

## 320. Arthur Simon und Claus Stölzer: Über einige Ester kondensierter Phosphorsäuren

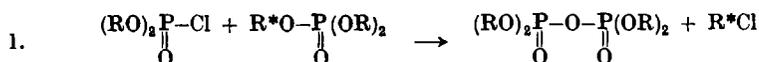
[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 5. Juni 1956)

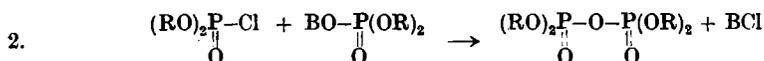
Im Zusammenhang mit anderweitigen spektroskopischen Arbeiten werden präparativ-analytische Untersuchungen an Reaktionen zwischen Monoester-dichloriden der Phosphorsäure und den entsprechenden Diester-phosphorsäuren durchgeführt. Hierbei werden durch Kondensation mit oder ohne Zusatz einer tertiären organischen Base Ester der Tri(poly)-phosphorsäure gewonnen.

Zur Charakterisierung und Identifizierung der erhaltenen Produkte wird u. a. die Infrarotspektroskopie herangezogen.

Zur Darstellung reiner Ester kondensierter Phosphorsäuren werden in der modernen Literatur im wesentlichen zwei Wege angegeben<sup>1,2)</sup>:



Darin bedeuten R: beliebige Alkylgruppen, R\*: niedere Alkylgruppen (z. B.  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ). Die Umsetzung geschieht bei 100–150° und häufig in inerten Lösungsmitteln.



Hierbei bedeuten R: Alkyl- oder Arylgruppen und B: tertiär-organischer oder anorganischer Basenrest, z. B.  $\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}$ ;  $\text{Na}^\oplus$ ,  $\text{Ag}^\oplus$ . Reaktionen dieses Typs werden teils bei erhöhter Temperatur, teils unter Kühlung, und zwar meist unter Benutzung inerner Lösungsmittel ausgeführt.

Daneben spielt eine untergeordnete Rolle die Darstellung aus den Silber-salzen kondensierter Phosphorsäuren und den entsprechenden Alkyljodiden.

Die präparative Verwendung des Pyrophosphorsäure-tetrachlorides,  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ , zur Darstellung von Estern kondensierter Phosphorsäuren wird in den wenigen hierüber vorliegenden neueren Veröffentlichungen ungünstig beurteilt (z. B. l. c.<sup>3)</sup>). Dies steht in Widerspruch zu den Ergebnissen älterer Autoren<sup>4,5)</sup>, die angeben, in thermischer Reaktion bei ca. 100° und sogar ohne Verwendung eines Lösungsmittels organische Derivate des  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  dargestellt zu haben. – Eigene in dieser Richtung durchgeführte Versuche erweisen, daß eine Verwendung des Pyrophosphorsäurechlorides zur Darstellung von Estern kondensierter

<sup>1)</sup> G. Schrader, Organ. Phosphor-Verbindungen als neuart. Insektizide, Angew. Chem. 22, [1950], Beiheft 62.

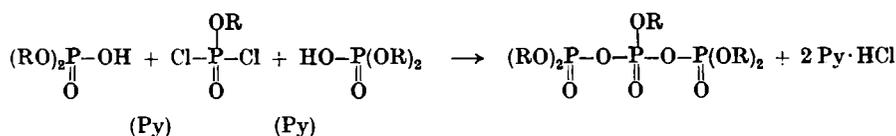
<sup>2)</sup> A. D. F. Toy, a) J. Amer. chem. Soc. 70, 3882 [1948]; b) ebenda 71, 2268 [1949]; c) ebenda 72, 2065 [1950].

<sup>3)</sup> T. Wagner-Jauregg u. H. Griesshaber, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1 [1937].

<sup>4)</sup> L. Ladewig, Dissertat., Rostock 1896. <sup>5)</sup> M. Riegel, Dissertat., Rostock 1896.

sierter Phosphorsäuren nicht zweckmäßig ist\*). Es ist anzunehmen, daß dies eine Folge der Instabilität des  $P_2O_3Cl_4$  ist, durch dessen enorme Reaktionsfähigkeit die P—O—P-Brücke stets an der Umsetzung mit beteiligt wird. Reaktionen von  $P_2O_3Cl_4$  in Substanz bei 100° ohne Zerstörung des Molekülgerüsts sind somit unwahrscheinlich.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Reaktionen zwischen Monoester-dichloriden der Phosphorsäure,  $(RO)P(O)Cl_2$ , und den entsprechenden Diester-phosphorsäuren,  $(RO)_2P(O)OH$ . Im Molansatz 1:2 entstehen hierbei nach dem zweiten der oben angegebenen Reaktionswege Ester der Tri(poly)-phosphorsäure. Die Reaktionen wurden z. T. mit, z. T. ohne Zusatz einer tertiären organischen Base durchgeführt. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



#### A. Reaktionen von $OP(OC_2H_5)Cl_2$ mit 2 $OP(OC_2H_5)_2OH$ und 2 Pyridin

Das nach obiger Umsetzung erhaltene Pentaäthyl-tri(poly)-phosphat (PTP) ist ein gelbliches, geruchloses, mäßig viscoses Öl. Die Reaktion gegen Indikatorpapier ist — sofort nach der Darstellung — neutral, nach einigen Stehenlassen in nicht vollkommen luftdicht verschlossenen Gefäßen jedoch leicht sauer. Die Substanz ist mit stark saurer Reaktion in Wasser löslich.

Dieser Körper ist nach G. M. Kosolapoff<sup>6)</sup> aus Natrium-diäthyl-phosphat und Dichlor-monoäthyl-phosphat unter nachfolgender Chlorierung und Behandlung mit Alkohol, sowie von R. Rätz und E. Thilo<sup>7)</sup> aus Silberpyrophosphat und Äthyljodid erhalten worden. Zur Identifizierung unseres Kondensationsproduktes haben wir uns hauptsächlich der von Rätz und Thilo ausführlich beschriebenen Identifikationsreaktionen bedient.

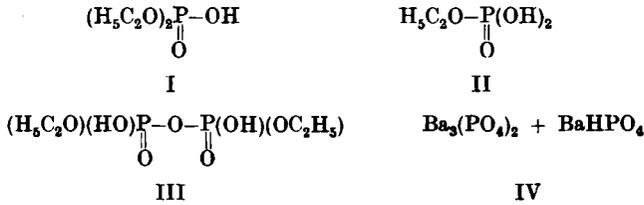
Analyse und Molekulargewicht bestätigen die Bruttoformel. Auch die von Rätz und Thilo schon beschriebene große Hydrolyseempfindlichkeit als Charakteristikum für Ester kondensierter Phosphorsäuren mit niedrigmolekularem aliphatischem Rest konnten wir beobachten. Unter Aufspaltung der P—O—P-Brücke geht beispielsweise Tetraäthyl-pyrophosphat in 2 Moll. Diäthyl-phosphorsäure über.

PTP bildet — noch bedeutend leichter — 1 Mol. Monoäthyl- und 2 Moll. Diäthyl-phosphorsäure. Die Hydrolyse greift dabei nicht an den beiden P—O—P-Brücken des Tri(poly)-phosphats gleichzeitig und in derselben Stärke an, sondern der Abbau verläuft unter Bildung eines Pyrophosphorsäure-

\*) Höchstens lassen sich bei starker Kühlung und in Lösung noch Produkte mit Pyrophosphorsäure-Konstitution erzielen; zumindest erhielten wir bei entsprechenden Versuchen geringe Anteile höhersiedender Produkte.

<sup>6)</sup> Amer. Pat. 2503204 [1950]; C. 1951 I, 252. <sup>7)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 272, 333 [1953].

derivats als Zwischenprodukt. – Wir konnten in Übereinstimmung mit den genannten Autoren die folgenden vier Zerfallsprodukte (als Bariumsalze) getrennt voneinander und in fast quantitativer Ausbeute isolieren:



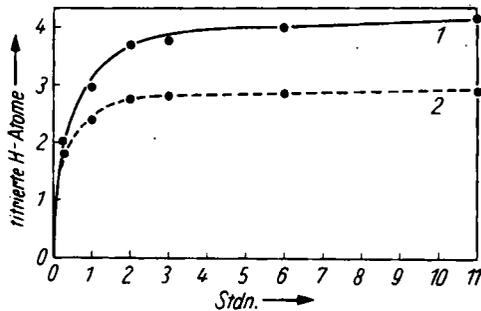
Die Verbindungen III und IV ergeben sich bezüglich der alkoholischen Komponente aus einer als Sekundärreaktion verlaufenden Verseifung der Äthoxylgruppen.

Die zeitliche Verfolgung der Hydrolyse, deren Ergebnisse Tafel 1 zeigt, liefert eine weitere Bestätigung des Umsetzungsverlaufes. Zeitlicher Gang und Mengenverhältnis der Hydrolyseprodukte entsprechen der Erwartung\*).

Tafel 1. Hydrolyse von Pentaäthyl-triphosphat

Hydrolysendauer	Ba[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	BaC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Ba(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BaHPO <sub>4</sub> + Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
60 Min. ....	1.0712 g	0.4319 g	0.1083 g	(nur Trübung)
150 Min. ....	1.0504 g	0.5956 g	0.0507 g	0.0408 g
360 Min. ....	1.0002 g	0.6816 g	0.0160 g	0.0674 g
Theor. bei vollst. Hydrolyse ohne Verseif. d. Äthoxylgruppen .	1.1220 g	0.6990 g	–	–

Desgleichen steht die durch Titration von verschieden lange hydrolysierten PTP-Proben mit Natronlauge erhaltene Kurve in Übereinstimmung mit den durch Trennung der Ba-Salze gewonnenen Ergebnissen.

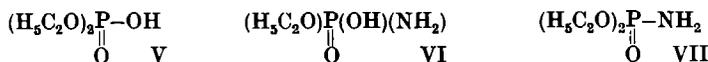


Abbild. 1. Hydrolysenkurven von Pentaäthyl-triphosphat, titriert mit Phenolphthalein (1), mit Mischindikator (2)

\* ) Wegen der ausführlichen Hydrolysegleichungen und ihrer Begründung im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Tafel 1 wird auf die Diplomarbeit von C. Stölzer, Dresden 1955, verwiesen.

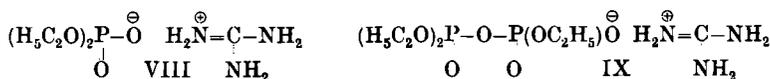
Die Kurve läßt erkennen, daß die vier erwarteten titrierbaren H-Atome auch gefunden werden. Nach ca. 3–4 Stdn. ist die Hydrolyse auf diesem Punkt angelangt. Der weitere Kurvenanstieg ist der – natürlich sehr schwach auftretenden – Esterverseifung zuzuschreiben. Außerdem erweist es sich auch hier, daß die Hydrolyse nicht vollständig, sondern unter anfänglicher Bildung eines Pyrophosphorsäurederivates verläuft: Die mit Mischindikator ermittelte Kurve müßte genau drei titrierbare H-Atome anzeigen, bleibt aber etwas darunter. Die gleiche Erscheinung kann bei der mit Phenolphthalein aufgenommenen Kurve nicht beobachtet werden, da hier die durch teilweise Verseifung von Diäthyl-phosphorsäure neu entstandenen OH-Gruppen mit erfaßt werden, wodurch eine Überkompensation des obigen Effektes entsteht.

Die Ammonolyse unseres PTP lieferte ebenfalls die folgenden von Rätz und Thilo bereits beobachteten drei Produkte bzw. deren Ammoniumsalze:

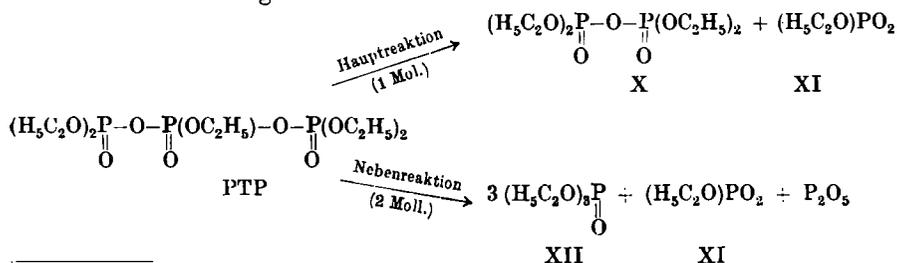


Bei der Umsetzung mit Anilin fanden wir in Übereinstimmung mit Rätz und Thilo Diäthyl-phosphorsäure-anilid,  $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{P}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Die Umsetzung mit Guanidincarbonat ergab in mehreren verschieden abgewandelten Versuchen Guanidonium-diäthyl-phosphat (VIII). Das Guanidoniumsalz einer Triäthyl-pyrophosphorsäure (IX) (Rätz und Thilo) konnte nicht isoliert werden. Möglicherweise befindet es sich in den sehr kleinen Anteilen öligler Substanz, die bisher nicht näher untersucht wurden.



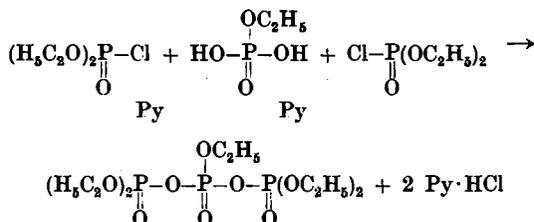
Zur Hochvakuumdestillation des PTP: Aus einer Notiz von Rätz und Thilo war nur bekannt, daß sich PTP im Hochvakuum nur unter völliger Zersetzung destillieren läßt. Dies bestätigte sich bei unseren Versuchen. Als Zersetzungsprodukte traten etwas Triäthyl-phosphat (XII) und interessanterweise vor allem Tetraäthyl-pyrophosphat (X) auf. Im Rückstand fand sich (kondensiertes) Äthyl-metaphosphat (XI). Auch H. Tolkmith<sup>8)</sup> hatte die Bildung eines Pyrosäurederivates beim thermischen Abbau einer organischen Tri(poly)-säureverbindung (des Dekamethyl-tri(poly)-phosphor-amids) beobachtet. Die Zersetzungsgleichung des PTP kann somit in Analogie zu Tolkmith wie folgt formuliert werden:



<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 5270 [1953].

B. Reaktion von 2  $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  mit  $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$  und 2 Pyridin

Außer der Synthese 1 (S. 2254) für PTP – 2 Moll. einbasischer Säure + 1 Mol. Dichlorprodukt + 2 Moll. Pyridin – gelang eine Synthese 2: 1 Mol. zwei-basischer Säure + 2 Moll. Monochlorprodukt + 2 Moll. Pyridin.



C. Reaktion von  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$  mit 2  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$  und 2 Pyridin bzw. ohne tertiäre organische Base

Die nach der eingangs genannten Kondensationsreaktion gewonnenen Substanzen stellen dickflüssige, fast geruchlose, gelbliche bis bräunliche Öle dar.

Pentaphenyl-tri(poly)-phosphat (PPTP) wurde bereits von M. Riegel<sup>5)</sup> aus  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  und Phenol in bisher noch nicht aufgeklärter Reaktion dargestellt. – Da gegen Umsetzungen mit  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  Bedenken vorlagen und neuere Forschungen<sup>2c, 9, 10)</sup> zudem ergeben hatten, daß einige von Riegel ebenfalls mit  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  dargestellte Produkte andere Eigenschaften als die von ihm angegebenen besitzen, wurde die Riegelsche PPTP-Synthese nachgearbeitet. Es wurde jedoch ein Produkt gefunden, daß in allen Eigenschaften mit dem auf andere Weise dargestellten PPTP identisch war. Diese Synthese ergibt damit eine Erklärung für das Verhalten von kondensierten Phosphorsäurephenylestern gegenüber speziellen halogenhaltigen Agenzien (s. u.).

Die auf den verschiedenen Reaktionswegen dargestellten PPTP-Präparate verhielten sich bei den nachfolgend dargelegten Untersuchungen völlig gleich.

Analyse und Molekulargewicht brachten die erwarteten Werte. Noch leichter als die kondensierten Ester mit niedrigmolekularem aliphatischem Rest werden die kondensierten Phenyl-ester durch Hydroxyl- und Aminogruppen enthaltende Agenzien gespalten<sup>9, 10)</sup>. Zu Untersuchungszwecken eignet sich besonders die Reaktion mit Anilin, da die hierbei entstehenden Verbindungen eine sehr gute Kristallisationsfähigkeit besitzen. In zahlreichen unter verschiedenen, namentlich auch sehr milden Bedingungen durchgeführten Versuchen wurden stets die folgenden Verbindungen erhalten:



XIII. Diphenyl-phosphorsäure-anilid      XIV. Anilinium-diphenyl-phosphat

Die beiden Stoffe fanden sich als Rohprodukte im Mengenverhältnis von ca. 1:2. Es ist zu bemerken, daß das Aniliniumsalz erst nach mehrmaligem

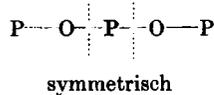
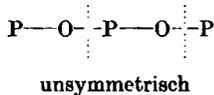
<sup>9)</sup> N. S. Corby, G. W. Kenner u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1952, 1234.

<sup>10)</sup> H. S. Mason u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1951, 2267.

Umkristallisieren den richtigen N-Gehalt aufwies. Vorher lag dieser stets zu hoch, der Schmelzpunkt entsprechend um 8–10° zu tief.

Zum Mechanismus der Zersetzung von PPTP mit Anilin: Bisher wurden zwei ähnliche Reaktionen studiert: Rätz und Thilo<sup>7)</sup> untersuchten die Ammonolyse von Pentaäthyl-tri(poly)-phosphat\*). A. Hood und W. Lange<sup>11)</sup> studierten die Hydrofluorolyse von verschiedenen Äthyl-(poly)phosphaten.

Die genannten Autoren kommen auf Grund der isolierten Abbauprodukte zu dem Schluß, daß die Spaltung unsymmetrisch verläuft:



Obwohl in der von uns studierten Reaktion das mittlere „unsymmetrische“ Spaltprodukt nicht isoliert werden konnte, dürfte auch hier der gleiche Mechanismus vorliegen. U. a. geben die hohen N-Werte des Anilinium-diphenylphosphats sowie das Ausbeuteverhältnis der beiden gewonnenen Rohprodukte einen Anhaltspunkt für das Vorhandensein des Mittelgliedes, das also zusammen mit dem Aniliniumsalz anfällt. Die Schwierigkeit einer präparativen Trennung der beiden salzartigen Körper beruht auf der Ähnlichkeit der Eigenschaften.

Ein „symmetrischer“ Spaltungsverlauf, wie ihn Riegel<sup>5)</sup> angibt, würde das Auffinden des Monophenyl-phosphorsäure-dianilids voraussetzen. Dieses Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden, auch nicht bei Verwendung des Riegelschen PPTP.

Die Umsetzung mit NH<sub>3</sub> bestätigte die große Reaktionsfähigkeit des PPTP gegenüber NH<sub>2</sub>-haltigen Substanzen. Neben Diphenyl-phosphorsäure-amid als eindeutig identifiziertem Produkt fiel eine farblose wasserlösliche Substanz an, bei der es sich um die erwarteten salzartigen Verbindungen handelt.

Zur Einwirkung von Luftfeuchtigkeit: Nach H. S. Mason und A. R. Todd<sup>10)</sup> ist Tetraphenyl-pyrophosphat sehr leicht der Hydrolyse zugänglich. Wir fanden dasselbe auch von unserem Produkt. Setzt man PPTP einige Tage der Zimmerluft aus, so scheidet sich die vornehmlich gebildete Diphenyl-phosphorsäure in strahligen Kristallen ab.

Vakuum- und Hochvakuumdestillation: Es konnte zunächst nicht angenommen werden, daß eine so hoch kondensierte und hochmolekulare Verbindung wie PPTP destillierbar ist. Wie die angestellten Versuche zeigen, ist dies jedoch – von geringen Zersetzungserscheinungen abgesehen – der Fall. Nach kleinem Vorlauf geht fast das gesamte angewendete Rohprodukt bei einer Temperatur von 320 bis 350°/12 Torr über. Die Breite des Siedepunktsbereichs rührt vielleicht z. T. daher, daß das Destillat stoßweise und sehr schnell kommt.

\*) Vergl. auch die Spaltung von organischen Pyrophosphaten mit verschiedenen Aminen<sup>9)</sup>. <sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 4956 [1950].

Außer aus den analytischen Werten und Molekulargewichten (s. Versuchsteil) kann auch hieraus auf eine geringe Zersetzung während der Destillation geschlossen werden. — Jedoch war festzustellen, daß vor und nach der Destillation gleichartige Produkte vorliegen. Die Zersetzung kann also nicht als völlige Zerstörung des die (poly)-Ester charakterisierenden Molekülgerüsts aufgefaßt werden.

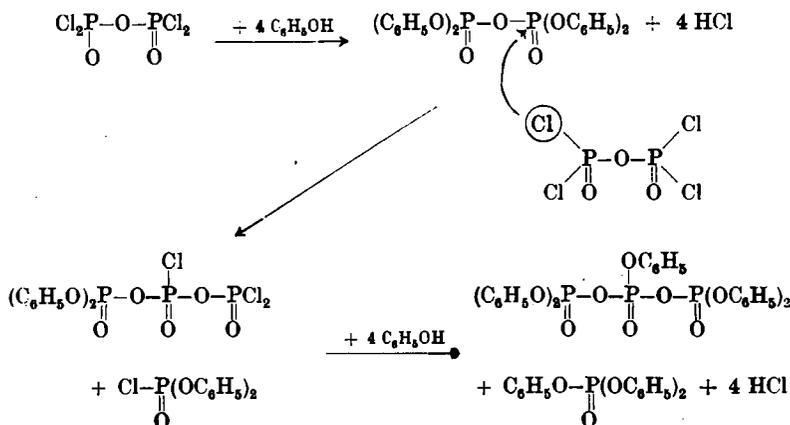
Die Anwendung von Hochvakuum brachte weder Verbesserung der Reinheit noch Änderung des eigenartigen Siedeverlaufs.

### Zum Reaktionsverlauf der Riegelschen PPTP-Synthese

Neben den schon beschriebenen Reaktionen von P—O—P-Brücken mit  $\text{NH}_3$ , HF,  $\text{H}_2\text{O}$  und Anilin sind auch Umsetzungen bekannt, bei denen  $\text{PCl}_5$  zum Aufspalten von P—O—P-Bindungen Verwendung fand<sup>8)</sup>. Danach ist eine so hoch chlorierte und reaktionsfähige Verbindung wie  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  wahrscheinlich ebenfalls zur Trennung von P—O—P-Brücken geeignet. Das gilt besonders für solche labile P—O—P-Bindungen wie die im PPTP.

Riegel konnte für die Entstehung von PPTP bei der Umsetzung von  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  mit Phenol keine Deutung angeben. Diese ergibt sich jedoch in einfacher Weise, wenn man berücksichtigt, daß Pyrophosphorsäurechlorid eine Spaltung von P—O—P-Brücken herbeiführen dürfte. Hiermit wäre zugleich eine Erklärung für das häufige Versagen von  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  als Ausgangsprodukt bei der Synthese von Pyrophosphorsäurederivaten gegeben.

Unter den angegebenen Gesichtspunkten ist der (schematische) Verlauf der Riegelschen Synthese folgendermaßen zu formulieren:



Alle von Riegel und auch von uns aufgefundenen Reaktionsprodukte sind mit dieser Ableitung vereinbar und finden durch sie ihre Erklärung.

Wie weitere, später zu veröffentliche Versuche erkennen lassen, dürften auch andere Agenzien des Typs  $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  geeignet sein, P—O—P-Brücken aufzuspalten.

## D. Die Infrarotspektren

(mitbearbeitet von Hubert Dutz)

Unsere präparativen und analytischen Untersuchungen haben wir durch Infrarotuntersuchungen ergänzt und kontrolliert.

Es wurden zunächst die Spektren zahlreicher einfacherer Ester der Phosphorsäure aufgenommen und mit einigen bereits von anderen (l. c.<sup>12</sup>) und hierunter angeführten Autoren) erhaltenen verglichen.

Im Rahmen des Auflösungsvermögens unserer selbstgebauten Apparatur konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Weiterhin gelang es, einige auf verschiedenem Wege erhaltene Reaktionsprodukte infolge der Gleichheit ihrer Infrarotspektren als identisch zu erkennen.

Von unmittelbarer Bedeutung erwiesen sich zwei Bezirke innerhalb des mit unserer Apparatur zugänglichen Meßbereiches von 2.0 bis 11.2  $\mu$ .

Zwischen 2564 und 2632  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich ein Absorptionsmaximum bei Verbindungen mit P-OH-Bindung. Die Zuordnung der sehr starken, allerdings breiten Bande zur P-OH-Valenzschwingung ist durch die Arbeiten von L. W. Daasch und D. C. Smith<sup>13</sup>, L. J. Bellamy und L. Beecher<sup>14</sup>, D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe<sup>15</sup> u. a. gesichert. Die am Reaktionsende unserer Kondensationen erwartete vollständige Umsetzung der Säure konnte durch den Wegfall der P-OH-Absorptionsbande bestätigt werden. Lediglich bei den aus Phenylestern erhaltenen (noch undestillierten) Reaktionsprodukten war im Spektrum noch eine gewisse Menge Säure nachweisbar (s. dazu Abbild. 3, III, die praktisch denselben Verlauf zeigt). Dies steht in Übereinstimmung mit der enormen Hydrolysenempfindlichkeit dieser Körper, wie eine eigens durchgeführte Versuchsreihe ergab.

Frisch destilliertes PPTP (Abbild. 3, I) zeigt zwischen 2564 und 2632  $\text{cm}^{-1}$  fast keine Absorption. Nach längerem Aufbewahren der gewonnenen Substanz in nicht luftdicht verschlossenen Gefäßen war P-OH wieder nachweisbar. Die Stärke der Absorptionsbande erwies sich als proportional der Aufbewahrungsdauer (II < III).

Die von Bellamy und Beecher<sup>14</sup>) bei sauren Phosphorverbindungen zusätzlich gefundenen breiten und flachen Absorptionen in den Gebieten 1600 und 2270  $\text{cm}^{-1}$  wurden von uns ebenfalls beobachtet (Abbild. 3, III). Eine einwandfreie Zuordnung dieser Banden konnte bisher noch nicht erfolgen.

Der zweite für uns interessante Bezirk des Spektrums liegt zwischen 943 und 980  $\text{cm}^{-1}$ . Hier findet sich eine dem Strukturelement P-O-P zugeordnete Absorptionsbande. Dieser Zuordnung liegt jedoch erst verhältnismäßig wenig experimentelles Material zugrunde<sup>15-18</sup>), so daß sie noch als unsicher betrachtet werden muß. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die bisher veröffent-

<sup>12</sup>) R. C. Gore, Discuss. Faraday Soc. 1950, 138; M. Halmann u. S. Pinchas, J. chem. Soc. [London] 1953, 626; C. I. Meyrick u. H. W. Thompson, ebenda 1950, 225.

<sup>13</sup>) Analytic. Chem. 23, 853 [1951].

<sup>14</sup>) J. chem. Soc. [London] 1952, 475, 1701; ebenda 1953, 728.

<sup>15</sup>) J. chem. Soc. [London] 1954, 493.

<sup>16</sup>) E. D. Bergmann, U. Z. Littauer u. S. Pinchas, J. chem. Soc. [London] 1952, 847.

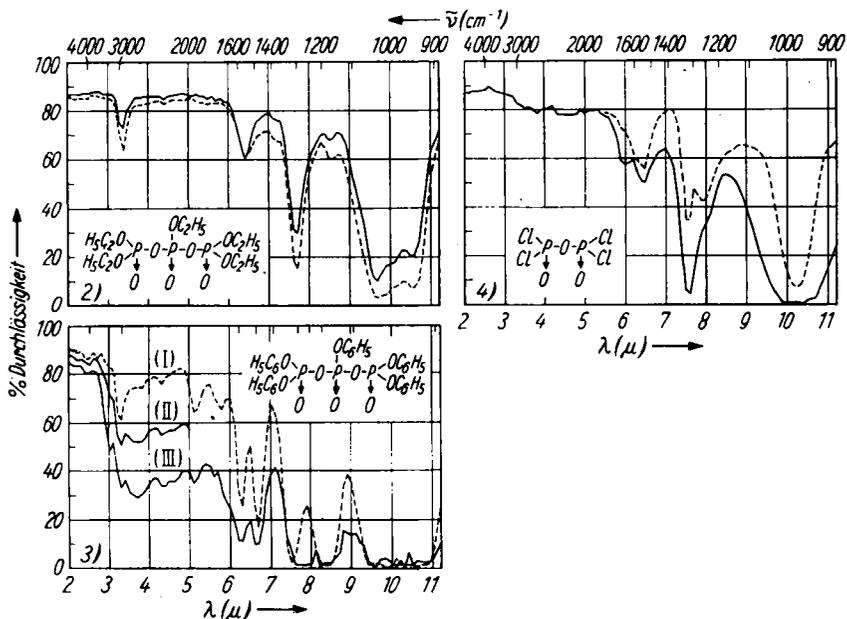
<sup>17</sup>) B. Holmstedt u. L. Larsson, Acta chem. scand. 5, 1179 [1951].

<sup>18</sup>) Ultrarotspektrum u. chem. Konstitution; deutsche Übersetzung von W. Brügel, D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1955.

lichten Werte sich alle sehr gut decken, wenigstens was die Lage der Absorptionsmaxima anbelangt, wenn auch die Intensitäten nach L. J. Bellamy<sup>18)</sup> sehr veränderlich sein sollen.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß eine Zuordnung der im 950-cm<sup>-1</sup>-Gebiet gefundenen Absorptionsbanden zum P-O-P-Glied durch neuere Raman-Forschungen gestützt wird. C. Barthelk<sup>19)</sup> gelangte bei der Untersuchung von Salzen der Pyrophosphorsäure zu dem Ergebnis, daß eine bei den verschiedenen Salzen im Bereich von 917 bis 975 cm<sup>-1</sup> beobachtete Linie der P-O-P-Kettenvalenzschwingung zuzuschreiben ist.

Wir beobachteten beim Penta-äthyl-ester der Tri(poly)-phosphorsäure (Abbild. 2) eine sehr starke Bande zwischen 943 und 952 cm<sup>-1</sup>. Beim Penta-



Abbild. 2-4. Infrarotspektren von Phosphorsäureestern

Abbild.	Verbindung	Schichtdicke in mm	Verdünnung mit CCl <sub>4</sub>
2	Pentaäthyl-tri(poly)-phosphat, aus Diäthylphosphorsäure und Dichlor-äthylphosphat mit Py in Benzol (—), aus Monoäthylphosphorsäure und Chlor-diäthylphosphat mit Py in Äther (----)	0.12	1:20
3	Pentaphenyl-tri(poly)-phosphat, I frisch destilliert, II und III nach verschieden langem Aufbewahren	0.07	1:1
4	Pyrophosphorsäure-tetrachlorid	0.12	1:20 1:2

<sup>19)</sup> Diplomarb., Dresden 1954; Vortrag E. Steger, Ref.: Angew. Chem. **67**, 408 [1955].

phenyl-ester (Abbild. 3) tritt gerade an dieser interessanten Stelle des Spektrums eine starke Absorptionsbande eines anderen Strukturelementes auf. Infolge des begrenzten Auflösungsvermögens unserer Apparatur konnten verschiedene kleinere Knickungen und Spitzen in den erhaltenen Kurven nicht schärfer herausgearbeitet werden. Auch gestattete die geringe Löslichkeit der Substanzen in  $\text{CCl}_4$  nicht die Anwendung der an sich erforderlichen Verdünnung. Die Auswertung dieses Aufnahmebereiches hinsichtlich der P—O—P-Konfiguration mußte deshalb zurückgestellt werden. Hingegen konnten wir bei der Untersuchung des Geutherschen<sup>20)</sup> Pyrophosphorsäure-tetrachlorids im fraglichen Gebiet wieder eine sehr starke Absorption feststellen (Abbild. 4). Das Spektrum von  $\text{POCl}_3$  zeigt diese Bande nicht (971 bis  $980\text{ cm}^{-1}$ <sup>13)</sup>). — Die leichte Frequenzverschiebung gegenüber den organischen Pyrophosphaten (etwa  $950 \rightarrow 975\text{ cm}^{-1}$ ) dürfte in den völlig andersartigen Substituenten ihre Erklärung finden.

Für das Tetraäthyl-pyrophosphat können wir die bisher gefundene charakteristische Bande zwischen  $952$  und  $962\text{ cm}^{-1}$  bestätigen.

Herrn Prof. Dr. Boetius und Herrn Dipl.-Chem. Gutbier sind wir für die Durchführung der N-, C- und H-Bestimmungen zu großem Dank verpflichtet. Auch der Firma Isis-Chemie, Zwickau, möchten wir an dieser Stelle für die in jeder Weise gewährte Unterstützung unseren Dank aussprechen.

### Beschreibung der Versuche

#### Ausgangssubstanzen

Diäthyl-phosphorsäure: Nach A. D. F. Toy<sup>2 a)</sup> sowie analog einer Vorschrift von I. Dostrovsky und M. Halmann<sup>21)</sup> für Diisopropyl-phosphorsäure. Monoäthyl-phosphorsäure: Ebenfalls analog Dostrovsky und Halmann, ausgehend von Dichlor-monoäthyl-phosphat.

Diphenyl-phosphorsäure: Nach J. M. A. Hoeflake<sup>22)</sup>; W. Autenrieth<sup>23)</sup>.

Monochlor-diäthyl-phosphat: Nach F. R. Atherton, H. T. Howard und A. R. Todd<sup>24)</sup>.

Monochlor-diphenyl-phosphat: Nach G. Jacobsen<sup>25)</sup>; M. Rapp<sup>26)</sup>.

Dichlor-monoäthyl-phosphat: Nach A. Michaelis<sup>27)</sup>; B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild und J. G. E. Wilding<sup>28)</sup>.

Dichlor-monophenyl-phosphat: Nach G. Jacobsen<sup>25)</sup>; M. Rapp<sup>26)</sup>.

Tetraäthyl-pyrophosphat: Nach A. D. F. Toy<sup>2 a)</sup>.

Pyrophosphorsäure-tetrachlorid: Nach A. Geuther und A. Michaelis<sup>20)</sup>; R. Klement, O. Koch und K. H. Wolf<sup>29)</sup>; R. Klement und K. H. Wolf<sup>30)</sup>.

Analysenmethoden: Die Substanzen wurden in der Wurzschnitt-Bombe unter Verwendung von Aluminium-Hülsen als Substanzgefäße<sup>31)</sup> aufgeschlossen. Die P-Bestimmung erfolgte maßanalytisch über den Phosphormolybdat-Komplex. C, H und N wurden nach der üblichen Verbrennungsmethode im Halbmikroverfahren bestimmt.

<sup>20)</sup> A. Geuther u. A. Michaelis. Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 766 [1871].

<sup>21)</sup> J. chem. Soc. [London] 1953, 502.

<sup>22)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36, 24 [1916] (durch Beilstein E I, Bd. 6, 95).

<sup>23)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2369 [1897].

<sup>24)</sup> J. chem. Soc. [London] 1948, 1106.

<sup>25)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1519 [1875].

<sup>26)</sup> Liebigs Ann. Chem. 224, 156 [1884].

<sup>27)</sup> Liebigs Ann. Chem. 326, 129 [1903].

<sup>28)</sup> J. chem. Soc. [London] 1948, 695.

<sup>29)</sup> Naturwissenschaften 41, 139 [1954].

<sup>30)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 282, 149 [1955].

<sup>31)</sup> W. Perkow u. H. Koddebusch, Z. analyt. Chem. 186, 189 [1952].

Nach Angabe mehrerer Autoren, z. B. R. Rätz und E. Thilo<sup>32)</sup>, fallen die C-Werte in organischen P-Verbindungen häufig zu hoch aus. Wir beobachteten dies ebenfalls, wie die Analysenzahlen zeigen. Die Substanzen ließen sich alle sehr schwer verbrennen. Erst in reinem Sauerstoff konnten reproduzierbare Werte erzielt werden, die jedoch alle höher liegen, als den theoretischen Werten entspricht. Beim Vergleich einzelner Werte ergibt sich der Eindruck einer Proportionalität zwischen P-Gehalt und +Fehler. — Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

#### A. Reaktion von $OP(OC_2H_5)_2Cl_2$ mit $2OP(OC_2H_5)_2OH$ und $2Pyridin$ ; Penta-äthyltri(poly)-phosphat (PTP)

Als Apparatur diente ein 500-ccm-Dreihalskolben mit Thermometer, KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit Sicherung gegen Luftfeuchtigkeit durch  $P_2O_5$ -Rohr). Gekühlt wurde mit Eis-Kochsalzgemisch.

Ansatz: 15.9 g Dichlor-monoäthyl-phosphat (0.097 Mol) + 30.0 g Diäthylphosphorsäure (0.195 Mol), gelöst in 150 ccm absol. Äther oder Benzol. 15.6 g wasserfreies Pyridin (0.197 Mol; 0.2 g = 0.002 Mol Überschuß), gelöst in 50 ccm absol. Äther oder Benzol.

Durchführung: Unter Kühlung und starkem Rühren läßt man die Pyridinlösung zur Lösung der Phosphorester zutropfen. Die Temperatur soll mit Äther als Lösungsmittel unter  $+2^\circ$ , mit Benzol zwischen  $+5$  und  $+8^\circ$  gehalten werden. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 30 Min. bei ca.  $0^\circ$  und 60 Min. bei  $35^\circ$ . Mit Benzol als Lösungsmittel erwärmt man noch weitere 10 Min. auf  $50^\circ$ . — Beim Abtrennen des  $Py \cdot HCl$  mittels Büchnertrichters muß durch Aufblasen von trockenem Stickstoff für möglichsten Feuchtigkeitsexausschluß Sorge getragen werden. Der Filtrerrückstand wird mit absol. Äther oder Benzol nachgewaschen. — Mit Benzol als Lösungsmittel und Waschmittel ist der  $Py \cdot HCl$ -Niederschlag noch mit Äther von den Benzolresten zu befreien. — Das Filtrat wird zunächst i. Vak. durch einen feinen Strom völlig trockener Luft vom Lösungsmittel befreit. Die letzten Reste desselben werden i. Hochvak. entfernt (180 Min. bei  $35^\circ$ ). Hierbei scheidet sich meist noch etwas  $Py \cdot HCl$  ab, das am Ende des ganzen Darstellungsprozesses durch Filtration mit G-4-Stielfritte abgetrennt wird.

Die Hauptmenge Pyridin-hydrochlorid wird im Vak.-Exsiccator über  $P_2O_5$  vom Äther befreit.  $Py \cdot HCl$  gef.: 21.9 g; theoret. 22.4 g. Die gleiche Ausbeute erhält man auch bei Pyridinüberschuß. Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Alkohol-Äther:  $83^\circ$ .

$C_{10}H_{25}O_{10}P_3$  (398.2) Ber. C 30.08 H 6.27 P 23.31

In Äther dargestellt.: Gef. C 32.02, 32.23 H 6.54, 6.60 P 22.91, 22.75 Mol.-Gew. 410

In Benzol dargestellt.: Gef. C 32.50, 32.27 H 6.82, 6.70 P 23.27, 23.13 Mol.-Gew. 383

Die so gewonnenen Substanzen enthalten meist noch ca. 0.5% Cl. Dies rührt von gelöst enthaltenem  $Py \cdot HCl$  her. PTP ist ein fast geruchloses gelbliches Öl, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslich mit stark saurer Reaktion in Wasser.

Hydrolyse von PTP, Trennung der Bariumsalze: Proben von 1.0000 g ( $\pm 0.0050$  g) PTP wurden in ca. 25 ccm Wasser gelöst und während verschiedener Zeiten unter Rückfluß gekocht. Danach wurde schnell abgekühlt und durch eine Bürette  $Ba(OH)_2$ -Lösung bis zum Umschlag von Phenolphthalein zugegeben. Die Trennung der Bariumsalze geschah nach der durch Rätz und Thilo<sup>32)</sup> verbesserten Methode von R. H. A. Plimmer und W. J. N. Burch<sup>33)</sup>.

Die Identität der erhaltenen Salze wurde durch Phosphor- und Barium-Analyse sichergestellt.

$C_2H_6O_4PBa \cdot H_2O$  (279.4) Ber. P 11.09 Ba 49.11

Gef. P 11.50, 11.60 Ba 49.39, 49.09, 50.54\*)

<sup>32)</sup> Liebigs Ann. Chem. 572, 173 [1951].

<sup>33)</sup> J. chem. Soc. [London] 1929, 279.

\*) Der Wassergehalt dieser Verbindung scheint, nach verschiedenen Trockenversuchen zu urteilen, nicht konstant, entsprechend dem Formelwert, festzuliegen. Demzufolge liegen auch die Analysenwerte verhältnismäßig weit auseinander (vergl. auch die Zahlen von Rätz und Thilo<sup>32)</sup>).

$C_8H_{20}O_2P_2Ba$	(443.6)	Ber. P 13.99	Ba 30.92
		Gef. P 14.08, 14.10	Ba 30.54, 30.99, 30.46
$C_4H_{10}O_7P_2Ba$	(369.5)	Ber.	Ba 37.17 Gef. Ba 34.72-43.47*)
$BaHPO_4 + Ba_3(PO_4)_2$ (in nicht konstanter Zusammensetzung)			Gef. P 11.59

Über die mengenmäßigen Ausbeuten der einzelnen Salze bei verschiedener Hydrolysendauer und die daraus gezogenen Schlüsse in Bezug auf den Hydrolysenverlauf siehe Tafel 1, S. 2255.

Aufstellung der Hydrolysenkurve (Abbild. 1): Genaue Einwaagen von ca. 0.15 g wurden in etwa 20 ccm Wasser gelöst und die angegebene Zeit zum Sieden erhitzt. Danach wurde sofort abgekühlt und mit  $n/_{10}$  NaOH gegen Methylrot/Methylenblau und Phenolphthalein titriert. Der Kurvenpunkt 0 (Beginn der Hydrolyse) wurde durch eine  $p_{H^+}$ -Bestimmung der untersuchten PTP-Präparate mittels Indikatorpapiers kontrolliert. Die Substanzen reagierten in jedem Fall neutral.

Ammonolyse: Bei der Ausführung nach Rätz und Thilo<sup>7,23</sup>) trat im Gegensatz zu den genannten Autoren keine Niederschlagsbildung ein. Nach Abklingen der Reaktion wurde  $CHCl_3$  i. Vak. entfernt. Es hinterblieb eine sirupartige Substanz, die i. Vak.-Exsiccator über  $P_2O_5$  zu einer farblosen, hygroskopischen krist. Masse erstarrte. Die aufgenommene Menge  $NH_3$  wurde durch Analyse des Rückstandes ohne Trennung der einzelnen Spaltprodukte kontrolliert. Bei Berücksichtigung der Ammoniumsalzbildung wurden pro Mol. PTP 4 Moll.  $NH_3$  aufgenommen (vergl. S. 2256):

$NH_4-V + NH_4-VI + VII$ (466.5)	Ber. N 11.99	P 19.91
	Gef. N 12.3, 12.1	P 19.77, 19.31

Die Umsetzung mit Anilin erfolgte nach Rätz und Thilo<sup>7</sup>). Isoliert wurde Diäthyl-phosphorsäure-anilid in starken Nadeln vom Schmp.  $96^\circ$  (Lit.<sup>7</sup>)  $96.5^\circ$ .

$C_{10}H_{16}O_3NP$ (229.3)	Ber. N 6.11	Gef. N 6.28
-----------------------------	-------------	-------------

Die Umsetzung mit Guanidincarbonat erfolgte ebenfalls nach Rätz und Thilo. Der in  $CHCl_3$  unlösliche Teil ergab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose flache Nadeln vom Schmp.  $225-226^\circ$  (Lit.: Schmp. noch nicht beschrieben), die sich als Guanidonium-diäthyl-phosphat (VIII) erwiesen.

$C_5H_{16}O_4N_3P$ (213.2)	Ber. N 19.71	Gef. N 20.2
----------------------------	--------------	-------------

Hochvakuumdestillation: Der Destillationskolben wurde durch ein Luftbad beheizt. 35.0 g PTP lieferten bei einer Badtemperatur von  $210-265^\circ$  19.3 g eines zwischen  $80$  und  $137^\circ/0.6$  Torr siedenden Destillates, dessen Hauptmenge zwischen  $130$  und  $137^\circ/0.6$  Torr übergang. Die Destillation wurde beim Auftreten von Zersetzungserscheinungen abgebrochen. Es blieb ein Rückstand von 13.5 g. Die Rektifizierung des Destillates ergab folgende Fraktionen:

1. Frakt.: 5.8 g; Sdp.  $59-68^\circ/0.6$  Torr; Badtemperatur  $120-165^\circ$
2. Frakt.: 0.3 g; Sdp.  $68-100^\circ/0.6$  Torr; Badtemperatur  $165-220^\circ$
3. Frakt.: 11.9 g; Sdp.  $124-138^\circ/1.6$  Torr; Badtemperatur  $220-250^\circ$

Die Hauptmenge der 3. Frakt. ging zwischen  $133$  und  $138^\circ/1.5$  Torr über.

Identifizierung der Fraktionen: Der brenzlich riechende Rückstand löste sich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Bei nicht erhöhter Temperatur konnte die Hydrolyse titrimetrisch über viele Stunden verfolgt werden. In der wäßr. Phase war Monoäthyl-phosphorsäure nachweisbar (Ba-Salz: unlöslich in 50-proz. Alkohol, schimmernde Kristallblättchen). Die Substanz war Äthyl-metaphosphat (XI). (Hydrolyse: Aufspaltung der Metaphosphatringe unter Wasseranlagerung: Rätz und Thilo<sup>23</sup>)). Das Destillat der 1. Frakt. ging beim Rektifizieren bei  $215^\circ/760$  Torr (Lit.  $215^\circ/760$  Torr<sup>34</sup>)) über. Die Flüssigkeit roch obstartig und war wasserlöslich.

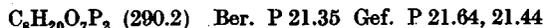
$C_6H_{15}O_4P$ (182.2)	Ber. P 17.03	Gef. P 17.12, 17.10
-------------------------	--------------	---------------------

\*) Die Werte streuen verhältnismäßig weit. Da nur jeweils sehr kleine Mengen der genannten Verbindung erhalten wurden, konnte keine weitere Reinigung erfolgen. Daß es sich jedoch um diese Verbindung handelt, folgt u. a. auch aus dem Löslichkeitsverhalten bei der Trennung der einzelnen Bariumsalze.

<sup>34</sup>) H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. 134, 347 [1865].

Die Substanz war somit Triäthyl-phosphat (XII).

Die 3. Frakt. lieferte bei der Rektifizierung eine bei 128–133°/1 Torr (Lit. 135 bis 138°/1 Torr<sup>2a</sup>) siedende, fast geruchlose und mit saurer Reaktion in Wasser lösliche Flüssigkeit.

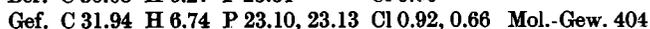
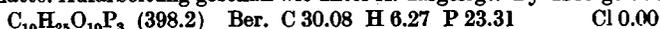


Die Substanz war somit Tetraäthyl-pyrophosphat (X).

B. Reaktion von 2 OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl mit OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OH)<sub>2</sub> und 2 Pyridin; Pentaäthyl-tri(poly)-phosphat (PTP)

Apparatur: Wie unter A. beschrieben. Ansatz: 27.3 g Monochlor-diäthyl-phosphat (0.158 Mol) + 10.0 g Monoäthyl-phosphorsäure (0.079 Mol), gelöst in 100 ccm absol. Äther. 12.7 g wasserfreies Pyridin (0.161 Mol, d. s. 0.2 g = 0.003 Mol Überschuß), gelöst in 50 ccm absol. Äther.

Die Durchführung erfolgte wie unter A. beschrieben, jedoch mit folgenden Änderungen: Die Reaktionstemperatur hielt man bei 20–30°. Das Pyridin-hydrochlorid fiel zunächst klumpig aus. Nach Ende des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch so lange bei ca. 35° (Sdp. Äther) gerührt, bis der Niederschlag die übliche pulverige Form angenommen hatte. Aufarbeitung geschah wie unter A. dargelegt. Py·HCl gef. 18.0 g (theoret. 18.2 g).



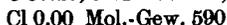
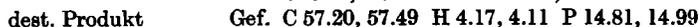
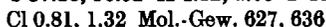
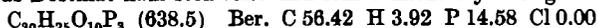
Das erhaltene Produkt, ein gelbliches Öl, war mit saurer Reaktion leicht in Wasser löslich (im Gegensatz zu Monochlor-diäthyl-phosphat), ebenso leicht war es löslich in organischen Lösungsmitteln, u. a. auch in CCl<sub>4</sub> (im Gegensatz zu Monoäthyl-phosphorsäure).

Die nähere Untersuchung des erhaltenen Präparates (Hydrolyse, Ammonolyse, IR-Diagramm) erwies die Identität mit dem nach A. dargestellten PTP.

C. Reaktion von OP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub> mit 2 OP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH und 2 Pyridin bzw. ohne tertiäre organische Base; Pentaphenyl-tri(poly)-phosphat (PPTP)

1. Kondensation mit Pyridin in Lösung: Es wurde die unter A. beschriebene Apparatur verwendet. Ansatz: 10 g Dichlor-monophenyl-phosphat (0.048 Mol) + 23.8 g Diphenyl-phosphorsäure (0.096 Mol), gelöst in 200 ccm absol. Benzol. 7.8 g wasserfreies Pyridin (0.099 Mol, d. s. 0.2 g = 0.003 Mol Überschuß), gelöst in 50 ccm absol. Benzol (Äther als Lösungsmittel erwies sich als ungeeignet). Die Durchführung erfolgte wie unter A. für Benzol als Lösungsmittel beschrieben, jedoch mit folgenden Änderungen: Nach dem Zutropfen der Pyridinlösung wurde noch 30 Min. bei +6 bis +8°, 60 Min. bei Zimmertemperatur und weitere 60 Min. bei 35–40° gerührt. — Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewonnene Endprodukt wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mittels G-3-Stielfritte filtriert.

Bei der Vakuumdestillation wurde der Kolben mit freier Flamme erhitzt. Nach geringem Vorlauf zwischen 50 und 320°/12 Torr ging fast die gesamte Menge zwischen 320 und 350°/12 Torr über (Lit. 440–450°/22 Torr<sup>5</sup>). Es blieb nur sehr wenig Rückstand. Das Destillat kam stoßweise und sehr schnell. Py·HCl gef. 10.7 g (theoret. 11.0 g).



Die Verbindung, ein leicht gelbliches, sehr viscoses Öl, ist fast geruchlos. In Wasser ist sie unlöslich, sie löst sich jedoch in Benzol und (frisch destilliert) in Äther. In CCl<sub>4</sub> ist sie nicht in allen Verhältnissen löslich.

Bemerkung: Bereits das Anziehen geringster Spuren von Feuchtigkeit scheint durch die Bildung von anders löslichen Hydrolyseprodukten das eigentliche Löslichkeitsverhalten von PPTP zu verändern. Es wird vermutet, daß PPTP in vollkommen wasserfreiem und reinem Zustand in den üblichen organischen Lösungsmitteln ohne weiteres löslich ist.

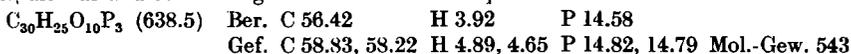
Mittels Hochvakuumdestillation wurden dieselben Ergebnisse erzielt.

2. Thermische Kondensation ohne Pyridin und ohne Lösungsmittel: Die Apparatur war hier ein Kölbchen mit fein ausgezogenem Gaseinleitungsrohr und einer Gasableitung mit  $P_2O_5$ -Rohr als Sicherung gegen Feuchtigkeit.

10 g Dichlor-monophenyl-phosphat (0.048 Mol) und 23.8 g Diphenyl-phosphorsäure (0.096 Mol) wurden zusammen in einem Kölbchen auf siedendem Wasserbad zunächst 5 Stdn. erhitzt, wobei HCl-Entwicklung stattfand. Danach wurde weitere 6 Stdn. bei  $100^\circ$  i. Vak. ein feiner Strom völlig trockener Luft durch die Substanz gezogen. Hierdurch wurde die Reaktion zu Ende geführt und der absorbierte Chlorwasserstoff entfernt. Es resultierte ein dunkler viscoser Stoff mit einem Cl-Gehalt von ca. 1%. Die Vakuumdestillation erbrachte zunächst einen geringen Vorlauf bis  $300^\circ/11$  Torr. Nach der zwischen 300 und  $340^\circ/11$  Torr übergehenden Hauptfraktion, einem gelblichen bis bräunlichen viscosen Öl, blieb nur wenig Rückstand. Es zeigten sich dieselben anomalen Siedeerscheinungen wie bei der Destillation des in Lösung kondensierten Produktes.



3. Die Kondensation nach M. Riegel<sup>5)</sup> wurde, genau wie dort beschrieben, durchgeführt. Es wurden die gleichen Produkte gefunden. Bemerkenswert ist, daß das als letzte Fraktion übergehende PPTP dasselbe anomale Verhalten bei der Destillation zeigte wie, die auf andere Weise gewonnenen PPTP-Präparate.



Das Produkt enthält vermutlich noch einen gewissen Anteil an Triphenylphosphat, von dem es sich infolge des anomalen Verhaltens bei der Destillation schwer trennen läßt (vergl. auch Riegel<sup>5)</sup>).

Die drei nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen PPTP-Präparate zeigten gegenüber den einzelnen Agenzien völlig gleiches Verhalten.

Umsetzung mit Anilin: Die Reaktion wurde in zwei Varianten durchgeführt:

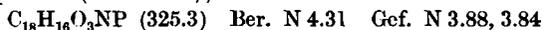
1. PPTP + Überschuß an Anilin, Benzollösung. Das verwendete Benzol muß ein vollkommen einwandfreies Produkt sein, sonst tritt keine Kristallbildung ein. Die Reaktion läuft durch einfaches Aufbewahren über Nacht von selbst ab.

Ansatz: 2.0 g PPTP (0.003 Mol), 1.6 g Anilin (0.017 Mol; 0.004 Mol Überschuß), 30 ccm absol. Benzol. Aufarbeitung: Die warzenförmig zusammengebackenen Kristallbildungen, die sich am Boden des Glases abgesetzt hatten, wurden abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt Verbindung XIV. Das Filtrat wurde eingedunstet, wobei ein farbloser, feuchter, kristalliner Rückstand anfiel, der nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol unter portionsweisem Zusatz von Wasser fraktioniert umkristallisiert wurde. Neben einer größeren Menge blättchenförmigen Kristallisates (XIII) konnte nach tagelangem Stehenlassen und bei starker Verdünnung mit Wasser und verd. Salzsäure noch wenig nadelförmiges Kristallisat (A) gefunden werden, das sich später als identisch mit XIV erwies.

2. PPTP + Überschuß an Anilin, ohne Lösungsmittel. Die Reaktion wurde durch Erhitzen des Substanzgemisches auf freier Flamme in Gang gesetzt. Der Ansatz war wie bei 1. Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen erfolgte durch Zusatz von absol. Äther eine Trennung von ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteilen. Die unlöslichen Teile wurden auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erwies sich das Produkt als XIV. — Die ätherlöslichen Teile wurden durch Verdunsten des Lösungsmittels ewonnen. Nach fraktionierter Umkristallisation aus Alkohol erwiesen sie sich als XIII.

Nach den Ergebnissen der Analyse und der Schmelzpunktbestimmung wurden bei den Anilinreaktionen folgende Verbindungen gewonnen:

XIII,  $(H_5C_6O)_2OP(NHC_6H_5)$ , Diphenyl-phosphorsäure-anilid, sechseckige Blättchen vom Schmp.  $129^\circ$  (Lit.  $130^\circ$ <sup>35)</sup>).



<sup>35)</sup> L. F. Audrieth u. A. D. F. Toy, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1337 [1942].

XIV,  $(\text{H}_5\text{C}_6\text{O})_2\text{OPONH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , Anilinium-diphenyl-phosphat, Nadeln vom Schmp.  $161^\circ*$  (Lit.  $165^{36}$ ). In konzentriert natronalkalischer Lösung erfolgte Abscheidung von Anilin. Das Salz war in kaltem Wasser sehr wenig löslich, gut löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NP}$  (343.4) Ber. N 4.07 Gef. N 4.53, 4.63

A = XIV, Anilinium-diphenyl-phosphat, Nadeln vom Schmp.  $163\text{--}164^\circ*$  (Lit.  $165^{36}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NP}$  (343.4) Ber. N 4.07 Gef. N 4.55, 4.49

Die Verbindung XIV hatte zunächst erheblich zu hohe N-Werte. Erst mehrmaliges Umkristallisieren, wobei größerer Substanzverlust in Kauf genommen werden mußte, führte zu annehmbaren aber immer noch etwas zu hohen N-Werten:

2 mal umkristallisiert: gef. % N: 5.46; 5.44

4 mal umkristallisiert: gef. % N: 4.99; 4.95

5 mal umkristallisiert: gef. % N: 4.53; 4.63 (theoret. 4.07)

(Auch tendierten die gefundenen Schmelzpunkte stets um einige Grade nach unten.) In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß der N-Gehalt eines 1:1-Gemisches der beiden Verbindungen  $\text{O}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{ONH}_3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{ONH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  6.13% beträgt.

Die letztgenannte Verbindung wurde nicht rein erhalten.

Die Umsetzung mit Ammoniak erfolgte wie bei Rätz und Thilo<sup>7)</sup> beschrieben. Unter bedeutender Erwärmung fiel ein farbloses, nadelförmig verfilztes Produkt aus, das nach Abklingen der Reaktion und Abkühlung filtriert wurde. Nach Umkristallisieren des Fritteninhaltes aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung fielen flache glänzende Nadeln an, die nach dem Trocknen auf Ton bei  $147^\circ$  (Lit.  $148^{37}$ ) schmolzen. Die Substanz war  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{OPNH}_2$ , Diphenyl-phosphorsäure-amid.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NP}$  (249.2) Ber. N 5.62 Gef. N 6.13

Der Verdunstrückstand des Filtrats, eine weiße Masse, wurde auf Ton getrocknet. Durch Zusatz von Wasser zu ihrer alkoholischen Lösung kristallisierte ein weiterer, weniger reiner Teil Diphenyl-phosphorsäure-amid aus (Schmp.  $147^\circ$ ), der abfiltriert wurde. Nachdem das Filtrat im Vak.-Exsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  vom Alkohol und Wasser befreit war, blieb eine weiße krümelige Masse vom Schmp.  $90\text{--}105^\circ$  (ziehend) (Lit.<sup>36)</sup>  $130^\circ$  zurück, die in wäßriger Lösung und mit Natronlauge  $\text{NH}_3$  entwickelte. Die Substanz war Ammonium-diphenyl-phosphat,  $(\text{H}_5\text{C}_6\text{O})_2\text{OPONH}_4$  (im Gemisch mit Ammonium-monophenyl-phosphorsäure-amid,  $(\text{H}_5\text{C}_6\text{O})(\text{NH}_2)\text{OPONH}_4$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NP}$  (267.3) Ber. N 5.24 Gef. N 6.37, 6.11

Verhalten gegen Luftfeuchtigkeit: Während die Substanz in gut verschlossenen Gefäßen unverändert blieb, zeigten sich an der Luft nach 2–3 Tagen Nadeln, die nach längerem Aufbewahren die ganze Flüssigkeit durchzogen. Nach dem Abpressen auf Ton erhielten wir Diphenyl-phosphorsäure,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ , in feinen Nadeln, die über das Natriumsalz gereinigt, durch Erhitzen i. Vak. entwässert und aus  $\text{CHCl}_3$ -Petroläther umkristallisiert wurde; Schmp.  $65^\circ$  (Lit.  $70^{22}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$  (250.2) Ber. P 12.40 Gef. P 12.37, 11.98

Die Diphenyl-phosphorsäure konnte durch zwei Derivate weiter charakterisiert werden. Wir erhielten mit Anilin in Ätherlösung Anilinium-diphenyl-phosphat vom Schmp.  $166\text{--}167^\circ$  (Lit.  $165^{35}$ ) und weiterhin Diphenyl-phosphorsäure-dihydrat vom Schmp.  $51^\circ$  (Lit.  $51^{22}$ ) als weiße schimmernde Blättchen, dargestellt durch langsames Ansäuern einer vom Phenol befreiten wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Salzsäure bis zur Trübung<sup>23)</sup>.

Zur Vakuumdestillation: Neben dem anomalen Verhalten bei der Destillation zeigten auch die Molekulargewichtsbestimmungen, daß sich die PPTP-Präparate nicht

\*) Die Schmelzpunkte verschiedener Präparate liegen zwischen  $161$  und  $166^\circ$ , s. u.

<sup>36)</sup> A. Bernton, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3364 [1922]. Ein nach Bernton selbst hergestelltes Anilinium-diphenyl-phosphat schmolz bei  $168^\circ$ .

<sup>37)</sup> Stokes, J. Amer. chem. Soc. **15**, 201 [1893].

völlig unzersetzt destillieren lassen. Dies ergab eine Versuchsreihe, in der die Molekulargewichte der einzelnen Destillationsfraktionen bestimmt wurden:

1. Frakt.: Mol.-Gew. 590; 2. Frakt.: Mol.-Gew. 563; Rückstand: Mol.-Gew. 660. Das heißt, mit ansteigender Erhitzungsdauer wird der Zerfall stärker, damit der Anteil der niedrigmolekularen Körper im Destillat größer. Im Kolben bleiben die höher kondensierten Anteile zurück.

#### D. Infrarotspektren

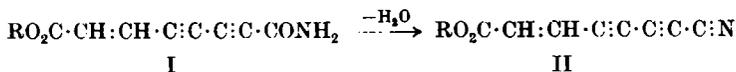
Die Aufnahmen erfolgten in einem selbst gebauten Einstrahlgerät<sup>38)</sup> unter Verwendung eines Spiegel-Monochromators mit Wadsworth-Anordnung von Zeiß. Als Strahlungsquelle diente ein Siliciumstab. Das NaCl-Prisma hatte eine Basislänge von 68 mm und einen Meßbereich von 2.0 bis 11.2  $\mu$ . Der Strahlungsempfänger war ein Vakuumthermoelement nach Hase und das Anzeigergerät ein Schleifengalvanometer (Fa. Zeiß). Der Thermostrom wurde nicht verstärkt. Blende: Isisblende mit Drahtauslöser.

### 321. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Jürgen Mannhardt: Polyacetylenverbindungen, XVIII. Mittel.<sup>1)</sup>: Über die Lichtabsorption von Polyin-Carbonsäurenitrilen<sup>2)</sup>

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 22. Juni 1956)

Es werden einige Polyin-Nitrile dargestellt und ihre UV- und IR-Spektren gemessen. Es ergibt sich, daß die C $\equiv$ N-Bindung in ihrem spektralen Verhalten weitgehend der C $\equiv$ C-Bindung entspricht.

Von M. Anchel<sup>3)</sup> wurde aus *Clitocybe diatrete* neben dem Amid I ein antibiotisch hochwirksames Nitril, das Diatretyne II, isoliert, dem die Struktur des Nitrilesters II zugeordnet wurde, da es durch Wasserabspaltung aus dem Amid I<sup>4)</sup>, dessen Struktur bereits durch Synthese sichergestellt wurde, erhältlich ist:



Das Spektrum dieses Nitrils (II)<sup>5)</sup> ist dem eines En-triins sehr ähnlich<sup>3)</sup>. Daraus ergibt sich, daß sich die C $\equiv$ N-Gruppe spektral annähernd wie eine C-C-Bindung verhalten muß.

Es schien daher interessant, weitere Polyinnitrile darzustellen und ihre Spektren im Vergleich mit denen entsprechender einfacher Polyine zu untersuchen.

<sup>38)</sup> H. Dutz, Diplomarbeit, Dresden 1955.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: F. Bohlmann, H. Sinn, J. Politt u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1281 [1956].

<sup>2)</sup> Zugl. X. Mittel. über Konstitution und Lichtabsorption; IX. Mittel.: F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

<sup>3)</sup> Science [Washington] 121, 607 [1955].

<sup>4)</sup> J. Bu'Lock, E. R. H. Jones, G. Mansfield, J. Thompson u. M. C. Whiting, Chem. and Ind. 1954, 990.

<sup>5)</sup> M. Anchel, J. Amer. chem. Soc. 74, 1588 [1952].