

Die entsprechende Umsetzung von Amylisocyanat mit Wasserstoffperoxyd führte nach einigen Stunden bei mehreren Ansätzen zu einer sehr heftigen Reaktion, die in zwei Fällen zur Zertrümmerung der Apparatur führte, wobei ein an Peroxyde erinnernder, stechender Geruch festzustellen war. Wir isolierten schließlich in schlechter Ausbeute ein gelbliches Öl von charakteristischem unangenehmem Geruch, Sdp.₁₂ 74–75°. Diese Verbindung konnte von offensichtlich hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen nicht befreit und deshalb nicht analysenrein hergestellt werden. Trotzdem weisen auch in diesem Falle die Analysenwerte darauf hin, daß es sich um Azo-*n*-pentan handelt, das unseres Wissens nach gleichfalls noch nicht beschrieben ist.

100. Ludwig Anschütz † und Heinrich Wirth: Notiz zur Bildung von Pyro-phenyl-phosphonsäure aus Phosphino-benzol und Phenyl-phosphonsäure-dichlorid

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

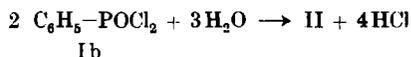
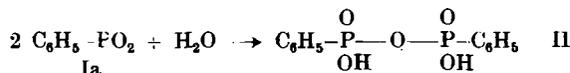
(Eingegangen am 10. November 1955)

Durch Hydrolyse von Phosphino-benzol und Phenyl-phosphonsäure-dichlorid wird Pyro-phenyl-phosphonsäure erstmalig dargestellt.

Obwohl zahlreiche Phosphonsäuren bereits seit langem bekannt sind, ist es bisher niemals gelungen, dieselben in die entsprechenden Pyro-phosphonsäuren überzuführen.

Nach A. Michaelis¹⁾ spaltet die von ihm entdeckte Phenyl-phosphonsäure bei 200 bis 210° Wasser ab, wobei sich u. a. die Pyro-phenyl-phosphonsäure bilden soll. Dieselbe konnte aber nicht isoliert werden, wahrscheinlich, weil gleichzeitig andere schwer abtrennbare Dehydratationsprodukte entstehen.

Als wir uns im Rahmen anderer Untersuchungen²⁾ näher mit dem Phosphino-benzol (Ia) beschäftigten, machten wir die überraschende Beobachtung, daß diese Verbindung, in Benzol oder Chlorbenzol gelöst, bei vorsichtiger Einwirkung von Wasser glatt in Pyro-phenyl-phosphonsäure (II) übergeht. Ebenso läßt sich die Säure aus dem Phenyl-phosphonsäure-dichlorid (Ib) durch Hydrolyse gewinnen.



Der zweite Weg Ib→II ist trotz der leichteren Zugänglichkeit des Phenyl-phosphonsäure-dichlorids weniger empfehlenswert, weil die nebenbei entstehende Salzsäure die weitere Hydrolyse zu Phenyl-phosphonsäure begünstigt.

Pyro-phenyl-phosphonsäure ist in Wasser schwerer löslich als Phenyl-phosphonsäure. Bei genügender Vorsicht läßt sie sich daraus, wenn auch nicht ganz verlustfrei, umkristallisieren. In siedendem Wasser geht sie quantitativ in Phenyl-phosphonsäure über.

Über die Konstitution der Säure kann der Analyse und dem sonstigen Verhalten nach kein Zweifel bestehen.

¹⁾ A. Michaelis u. C. Mathias, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1070 [1874]; Liebigs Ann. Chem. 181, 323 [1876]. ²⁾ L. Anschütz u. H. Wirth, Naturwissenschaften, im Druck.

Beschreibung der Versuche

A. Darstellung von Pyro-phenyl-phosphonsäure (II)

1. aus Phosphino-benzol (Ia): Eine Lösung von 1.85 g Phosphino-benzol³⁾ in 12 ccm Chlorbenzol wurde mit 0.5 ccm Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und einige Zeit sich selbst überlassen. Nach 45 Min. hatte sich ein Kristallbrei gebildet, der abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurde. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz die Säure bei 79.5–80°. Ausb. 1.3 g (66% d. Th.).

2. aus Phenyl-phosphonsäure-dichlorid (Ib): Das verwendete Phenyl-phosphonsäure-dichlorid wurde in Anlehnung an A. Michaelis⁴⁾ durch 7stdg. Einleiten von trockenem Sauerstoff in auf 170–190° erhitztes Phenyl-dichlor-phosphin dargestellt.

Eine Lösung von 5.5 g Phenyl-phosphonsäure-dichlorid in 35 ccm Äther wurde mit 0.76 ccm Wasser (1.5 Moll.) versetzt und unter zeitweiser Kühlung mit fließendem Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Abdekantieren des Äthers wurde die hinterbliebene Masse i. Vak. über Natriumhydroxyd vom anhaftenden Chlorwasserstoff befreit und in kleinen Portionen aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 79.5–80°. Die Ausbeute hängt von der Art des Umkristallisierens ab und beträgt maximal 55%.

$C_{12}H_{12}O_5P_2$ (298.2) Ber. P 20.78 Gef. P 20.55

Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein) Ber. 149.1 Gef. 149.7

B. Hydrolyse zu Phenyl-phosphonsäure

100 mg Pyro-phenyl-phosphonsäure wurden mit 2 ccm Wasser in ein Röhrchen eingeschmolzen und 4 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Röhrchens wurde die wäßrige Lösung weitgehend eingengt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 159–160°.

$C_6H_7O_3P$ (158.1) Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein) Ber. 79.05 Gef. 79.5

101. Horst Baganz und Joachim Pflug* : Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VI. Mitteil.¹⁾: Ringschlußreaktionen des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität,
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 11. November 1955)

Durch Ringschlußreaktion wurden aus 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Brenzcatechin Brenzcatechin- $[\alpha,\beta$ -diäthoxy-äthylen]-äther und mit *o*-Phenyldiamin unter Mitwirkung des als Lösungsmittel vorhandenen Alkohols 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol erhalten. Zum Konstitutionsbeweis wurden die IR- und UV-Spektren mit herangezogen. Wurde diese Reaktion in Äther durchgeführt, so entstand neben dem Benzimidazolderivat Chinoxalin und 2-Hydroxy-chinoxalin. Der Reaktionsablauf wird diskutiert.

Im Anschluß an frühere Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit der 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane^{1–3)} sollte untersucht werden, inwieweit 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane befähigt sind, mit geeigneten aromatischen Verbindungen unter Ringschluß zu reagieren.

³⁾ Dargestellt nach A. Michaelis u. F. Rothe, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 1748 [1892].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 818 [1873]; Liebigs Ann. Chem. 181, 301 [1876].

*) Auszug aus der Diplomarbeit über Darstellung und Untersuchung des Brenzcatechin-2.3-diäthoxy-äthylenäthers.

¹⁾ V. Mitteil.: H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954].

²⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 87, 1373 [1954].

³⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 87, 1725 [1954].