

## 4.4-Dimethyl-2.6-dioxy-5-oxy-hydropyrimidin (XIV).

50 g Dimethyl-glycidsäure-amid wurden mit 25 g Harnstoff mehrere Stdn. auf 150—200° bis zur Beendigung der Ammoniak-Abspaltung erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde zur Reinigung 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt die gewünschte Substanz in 75-proz. Ausbeute als derbe, weiße Spieße vom Schmp. 196—197°.

3.720 mg Sbst.: 6.205 mg CO<sub>2</sub>, 2.100 mg H<sub>2</sub>O. --- 3.430 mg Sbst.: 0.553 ccm N (23°, 750 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 45.57, H 6.33, N 17.72.  
Gef. „ 45.50, „ 6.32, „ 17.56.

### 178. Joachim Sperber und Johann Friedrich Bodmer: Basizität der phosphorigen Säure (I. Mittel.).

[Aus d. Zürcher Privatlaborat. in Goldbach bei Zürich.]

(Eingegangen am 30. September 1935.)

In einer Oxy-säure sind nur diejenigen Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar, die an Sauerstoff gebunden, d. h. als Hydroxyl (OH) in ihr enthalten sind.

Da durch Metalle nur zwei Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure ersetzbar sind, so sollte sie nur zwei Hydroxylgruppen enthalten und die Konstitution haben: (I) O:PH(OH)<sub>2</sub>. Diese Strukturformel ist aber aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: 1) Darnach würde der Phosphor in der phosphorigen Säure seine Maximalvalenz 5 äußern. Erfahrungsgemäß äußert aber ein Element von variabler Valenz seine Maximalvalenz nie in einer niedrigeren, sondern in der höchsten Sauerstoffverbindung. 2) Nach dieser Strukturformel wäre phosphorige Säure eine gesättigte Verbindung und könnte als solche nicht reduzierend wirken. Tatsächlich wirkt sie aber stark reduzierend, indem sie sogar konz. Schwefelsäure zu schwefeliger Säure und diese zu Schwefelwasserstoff reduziert. 3) Erfahrungsgemäß hat das Grund-element im Säure-anhydrid die gleiche Valenz wie im Säure-Hydrat. Da Phosphor im Phosphorigsäure-anhydrid, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dreiwertig ist, so müßte er auch in der phosphorigen Säure dreiwertig sein. 4) Die phosphorige Säure bildet mit Alkoholen Ester, in denen alle drei Wasserstoffatome durch einwertige metall-organische Radikale ersetzt sind. Hier funktioniert die phosphorige Säure dreibasisch. Aus all den Gründen käme der phosphorigen Säure die Strukturformel (II) P(OH)<sub>3</sub> zu.

Um bei der phosphorigen Säure beide Strukturformeln (mit 3- und 5-wertigem Phosphor) zu stützen, nimmt man in solchem Falle ein labiles Wasserstoffatom an, das bald an das Grund-element, wie in O:PH(OH)<sub>2</sub>, bald an den Sauerstoff, wie in P(OH)<sub>3</sub>, wandert. Auf Grund unserer Untersuchungen neigen wir aber zu der Annahme, daß der phosphorigen Säure einzig und allein die Strukturformel P(OH)<sub>3</sub> zukommt. Daß sie direkt nur zweibasische Salze bilden kann, erklären wir uns folgendermaßen:

Nach den thermochemischen Untersuchungen von Julius Thomsen nimmt bei der Phosphorsäure die Wärmetönung pro Mol Alkali mit zunehmender Alkalität ab. Mononatriumphosphat, PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Na, reagiert sauer und liefert für das erste Mol Alkali NaOH eine Wärmetönung von 14829 cal.

Dinatriumphosphat,  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ , reagiert schwach alkalisch und gibt für das zweite Mol Alkali 12249 cal. Das Trinatriumphosphat,  $\text{PO}_4\text{Na}_3$ , reagiert stark alkalisch und liefert für das dritte Mol Alkali nur 6951 cal. In großen Kalorien beträgt rund die Hälfte der Wärmetönung für das zweite Mol Alkali 6.1 Cal. und die ganze Wärmetönung für das dritte Mol Alkali 6.9 Cal. Vom zweiten bis zum dritten Mol Alkali sinkt die Wärmetönung fast auf die Hälfte. In gleichem Sinne muß auch die Affinität der Phosphorsäure zum Alkali abnehmen.

Die phosphorige Säure verhält sich thermochemisch ähnlich wie die Phosphorsäure, ist aber schwächer als diese, so daß schon Monokaliumphosphit stark alkalisch reagiert. Da ist es wohl möglich, daß bei der phosphorigen Säure bis zum Dikaliumphosphit die Alkalität so stark zunimmt und die Acidität so stark abnimmt, daß sie nicht mehr ein drittes Mol Alkali zu binden vermag.

Daß die phosphorige Säure mit Alkoholen direkt dreibasische Ester zu bilden vermag, ist ebenfalls von der Acidität abhängig. Die Alkohole sind amphoter, aber vorwiegend schwach basischer Natur. Die Ester-säuren, in denen nicht aller saure Wasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, reagieren sauer. Die Säure-ester, in denen aller saure Wasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, reagieren neutral. Da nimmt die Acidität bei den Alkylphosphiten nicht in dem Maße ab, wie in den Alkaliphosphiten, so daß noch das dritte Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt werden kann.

Da die Acidität mit der Bindung von Metall bzw. Alkali abnimmt, so wäre es wenig erfolgversprechend, ein dreibasisches Salz der phosphorigen Säure direkt darstellen zu wollen, unsomehr als hervorragende Chemiker wie Rose und Wurtz auf diesem Wege nur ein- und zweibasische Salze der phosphorigen Säure erhalten haben.

Daher sind wir von einem dreibasischen Salze der nächst höheren Oxydationsstufe, nämlich vom Trikaliumphosphat, ausgegangen. In demselben sind drei Sauerstoffatome einerseits an den außerordentlich aktiven Phosphor und andererseits an das sehr aktive Kalium durch je eine Valenz gebunden, während das vierte Sauerstoffatom nur an Phosphor durch zwei Valenzen doppelt gebunden ist:  $\text{O}:\text{P}(\text{OK})_3$ . Doppelte Bindung läßt sich erfahrungsgemäß leicht lösen, was auf Grund der von Bayerschen Spannungstheorie begreiflich ist. Von den dreibasischen Alkaliphosphaten ist das Kaliumphosphat vorzuziehen, weil von den Alkalimetallen das Kalium die größte Affinität zu Sauerstoff hat. Es war nur schwierig, ein passendes Reduktionsmittel zu finden, welches das Phosphat zu Phosphit und nicht zu Phosphid reduzieren würde. Nach langem Probieren und Studieren erwies sich Kupfercyanür als Reduktionsmittel am geeignetsten.

Das Phosphat wurde jedesmal wiederholt getrocknet und fein gepulvert. Bei den einen Versuchen wurde das Cyanür im bedeckten Porzellan-Tiegel eingeschmolzen und in die dünnflüssige Schmelze das Phosphat unter beständigem Umrühren bei gemäßigter Gasflamme in dem Maße langsam eingetragen, als es sichtlich verbraucht wurde. Bei andern Versuchen wurden beide Reagenzien vorlier innig miteinander vernischt, im bedeckten Porzellan-Tiegel zum Schmelzen gebracht und die Schmelze mäßig erhitzt, bis die Reaktion zu Ende war. Die heiße Schmelze wurde in eine Porzellanschale geleert und, solange sie noch warm und weich war, mit einem Glasstab von der

Schalenwandung gelöst, zerkleinert, nach dem Erkalten mit dest. Wasser ausgelaugt und abfiltriert.

Mit dem Filtrate wurden folgende Reaktionen auf phosphorige Säure und deren Salze ausgeführt:

1) Eine Höllenstein-Lösung fällte weiße Flocken, die momentan schwarzes Silber ausschieden. 2) Eine Sublimat-Lösung erzeugte eine weiße Trübung von Kalomel, das auf Zusatz von Ammoniak ein schönes Schwarz lieferte. 3) Eine Bariumchlorid-Lösung gab eine weiße Fällung, die in Säuren löslich war. 4) Eine Bleiacetat-Lösung lieferte eine weiße Fällung, die in Essigsäure unlöslich war. 5) Wasserstoff in statu nascendi reduzierte die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff:

In ein gewöhnliches Reagensrohr wurden etwa 7 ccm Filtrat eingefüllt, dazu ungefähr 8 ccm verd. Schwefelsäure „Merck“ pro Analyse für forensische Zwecke, garantiert arsen-frei, zugesetzt und einige Granalien chemisch reines Zink „Merck“ pro Analyse, geprüft auf Arsen und Phosphor, eingetragen. In einer genügenden Entfernung vom Flüssigkeits-Niveau wurde ein Wattebausch lose eingeführt, das Rohr mit einer runden, in der Mitte mit konz. Höllenstein-Lösung angefeuchteten Scheibe Filtrierpapier bedeckt und auf das Papier ein Uhrglas mit der konvexen Seite leicht aufgelegt. Es trat an der silbernitrat-feuchten Papierstelle immer deutlicher werdende Gelbfärbung ein, die nach und nach in eine Grau-Schwarz-Färbung überging.

Bei der Reduktion des Phosphates zu Phosphit muß ein Überschuß an Kupfercyanür verwendet werden, damit nicht unverändertes Phosphat zurückbleibt, das die Reaktionen auf Phosphit beeinträchtigt. Das Reaktionsprodukt zeigt verschiedene Farben: hellrot von Kupfer, braunrot von Kupferoxydul und schwarz von Kupferoxyd. Bisweilen erhält man alle drei Farben, bisweilen zwei derselben oder nur eine, je nach Mengen-Verhältnis und Temperatur. Ob und in welchem Maße die Luft bei der Bildung von Kupferoxydul und Kupferoxyd mitwirkte, konnte direkt nicht festgestellt werden. Aber das metallisch ausgeschiedene Kupfer befand sich nicht nur innerhalb der Masse, sondern auch an ihrem Rande und überzog einmal sogar die ganze Oberfläche des Reaktionsproduktes in ununterbrochener, dünner Schicht, wo doch die Luft bei dem nicht ganz gefüllten und nicht hermetisch geschlossenen Tiegel am ehesten hinzutreten konnte.

Da das Phosphat nachweislich durch das Cyanür zu Phosphit reduziert wurde, so muß Cyanat entstanden sein, das je nach Umständen, durch die Hitze allein oder die Feuchtigkeit allein oder durch Hitze und Feuchtigkeit, in verschiedene Produkte übergeführt wird, was für die Hauptreaktion nebensächlich ist.

Wenn an Stelle eines neutralen Salzes ein basisches Salz entsteht, so wird Säure frei<sup>1)</sup>. Die Cyanate der Schwermetalle werden in der Wärme durch Wasser in Carbonate und Harnstoff gespalten. Da Kupfer nur basische Carbonate bildet, so wird in vorliegendem Falle das heiße Kupfercyanat in Berührung mit Feuchtigkeit in basisches Kupfercarbonat, Malachit,  $\text{CO}_3(\text{Cu} \cdot \text{OH})_2$ , und Harnstoff,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , zerlegt, der unter den Umständen zu Kohlensäure-anhydrid und Ammoniak hydrolysiert wird. Bei unseren wiederholten Versuchen wurden einmal die miteinander sorgfältig vermischten Reagenzien in bedecktem Tiegel im elektrischen Tiegelofen

<sup>1)</sup> z. B. Carbonate und Nitrate des Wismuts.

erhitzt. Das Reaktionsprodukt war bis auf 5 mm Tiefe von hellgrünen Körnchen Malachit durchsetzt, ohne Geruch nach Ammoniak, das bereits entwichen war. Hingegen entwickelte die untere, noch heiße Masse nach Abnehmen der obern 5 mm dicken Schicht bei Berührung mit der Luftfeuchtigkeit Ammoniak. In jedem Falle entwickelten sich Ammoniak und Kohlensäuregas. Das Ammoniak wurde mit allen seinen bekannten Indicatoren und die Kohlensäure mit Barytwasser nachgewiesen. Der Auszug des Reaktionsproduktes und das Filtrat waren mehr oder weniger blau gefärbt, was begreiflich ist, weil unter diesen Umständen Kupfer, Kupferoxydul, Kupferoxyd und Malachit in Gegenwart von Ammoniak unter Blaufärbung in Lösung gehen.

Eines der vielen Filtrate wurde im Vakuum zur Trockne abgedunstet. Die Grundmasse des Rückstandes war weißes Phosphit, umkränzt von hellgrünen Malachit-Körnern. Das Phosphit ist ziemlich beständig, aber wegen seiner Löslichkeit schwer von den Verunreinigungen durch die verschiedenen komplexen Ammoniak-Verbindungen ganz zu befreien. Hingegen wurden durch doppelte Umsetzung aus dem löslichen Phosphit charakteristische, unlösliche Salze verschiedener Schwermetalle erhalten, so hellblaues Kupfersalz, hellgrünes Nickelsalz, lilarotes Kobaltsalz.

Es scheint a priori ausgeschlossen, daß aus dem wasserstoff-freien Phosphat durch Reduktion wasserstoff-haltiges, zweibasisches Phosphit direkt entstehen könnte, aber vielleicht unter Mitwirkung der Kohlensäure und Feuchtigkeit:



Zur Kontrolle wurden die durch doppelte Umsetzung aus unserem Phosphit erhaltenen Schwermetallsalze gewaschen, im Exsiccator getrocknet und stark geglüht, wobei weder Wasserstoff, noch Phosphorwasserstoff entwickelt wurde.

Wir sind von der Vorstellung ausgegangen, daß im Trikaliumphosphat ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom vorhanden ist. Das Resultat stimmt aber auch mit der Theorie von Hantzsch und Werner überein, nach der ja unter Umständen Atome aus einer innern in die äußere Sphäre übertreten können, wie dies auch bei den Elektronen der Fall ist.

Bemerkt sei noch, daß wir uns auch mit der Basizität der unterphosphorigen Säure beschäftigen.