

l-Weinsäure in derselben Weise behandelt wurden. Nach 4-maligem Umlösen aus 90-proz. Alkohol wurde ein *l*-Tartrat vom konst. Schmp. 226—226.5° erhalten.

α_D : -0.31° ($c = 0.513$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -60.44° (50-proz. Alkohol).

Die Base daraus kam aus Benzol wieder in kleinen Würfeln.

α_D : -0.73° , -0.63° ($c = 0.736$, 0.661 , $l = 1$, $t = 18^\circ$). $[\alpha]_D$: -99.2° , 95.3° (absol. Alkohol, Mittelwert -97.3°).

Die Base aus *d, l*-Laurelinhydrochlorid wurde nach 3-maligem Umlösen aus Benzol, in dem sie schwerer löslich ist als die Antipoden, in derben Nadeln vom Schmp. 115—116° erhalten.

Der Misch-Schmp. von Racemat mit *d*-Base zeigte deutliche Erniedrigung (103—105°). Die *l*-Base, die nicht so schmelzpunktrein erhalten werden konnte (Schmp. 104.5—105.5°), zeigte beim Vermischen mit natürl. *l*-Laurelin von E. Schlittler (Schmp. 100—103°) keine Schmp.-Erniedrigung (Schmp. 101—104.5°).

Natürliches *l*-Laurelin:

α_D : -1.465° ($c = 1.503$, $l = 1$, $t = 18^\circ$). $[\alpha]_D$: -97.50° (absol. Alkohol).

α_D : -0.26° ($c = 0.500$, $l = 1$, $t = 18^\circ$). $[\alpha]_D$: -52.0° (0.02-n. H_2PO_4).

Hydrochlorid des natürlichen *l*-Laurelins (in dieser Form wurde die Substanz von E. Schlittler übersandt):

α_D : -0.174° ($c = 0.308$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -56.7° (Wasser).

Der Hofmannsche Abbau führte zu einer Methinbase (Schmp. 175—176° aus Alkohol), einer Vinyl-Verbindung (Schmp. 154—155°) und einer Phenanthrencarbonsäure (Schmp. 280—282°), die den Angaben von E. Barger und A. Girardet⁴³) und E. Schlittler⁴⁴) entsprachen. Bezüglich der Methinbase gilt dasselbe, was wir über das α -Methin aus Isolaurelin berichtet haben. Wenn bei der Darstellung der Vinyl-Verbindung das Erhitzen in 10-proz. Lauge auf $\frac{1}{2}$ Stde. ausgedehnt wird, entsteht überwiegend ein hochmolekulares Produkt, das in Äther unlöslich ist und sehr unscharf bis 284° schmilzt.

124. G. Jander, H. Wendt und H. Hecht: Über das Verhalten von Phosphortrichlorid und Diphosphortrioxyd in verflüssigtem Schwefeldioxyd gegenüber „basenanalogen“ Tetramethylammoniumsulfid und über ein Tetramethylammonium-sulfidmetaphosphit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 7. August 1944.)

1) Zusammenhang und Fragestellung.

Charakteristisch für das Wasser und die „wasserähnlichen“ Lösungsmittel¹⁾, wie Ammoniak²⁾, Blausäure³⁾, Schwefeldioxyd⁴⁾ u. a., ist die Gemeinsamkeit einer ganzen Reihe von Eigenschaften hinsichtlich der

⁴³) s. Fußn. 2, S. 502.

⁴⁴) s. Fußn. 4, S. 402.

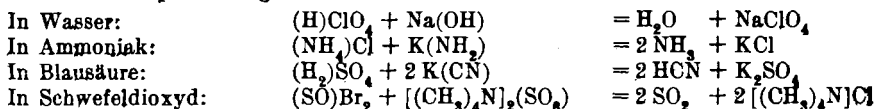
¹⁾ G. Jander, Naturwiss. 32, 170 [1944].

²⁾ E. C. Franklin, The Nitrogen System of Compounds (American Chemical Society Monograph Series Nr. 68, New York 1935); L. F. Audrieth, Angew. Chem. 45, 385 [1932].

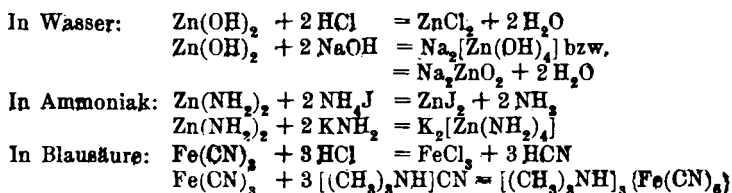
³⁾ G. Jander u. G. Schol., Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 168 [1943].

⁴⁾ G. Jander, Naturwiss. 26, 779, 799 [1938]; Ztschr. physik. Chem. [A] 183, 121, 255, 277 [1938].

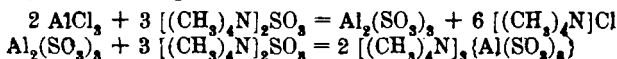
Solventien selbst und der mit ihnen hergestellten Lösungen sowie die Gemeinsamkeit mehrerer Reaktionstypen bei den in ihnen gelösten Stoffen. So treffen wir z. B. in den „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln generell den Typus der „neutralisationenanalogen“ Umsetzung an, bei welchem jeweils die wenig dissoziierenden Lösungsmittelmoleküle und eine Salzlösung bzw. Salzsuspension gebildet werden.



Ebenso verhält es sich u. a. mit der Erscheinung der Amphoterie. In jedem Solvens gibt es bestimmte Verbindungen, welche dem jeweiligen Lösungsmittel angepaßt sind und welche sich stärkeren Basenanalogen gegenüber als Säurenanaloge, stärkeren Säurenanalogen gegenüber aber als Basenanaloge verhalten.



Auch in verflüssigtem, wasserfreiem Schwefeldioxyd existieren, korrespondierend, Sulfit⁵⁾, welche ein amphoterer Verhalten zeigen. Gibt man zu einer Auflösung von Aluminiumchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd Tetramethylammoniumsulfid — eine im „Sulfitosystem“ der Verbindungen stärker „basenanaloge“ Verbindung —, so fällt Aluminiumsulfid aus, welches beim schnellen, weiteren Zusatz eines größeren Überschusses von Tetramethylammoniumsulfid, also ehe Alterung des Aluminiumsulfids eintreten kann, wieder aufgelöst wird.



Die angegebenen Molekülverhältnisse der miteinander reagierenden Stoffe wurden durch konduktometrische Titrations und Rücktitrationen des Überschusses mit dem Säurenanalogen „Thionylchlorid“ ermittelt. Auch die Sulfitosolvate anderer Oxyde⁶⁾, nämlich der Oxyde des Galliums, des Siliciums, des vierwertigen Zinns sowie des dreif- und fünfwertigen Antimons, zeigen ganz analog die Erscheinung der Amphoterie. In diesem Zusammenhang haben wir uns auch mit dem Verhalten des Phosphortrichlorids PCl_3 und Diphosphortrioxyds P_2O_3 in Lösungen von Schwefeldioxyd gegenüber basenanalogen Sulfiten und säurenanalogen Thionylverbindungen beschäftigt.

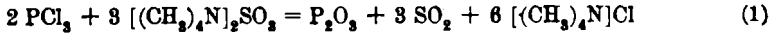
2) Das Verhalten der Lösungen von Phosphortrichlorid in verflüssigtem Schwefeldioxyd.

Phosphortrichlorid ist in flüssigem Schwefeldioxyd gut löslich. Die Lösung sieht farblos aus, läßt keine Solvolysereaktion oder Reduktions-

⁵⁾ G. Jander u. H. Immig, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.*, 233, 308 [1937].

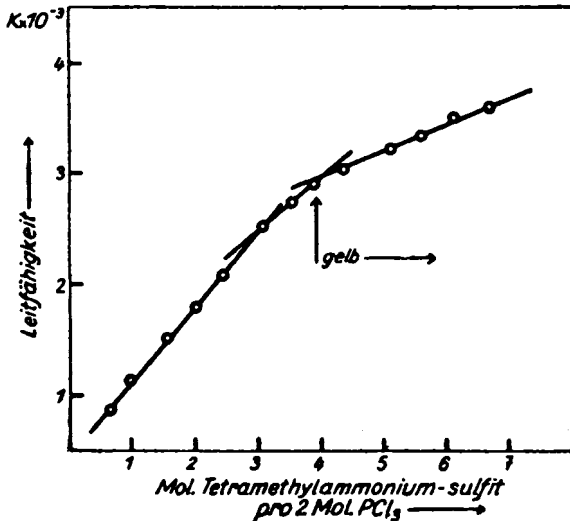
⁶⁾ G. Jander u. H. Hecht, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.*, 250, 287 [1943].

reaktion erkennen und zeigt im Vergleich mit dem reinen verflüssigten Schwefeldioxyd kaum eine Erhöhung des Leitvermögens. Gibt man nun aber zu dieser Auflösung bei -40° teilweise Tetramethylammoniumsulfid, so fällt mit steigender Zugabe der basenanalogen Verbindung in wachsendem Maße Diphosphortrioxyd als weißer, flockiger Niederschlag aus.



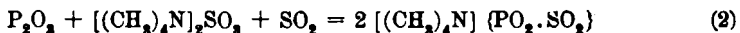
Bei überschüssiger Zugabe von Tetramethylammoniumsulfid löst sich das Diphosphortrioxyd wieder auf. Diese Auflösungen sehen zunächst auch weiterhin farblos aus, wenn aber mehr als insgesamt 4 Mol. Tetramethylammoniumsulfid auf 2 Mol. Phosphortrichlorid hinzugegeben werden, dann behalten die Lösungen die gelbe Farbe der Auflösungen von Sulfiten in flüssigem Schwefeldioxyd bei.

Verfolgt man den geschilderten Vorgang konduktometrisch, so ergibt sich ein Verlauf der Leitfähigkeitstitrationskurve, wie er in Abbild. 1 wiedergegeben ist. Die Kurve steigt in ihrem ersten Teil ziemlich steil an,



Abbild. 1. Konduktometrische Titration von 109 mg Phosphortrichlorid in 50 cem Schwefeldioxyd mit Tetramethylammonium-sulfid bei -88° .

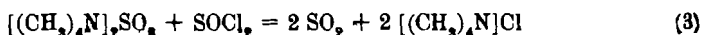
weil das kaum leitende Phosphortrichlorid durch das sich bildende, gut leitende Tetramethylammoniumchlorid ersetzt wird. Während dieser Phase fällt Diphosphortrioxyd P_2O_3 aus. Ein zweiter, kürzerer Teil der Leitfähigkeitstitrationskurve ist weniger steil und reicht von 3 bis zu 4 Mol. Tetramethylammoniumsulfid zu 2 Mol. Phosphortrichlorid. Während dieser Phase findet die Wiederauflösung des Diphosphortrioxys zu einer farblosen Lösung statt.



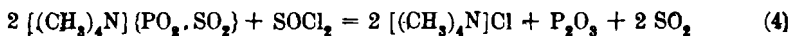
Der dritte, noch etwas weniger steil ansteigende Teil der konduktometrischen Titrationskurve setzt nach 4 Mol. Sulfid ein und läßt die allmählich

wachsende Leitfähigkeit der Lösung durch das überschüssig hinzugegebene, gut lösliche und mittelstark leitende Basenanalogen Tetramethylammoniumsulfid erkennen. Nunmehr wird die Lösung, wie bereits erwähnt, bleibend gelb.

Um die festgestellten Molverhältnisse der miteinander reagierenden Stoffe sicherzustellen, wurden auch noch Rücktitrationen vorgenommen und konduktometrisch verfolgt. Phosphortrichlorid wurde in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und mit Tetramethylammoniumsulfid im Überschuß versetzt; insgesamt waren 6 Mol. Sulfid zu 2 Mol. Phosphortrichlorid hinzugegeben worden. Die entstandene klare, gelbe Lösung wurde nunmehr mit dem „Säurenanalogen“ Thionylchlorid bei $\sim -60^\circ$ zurücktitriert. Wie erwartet, entfärbte sich die Lösung, nachdem 2 Mol. Tetramethylammoniumsulfid durch Thionylchlorid in einer „neutralisationsanalogen“ Reaktion zu Tetramethylammoniumchlorid und Schwefeldioxyd umgesetzt waren:



Nunmehr lag eine farblose, klare Lösung von Tetramethylammoniumsulfidmetaphosphit in flüssigem Schwefeldioxyd vor; daneben ist natürlich reichlich Tetramethylammoniumchlorid gelöst. Bei weiterem Zusatz von Thionylchlorid trübte sich die Lösung, und es fiel Diphosphortrioxyd gemäß folgendem Reaktionsschema aus:



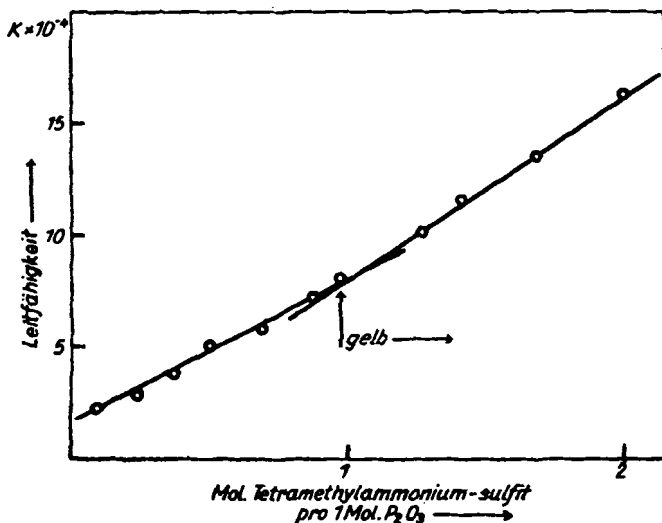
Bei der graphischen Darstellung des Verlaufes der gesamten konduktometrischen Rücktitration zeigt die Kurve einen deutlichen Knickpunkt beim Farbumschlag gelb nach farblos, wenn also in der Schwefeldioxydlösung gerade noch Tetramethylammoniumsulfidmetaphosphit vorliegt, und einen weniger gut erkennbaren, wenn gemäß Reaktion 4 die Ausfällung des Diphosphortrioxyds beendet ist.

Daß es sich bei den Niederschlägen, welche sowohl auftreten, wenn man Phosphortrichlorid in flüssigem Schwefeldioxyd mit Tetramethylammoniumsulfid versetzt (Reaktionsgleichung 1), als sich auch bilden, wenn Tetramethylammoniumsulfidmetaphosphit mit Thionylchlorid umgesetzt wird (Reaktionsgleichung 4), um Diphosphortrioxyd oder ein sehr leicht zersetzliches Schwefeldioxydsolvat desselben handelt, geht aus der analytischen Untersuchung solcher präparativ bereiteten Fällungen hervor. Die unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sorgfältig und wiederholt extrahierten, abfiltrierten und getrockneten Niederschläge enthielten weder Chlorid oder Sulfid noch Sulfat oder stickstoffhaltige Verunreinigungen. Es wurde vielmehr nur Phosphor, und zwar in der dreiwertigen Oxydationsstufe festgestellt. Das so erhaltene Diphosphortrioxyd⁷⁾ steht weiß aus und ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

⁷⁾ Übrigens ist hiermit eine ganz anders geartete Möglichkeit der Darstellung von Diphosphortrioxyd aufgezeigt, welche von dem üblicherweise eingehaltenen Herstellungsverfahren wesentlich abweicht, wonach ja Phosphor bei ungenügender Zufuhr von Luftsauerstoff verbrannt wird und das gebildete Phosphortrioxyd von dem gleichzeitig immer mitentstehenden Phosphorpenoxyd durch fraktionierte Sublimation ziemlich umständlich getrennt werden muß (T. E. Thorpe u. A. E. Tutton, Journ. chem. Soc. London 57, 545 [1890]; L. Wolf u. H. Schmagger, B. 62, 771 [1929]).

3) Das Verhalten des Diphosphortrioxys in flüssigem Schwefeldioxyd und die Bildung des Tetramethylammonium-sulfitmetaphosphits.

Es bleibt noch die Frage offen, welche Beschaffenheit und genaue Zusammensetzung namentlich hinsichtlich des Sulfit- bzw. Schwefeldioxyd-Gehaltes das entstandene Salz hat, das bei den bisherigen Darlegungen als ein Tetramethylammonium-sulfitmetaphosphit angesprochen und formuliert worden ist. Zur Klarstellung wurden präparative Versuche mit dem Ziel der Isolierung dieser Verbindung durchgeführt, bei denen wir von reinem Diphosphortrioxyd ausgingen, welches nach T. E. Thorpe und A. E. Tutton⁸⁾ hergestellt und in dünnwandige, leicht zu zertrümmernde Röhren eingeschmolzen worden war. Diphosphortrioxyd ist in flüssigem Schwefeldioxyd bei tiefen Temperaturen ($\sim -60^\circ$) sehr wenig löslich, geht aber mit Erhöhung der Temperatur reichlicher in Lösung. Die Lösung ist farblos, zeigt praktisch kein Leitvermögen und ist beständig; in ihr reagieren also nicht, wie man das von wäßrigen Lösungen her kennt, sofort Diphosphortrioxyd und Schwefeldioxyd unter Schwefelabscheidung miteinander. Auch bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Bombenrohr ist die Auflösung von Diphosphortrioxyd in flüssigem Schwefeldioxyd tage-, ja wochenlang beständig, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen fällt es allmählich unverändert wieder aus.



Abbild. 2. Konduktometrische Titration von 185 mg P₂O₅ in 50 ccm flüssigem Schwefeldioxyd mit [(CH₃)₄N]₂SO₃ bei -30° .

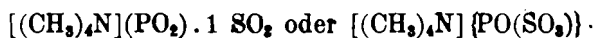
Gibt man zu einer Auflösung von Diphosphortrioxyd in flüssigem Schwefeldioxyd teilweise Tetramethylammoniumsulfitt, so wird die Lösung nach jeder Zugabe vorübergehend gelb, entfärbt sich aber langsam immer wieder bis — in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen (vergl. Reaktionsschema 2) — zu 1 Mol. P₂O₅, 1 Mol. [(CH₃)₄N]₂SO₃

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 57, 545 [1890].

hinzugesetzt ist. Bei weiterer Zugabe von Basenanalogen bleibt dann die Lösung dauernd gelb. Die graphische Darstellung des konduktometrisch beobachteten Reaktionsablaufes ergibt den in Abbild. 2 wiedergegebenen Kurvenzug. Der zwar stumpfe, aber deutlich erkennbare Schnittwinkel zeigt die beendete Bildung des elektrolytisch leitenden Tetramethylammonium-sulfitometaphosphits an. Der Anstieg der zweiten Geraden ist etwas steiler als der der ersten; offenbar leitet das Salz weniger gut als das überschüssig hinzugegebene Basenanalogen.

Bei den Versuchen zur präparativen Darstellung wurden 300—400 mg P_2O_5 unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit in ebenfalls feuchtigkeitsfreiem, verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöst. Zu der in ein Bombenrohr übergeführten Lösung wurde so viel Basenanalogen hinzugesetzt, als dem Verhältnis $P_2O_5 : [(CH_3)_4N]_2SO_3 = 1 : 1$ entspricht. Im Laufe von einigen Stunden ging im zugeschmolzenen Bombenrohr bei Zimmertemperatur die Umsetzung vor sich, die klare, ursprünglich gelbe Lösung war nunmehr nahezu vollständig farblos. Nach dem Öffnen des Bombenrohres wurde das Lösungsmittel bis auf wenige ccm abgedunstet, doch konnte das stark lösliche Salz erst durch Zugabe von völlig trockenem Äther zur Abscheidung gebracht werden, und zwar zunächst als etwas zäher, an den Wänden haftender, weißlicher Niederschlag. Er wurde durch Dekantation mit Äther noch einmal gereinigt und längere Zeit im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Der erhaltene Stoff ist blaßgelblich, sehr feinkrystallin und äußerst feuchtigkeitsempfindlich. In Wasser ist das Salz unter Schwefelabscheidung löslich, da in der wäßrigen Lösung Phosphorige Säure und Schweflige Säure sofort miteinander reagieren.

Die Übersicht über die Ergebnisse der analytischen Untersuchung in der Tafel läßt eindeutig erkennen, daß das erhaltene Salz ein Tetramethylammonium-sulfitometaphosphit von der Zusammensetzung

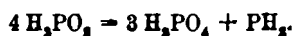


ist. Es muß noch entschieden werden, ob es sich um ein Metaphosphit-Schwefeldioxydsolvat oder um ein komplexes Sulfitometaphosphit handelt.

Tafel.

Bestandteile	Prozentuale Zusammensetzung von $[(CH_3)_4N] P(SO_2)_2$ oder $[(CH_3)_4N] (PO_2) \cdot 2 SO_2$	Prozentuale Zusammensetzung von $[(CH_3)_4N] \{PO(SO_2)\}$ oder $[(CH_3)_4N] (PO_2) \cdot 1 SO_2$	Gefundene Analysenwerte in %
P_2O_5	20.75	27.36	25.6
SO_2	48.30	31.84	32.3
$[(CH_3)_4N]_2O$	30.95	40.80	40.9

Das Tetramethylammonium-sulfitometaphosphit ist ein Salz der Metaphosphorigen Säure HPO_2 , von der bisher Salze noch nicht unzweideutig erhalten werden konnten. Bei den früheren Versuchen, die Metaphosphorige Säure oder ihre Salze durch pyrochemische Verfahren aus der Phosphorigen Säure herzustellen, ergab sich, daß Disproportionierung und Bildung von Phosphorsäure sowie Phosphorwasserstoff eintritt:



4) Bemerkungen zu den Versuchen.

Die Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrationen wurden nach dem visuell beobachtenden Verfahren mittels Wechselstromgalvanometers durchgeführt⁹⁾. Als Leitfähigkeitsgefäß benutzten wir dabei ein solches, welches das Arbeiten bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gestattet und welches kürzlich beschrieben sowie abgebildet worden ist¹⁰⁾.

Die Reinigung des bei den geschilderten Umsetzungen entstandenen Diphosphortrioxyds geschah durch Extraktion mit feuchtigkeitsfreiem, flüssigem Schwefeldioxyd in einer Extraktionsapparatur, welche der von W. Biltz und E. Rahlfs für die Durchführung von Extraktionen mittels verflüssigten Ammoniaks benutzten ähnelte; sie ist an anderer Stelle¹¹⁾ beschrieben und skizziert. Unsere Versuchsanordnung unterschied sich nur insofern von ihr, als der dort mit a bezeichnete Gefäßteil mit einer Schliffkappe an Stelle eines Gummistopfens verschließbar war und am Gefäßteil d noch ein vom Boden abgehendes und dicht neben d nach oben geführtes Glasrohr besaß (ähnlich wie beim linken Gefäßteil a), welches am Ende waagrecht kurz abgelenkt und mit einem Schliffhahn versehen war.

Wie schon erwähnt, wurde das Diphosphortrioxyd nach dem Verfahren von Thorpe und Tutton¹²⁾ durch unvollständige Verbrennung von Phosphor im Luftsauerstoffstrom erhalten; das gleichzeitig dabei entstandene Diphosphorpentaoxyd wird durch einen längeren Glaswollestopfen zurückgehalten. Die Gehaltsbestimmung des erhaltenen Stoffs an P_2O_5 erfolgte nach L. Wolf und W. Jung¹³⁾. Diphosphortrioxyd löst sich in kaltem Wasser unter Bildung von Phosphoriger Säure auf, welche sich in bicarbonatalkalischer Lösung mit überschüssiger Jodlösung zu Phosphorsäure oxydieren läßt. Das überschüssig hinzugesetzte Jod wird mit einer bicarbonatalkalischen Lösung von Arseniger Säure zurücktitriert. Der Phosphortrioxydgehalt unseres Produktes wurde so zu 98.4% gefunden.

Die Ermittlung der analytischen Zusammensetzung des im 3. Abschnitt beschriebenen Tetramethylammonium-sulfitmetaphosphits geschah in der Weise, daß die Verbindung für die Schwefelbestimmung in ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung aufgelöst und der Schwefel in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt und gewogen wurde. Da nachgewiesen war, daß der in dem Salz enthaltene Phosphor in der 3-wertigen Oxydationsstufe vorlag, wurde die Verbindung für die Phosphorbestimmung mit rauchender Salpetersäure oxydiert und in der Lösung der Phosphor in bekannter Weise als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, zu Pyrophosphat verglüht und gewogen. Der Stickstoff der Tetramethylammoniumgruppe wurde durch Halbmikroverbrennung nach Pregl bestimmt.

Die Darstellung und Eigenschaften des für zahlreiche Umsetzungen und Titrationen benötigten Tetramethylammoniumsulfits sind erst kürzlich¹⁴⁾ beschrieben worden.

⁹⁾ G. Jander u. O. Pfundt, „Die Leitfähigkeitstiteration“ in „Physikalische Methoden der analytischen Chemie“, II. Akad. Verlagsges., Leipzig; ferner G. Jander u. O. Pfundt, „Konduktometrische Maßanalyse“, Verlag F. Enke, Stuttgart.

¹⁰⁾ G. Jander u. H. Hecht, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 250, 291 [1943].

¹¹⁾ W. Biltz u. E. Rahlfs, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 166, 358 [1927].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 57, 545 [1890].

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 201, 353 [1931].

¹⁴⁾ G. Jander u. H. Hecht, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 250, 804 [1943].