einfache Mol.-Gewicht 140.

Phosphorsäure-äthylester-phenylhydrazid,



10.8 g Metaphosphorsäure-äthylester wurden in Chloroformlösung unter Kühlung mit 10.8 g Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung trübt sich und scheidet nach kurzem Erwärmen ein krystallinisches Produkt aus, das nach dem Verdampfen des Chloroforms, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 192° unter Zersetzung und Stickstoff-Entwicklung schmolz. Feiner krystallinischer, weißer Körper, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform und Äther. Gibt alle Spaltungsreaktionen, die bei dem Phosphorsäure-äthylester-hydrazid beobachtet worden waren.

0.1130 g Sbst.: 0.1830 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.1944 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 758 mm). — 0.3360 g Sbst.: 0.1702 g $Mg_3P_2O_7$.
 $C_9H_{13}O_3N_2P$. Ber. C 44.2, H 6.4, N 12.7, P 14.1. Gef. C 44.4, H 6.5, N 13.0, P 14.4.

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Siedepunktserhöhung in Äthylalkohol (K = 1400).

0.5010 g Sbst.: in 10.4, 11.4, 12.3, 13.1 ccm; Siedepunktserhöhung 0.302°, 0.277°, 0.263°, 0.249°.

Mol.-Gew. Ber. 216. Gef. 223, 222, 217, 215.

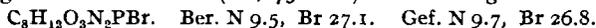
Phosphorsäure-äthylester-*p*-tolylhydrazid. 10.8 g Metaphosphorsäure-äthylester und 12.2 g *p*-Tolylhydrazin, in Chloroformlösung zusammengebracht, scheiden beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Verbindung ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 195° unter Zersetzung und Stickstoffentwicklung schmilzt. Weiße Krystalle.

0.2540 g Sbst.: 27.6 ccm N (19°, 737 mm).



Phosphorsäure-äthylester-*p*-bromphenylhydrazid, 1.1 g Metaphosphorsäureester und 1.9 g *p*-Bromphenylhydrazin werden in Chloroformlösung zusammengegeben. Die klare Lösung trübt sich beim Erwärmen und scheidet nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen einen krystallinischen Niederschlag aus. Nach 1-stdg. Kochen ist die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene Krystallpulver wird nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 187°.

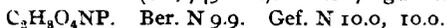
0.1300 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 752 mm). — 0.2208 g Sbst.: 0.1392 g AgBr.



Metaphosphorsäure-ester und Hydroxylamin.

10 g Metaphosphorsäure-äthylester und 3.3 g freies Hydroxylamin, durch Ausfrieren gereinigt, wurden in Chloroformlösung unter Kühlung zusammengebracht. Das Reaktionsgemisch wurde dann nach den beim Hydrazin-Derivat gegebenen Vorschriften aufgearbeitet. Es hinterbleibt ein sirupöses Produkt, das sich nicht weiter reinigen läßt. Die Analysenwerte deuten auf die Formel $P(:O)(OH)(OC_2H_5)(NH.OH)$.

0.2086 g Sbst.: 18.1 ccm N (11°, 749 mm). — 0.2070 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 753 mm).



Hydrazin und Phosphorigsäure-triphenylester.

10 g des Esters wurden in einem Kölbchen mit 5 g Hydrazinhydrat versetzt und durch vorsichtiges Erwärmen in Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion, die unter Aufsieden verläuft, trennt sich die heiße Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere bei etwa 100° erstarrt, so daß die flüssig bleibende obere abgegossen werden kann. Sie erstarrte dann bei etwa 65° und konnte nach Reinigung durch Destillation im Vakuum oder durch Umkrystallisieren aus Benzol als das bei 63–64° schmelzende Hydrazin-phenolat identifiziert werden.

Das zuerst erstarrte Produkt wurde mit Benzol ausgekocht, dann in Wasser gelöst, und da es daraus nicht auskrystallisiert, mit Alkohol gefällt. Es bildet feine, weiße, kleine Prismen. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1084 g Sbst.: 33.1 ccm N (20°, 741 mm). — 0.2006 g Sbst.: 0.1490 g H₂O. — 0.2794 g Sbst.: 0.1002 Mg₂P₂O₇.

PH₁₃O₄N₄. Ber. N 34.1, H 8.0, P 18.9. Gef. N 33.9, H 8.3, P 18.95.

Hydrazin-Bestimmung: a) Die Substanz wurde mit Natronlauge gekocht und das übergehende Hydrazinhydrat in Wasser aufgefangen, worauf es mit Jodlösung titriert werden konnte.

0.2612 g Sbst. verbrauchten 124.1 ccm n/10-Jodlösung, entsprechend 0.0994 g N₂H₄. Ber. 0.1002 g N₂H₄.

b) Die schwach natron-alkalische Lösung der Substanz wurde mit überschüssigem Benzaldehyd versetzt und geschüttelt. Das Benzalazin wurde in einem Gooch-Tiegel gesammelt und bis 60° im Vakuum getrocknet.

0.2514 g Sbst.: 0.6290 g Benzalazin.

Ber. N₂H₄ 39.05. Gef. N₂H₄ 38.5.

Zu einer Totalanalyse des Produktes mit einer Substanzprobe wurde die auf porösem Ton getrocknete Substanz in einem Schiffchen in ein etwa 20 cm langes Verbrennungsrohrstück gebracht und unter Überleiten eines trockenen Luftstroms 1/2 Stde. auf 105° erhitzt. Das ausgetriebene Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Desgleichen wog man den im Schiffchen verbliebenen Rückstand. Dieser Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das Benzalazin wurde wieder im Gooch-Tiegel gesammelt, wie früher getrocknet und gewogen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und durch Zusatz von Quecksilberchlorid das Phosphit-Ion bestimmt.

0.3012 g Sbst.: 0.0318 g H₂O (Gewichtsverlust), 0.0324 g H₂O (im CaCl₂-Rohr), 0.7568 g Benzalazin, 0.8596 g Hg₂Cl₂.

P(OH)₃, 2 N₂H₄ + H₂O.

Ber. H₂O 10.97, N₂H₄ 39.05, PO₃ 48.14. Gef. H₂O 10.6, 10.8, N₂H₄ 38.7, PO₃ 47.8.

Leitfähigkeits-Bestimmungen: Die Messungen wurden mit Wechselstrom und mit Hilfe einer Kohlrauschschen Walzenbrücke ausgeführt, wobei Chlorkalium-Lösungen als Eichflüssigkeiten dienen. Die Kapazität des Gefäßes wurde mit 1-n., 0.1-n., 0.01-n. und 0.001-n. Chlorkalium-Lösung zu 0.330 gefunden.

| Lösung | Vergleichs- widerstand | Brücken- stellung | Gefäß- widerstand | Leitvermögen | |
|--------|---------------------------|----------------------|----------------------|--------------|-------|
| | | | | spez. | mol. |
| 1/0.9 | 5 | 4.8 | 5.42 | 0.06089 | 61 |
| 0.09 | 30 | 5.1 | 28.82 | 0.01145 | 114.5 |
| 0.009 | 200 | 4.85 | 212.4 | 0.001556 | 155.6 |
| 0.0009 | 2000 | 5.1 | 1921.8 | 0.000172 | 172 |

Überführung: Drei gleich große Bechergläser wurden mit je 50 ccm einer Lösung beschickt, die im Liter 14.6008 g des Bishydrazinphosphits enthielt. Die Bechergläser waren durch Heberrohre verbunden, die mit der gleichen Lösung gefüllt und leicht mit

Watte verstopft waren. Schickte man einen durch ein im Stromkreis liegendes Ampere-meter gemessenen Strom etwa 25 % über die berechnete Zeitdauer durch die Lösung hindurch, so ging die Überführung nahezu quantitativ vor sich. Die Elektroden bestanden aus Platin, da Silber-Elektroden durch die phosphorige Säure angegriffen wurden. Zur Bestimmung des Hydrazins versetzte man nach Ray und Sen¹⁶⁾ die alkalisch gemachte Lösung mit Ferricyankalium und maß den entwickelten Stickstoff im Knop-Wagnerschen Azotometer. Die phosphorige Säure wurde durch Brom, das auch das Hydrazin zerstörte, zu Phosphorsäure oxydiert und als solche bestimmt. Es ergab sich aus der Kathodenflüssigkeit 426.0 ccm Stickstoff und 0.0624 g $Mg_2P_2O_7$, aus Lösung an der Anode 6.4 ccm Stickstoff und 0.9224 g $Mg_2P_2O_7$.

Molekulargewichts-Bestimmung. a) In wäßriger Lösung durch Gefrierpunkts-erniedrigung ($K = 1850$).

| Substanz | Lösungsmittel | Depression | Mol.-Gew. |
|----------|---------------|------------|-----------|
| 0.2524 g | 15 g | 0.46° | 67 |
| 0.5056 g | 15 g | 0.84° | 74 |
| 0.7586 g | 15 g | 1.21° | 77 |
| 1.0110 g | 15 g | 1.54° | 81 |
| 1.5114 g | 15 g | 2.12° | 88 |
| 2.0132 g | 15 g | 2.72° | 91 |

Für $P(OH)_3, 2N_2H_4 + H_2O$ ber. 164.

b) Nach Rast in Campher: 0.0104 g Sbst. in 0.1006 g Campher, Depression 26°, $K = 40\ 000$. Mol.-Gew. Gef. 159.

Hydrazin und Phosphorigsäure-tri-*p*-tolylester: Die Spaltung erfolgte analog wie beim Phenolderivat und lieferte neben dem Bishydrazinphosphit das Hydrazin-kresolat.

Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid und Ammoniak: Leitet man gasförmiges Ammoniak in die ätherische Lösung des Esters ein, so scheidet sich ein Gemisch von Ammoniumphosphit und Ammoniumchlorid aus. Der Äther hinterläßt nach dem Verdampfen freies Phenol.

Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid und Hydrazin: 10 g des Esters reagieren unter Selbsterwärmung mit 7.5 g Hydrazinhydrat und lieferten als Spaltprodukte Hydrazin-phenolat, Hydrazinchlorid und das Bishydrazinphosphit. Das Phenolat konnte durch Benzol weggelöst werden, das Hydrazinchlorid und das Phosphit konnten durch fraktioniertes Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol getrennt werden. Das Bishydrazin-phosphit fällt auf Zusatz von Alkohol sofort aus, das Hydrazinchlorid erst nach einiger Zeit.

Das entsprechende Tolylderivat verhält sich genau analog.

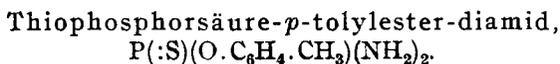
Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid: a) Mit Ammoniak. Die Reaktion ist lebhafter als beim Monochlorderivat. Die Spaltprodukte sind die gleichen. b) Mit Hydrazin: Die Reaktion ist so lebhaft, daß in Ätherlösung gearbeitet werden muß, sie liefert aber die gleichen Spaltprodukte wie beim Monochlorderivat.

Hydrazinhydrat und Äthylester der phosphorigen Säure.

a) Phosphorigsäure-diäthylester: 7 g Ester wurden mit 5 g Hydrazinhydrat erwärmt bis zum Eintreten der Reaktion, die unter Aufsieden einsetzt und schließlich durch kurzes Erwärmen beendet wurde. Das Bishydrazinphosphit entstand bei dieser Reaktion in besonderer Reinheit.

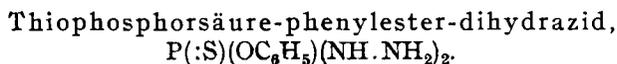
¹⁶⁾ Z. a. Ch. 76, 380.

b) Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid: Der Ester wurde in ätherischer Lösung mit Hydrazinhydrat zusammengebracht und gab bei der Verseifung das Bishydrazinphosphit und Hydrazinchlorid.



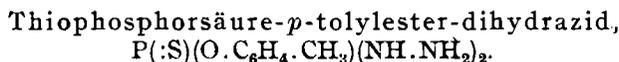
Entsteht durch Schütteln des Thiophosphorsäure-mono-*p*-tolylester-dichlorids mit überschüssigem konz. wäßrigen Ammoniak. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmp. 84°.

0.2004 g Sbst.: 24.9 ccm N (18°, 747 mm).
 $C_7H_{11}ON_2SP.$ Ber. N 13.85. Gef. N 14.0.



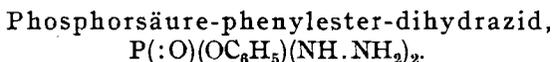
Bildet sich unter starker Erwärmung beim Verreiben berechneter Mengen von Thiophosphorsäure-monophenylester-dichlorid und Hydrazinhydrat. Öl, das allmählich fest wird. Weiße Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Wasser. Schmp. 95°.

0.1556 g Sbst.: 35.5 ccm N (19°, 747 mm).
 $C_6H_{11}ON_4SP.$ Ber. N 25.65. Gef. N 25.6.



Wird der Ester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat verrieben, so entsteht ein Öl, das beim längeren Reiben fest wird. Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in weißen Krystallen, die bei 106° schmelzen.

0.1710 g Sbst.: 35.3 ccm N (13°, 752 mm).
 $C_7H_{13}ON_4SP.$ Ber. N 24.13. Gef. N 24.0.



Wurde durch Verreiben des Phosphorsäure-phenylester-dichlorids mit Hydrazinhydrat erhalten. Aus Lösungen in Alkohol krystallisiert es bei starker Kühlung aus, beim Abpressen auf Ton wird es weich, wachsartig, und auf einem lebhaft siedenden Wasserbad schmilzt es zusammen.

0.1452 g Sbst.: 35.0 ccm N (20°, 754 mm).
 $C_6H_{11}O_2N_4P.$ Ber. N 27.78. Gef. N 27.2.

Marburg, Chem. Institut.