

(red.) Sauerstoff absorbiert hatte (durch Verdünnen mit 150 ccm Wasser, 3-maliges Ausäthern, Ansäuern und Wiederholung des Ausätherns), ergab 36.8% Benzil und 63.8% Säuren (berechnet auf Benzoesäure unter Vernachlässigung der nur in Spuren vorhandenen Benzilsäure).

Die analoge Aufarbeitung einer in baryt-alkalischer Lösung durchgeführten Reaktion, die nach Verbrauch der Hauptmenge des Benzoin (Absorption von 6.77 ccm red. Sauerstoff) abgebrochen wurde, ergab 20% Benzil + Benzoin und 80% Säure. Eine gleiche Lösung, die aber nach der Unterbrechung der Reaktion sofort vom ausgeschiedenen Bariumperoxyd abfiltriert worden war, dagegen 77% Benzil + Benzoin (ber. auf Benzil) und 25% Säure.

Das gebildete Peroxyd wurde schließlich nach dem Vorgange von Manchot²¹⁾ nach Zugabe von Permanganat und Schwefelsäure zum baryt-alkalischen Reaktionsgemisch durch die Sauerstoff-Entwicklung bestimmt.

Eine Lösung, die in 20 Min. 7.6 ccm absorbiert hatte, entwickelte nach Zugabe der sauren Permanganat-Lösung 6.95 ccm Gas, während der Bildung von 1 Mol. Peroxyd und 1 Mol. Benzil eine Entwicklung von 7.6 ccm entsprechen hätte.

Die der Autoxydation unterworfenen Präparate waren: Benzoin, dargestellt nach Th. Zincke²⁸⁾, mehrmals aus Alkohol und schließlich 2-mal aus Isoamyläther (Kahlbaum) umkristallisiert. Rein weiße, derbe Krystalle, Schmp. (unkorr.) 137°. Anisoin, dargestellt nach M. Böslers²⁹⁾, umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. (unkorr.) 112°.

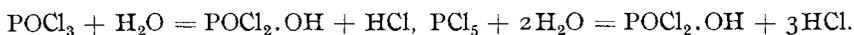
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig sagen wir für die Unterstützung unserer Arbeit ergebensten Dank.

315. Hans Meerwein und Kurt Bodendorf: Notiz über die Dichlor-phosphorsäure.

(Eingegangen am 6. Juli 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat W. Lange¹⁾ gezeigt, daß bei der Hydrolyse des Phosphoroxyfluorids Mono- und Difluor-phosphorsäure als Zwischenstufen festgehalten werden können; dagegen schien die Hydrolyse des Phosphoroxychlorids unmittelbar zu den Endprodukten: Phosphorsäure und Salzsäure zu führen.

Die Arbeit von Lange gibt uns Veranlassung, eine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung mitzuteilen, aus der hervorgeht, daß auch bei der Hydrolyse des Phosphoroxychlorids und Phosphorpentachlorids die Dichlor-phosphorsäure als deutlich erkennbares Zwischenprodukt auftritt. Wenn man POCl_3 oder PCl_5 mit Eiswasser digeriert, bis gerade vollständige Lösung eingetreten ist, und die in der Lösung entstandene Säure unter Verwendung von Thymol-phthalein mit Barytlaug titriert, so findet man, daß bis zum ersten Umschlag beim Phosphoroxychlorid fast genau zwei, beim Phosphorpentachlorid vier Äquivalente Lauge verbraucht werden, entsprechend den Umsetzungen:



²⁸⁾ A. 198, 150 [1879]. ²⁹⁾ B. 14, 326 [1881].

¹⁾ W. Lange, B. 62, 786, 793 [1929].

Ein Niederschlag entsteht bei der Neutralisation zunächst nicht, ein Zeichen dafür, daß das Bariumsalz der gebildeten Dichlor-phosphorsäure, ebenso wie das primäre Bariumphosphat, in Wasser leicht löslich ist.

Die durch das Thymol-phthalein hervorgerufene Blaufärbung verschwindet rasch wieder, und man gelangt durch fortgesetzte Neutralisation schließlich zu einem Endpunkt, der beim Phosphoroxychlorid bei einem Laugen-Verbrauch von 5 Äquivalenten, beim Phosphorpentachlorid bei einem solchen von 8 Äquivalenten erreicht ist, was der vollständigen Hydrolyse dieser Verbindungen zu Phosphorsäure und Salzsäure entspricht; hierbei scheidet sich das in Wasser unlösliche Bariumphosphat aus. Die vollständige Hydrolyse verläuft in der Kälte recht langsam, so daß man zur Bestimmung des Endpunktes zweckmäßig erwärmt.

0.2516 g POCl_3 wurden in ein Kügelchen eingeschmolzen, mit 30 ccm Wasser übergossen, auf 0° abgekühlt, das Kügelchen zertrümmert und nach eingetretener vollständiger Lösung mit $n/2$ -Barytlauge unter Verwendung von Thymol-phthalein neutralisiert. Verbraucht wurden 7.22 ccm $n/2$ - $\text{Ba}(\text{OH})_2$, berechnet für 2 Äquivalente 6.56 ccm. Bei der weiteren Neutralisation in der Wärme bis zum Endpunkt wurden insgesamt verbraucht 19.39 ccm $n/2$ -Lauge, berechnet für 6 Äquivalente 19.68 ccm.

0.4466 g PCl_5 , in gleicher Weise behandelt, verbrauchten bis zum ersten Umschlag 18.72 ccm $n/2$ - $\text{Ba}(\text{OH})_2$, berechnet für 4 Äquivalente 17.16 ccm. Bis zum Endpunkt wurden verbraucht 34.8 ccm Lauge, berechnet für 8 Äquivalente 34.32 ccm.

Analoge Ergebnisse wurden auch bei der Titration mit $n/2$ -Natronlauge erhalten.

Die Hydrolyse des Phosphoroxychlorids und Phosphorpentachlorids verläuft so langsam, daß auch mit Silbernitrat das Chlor nur in der Hitze vollständig eliminiert wird.

Wenn auch durch die vorstehend beschriebenen Versuche der Nachweis als erbracht angesehen werden kann, daß bei der Hydrolyse der Phosphor(V)-chloride die Dichlor-phosphorsäure als Zwischenprodukt auftritt, so gelang es uns trotz zahlreicher Versuche doch nicht, die Säure selbst oder eines ihrer Salze in reiner Form zu isolieren. Hydrolysiert man Phosphoroxychlorid in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge mit Wasser gesättigten Äthers, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Äthers ein schwach gefärbter Sirup, der sich leicht in Wasser löst und, wie die Titration ergibt, zum größten Teil aus Dichlor-phosphorsäure besteht. Ein krystallinisches Oxonium- oder Ammoniumsalz konnte jedoch nicht erhalten werden.

Erwähnt sei noch, daß Derivate der Dichlor-phosphorsäure schon seit langem bekannt sind. So ist von Wichelhaus²⁾ der Dichlor-phosphorsäure-äthylester, $\text{POCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, von Jacobsen³⁾ der Dichlor-phosphorsäure-phenylester, $\text{POCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$, von Michaelis und Schulze⁴⁾ das Dichlor-phosphorsäure-anilid, $\text{POCl}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Alkohol, Phenol bzw. Anilin dargestellt worden.

²⁾ A. Spl. **6**, 263 [1868].

³⁾ B. **8**, 1521 [1875].

⁴⁾ B. **26**, 2937 [1893].