

lösung in Wasser fiel wenig einer krist. Substanz aus, die aus Xylol umkristallisiert wurde. Schmp. 270–272°. Misch-Schmp. mit 4-Hydroxy-6-phenyl-pyrimidin aus 4-Amino-6-phenyl-pyrimidin ergab keine Depression.

Benzoylacetone-imid: Aus 16 g Benzoylacetone durch 5stdg. Erhitzen in 60 g Formamid auf 150–160°. Das Reaktionsgemisch wurde in verd. Natronlauge eingegossen, mit Äther ausgeschüttelt und durch Destillation gereinigt. Ausb. 8.5 g (52% d. Th.). Schmp. (aus Wasser) 143°, Lit.³²⁾; 142°.

β-Amino-benzalacetophenon: Aus 16 g Dibenzoylmethan durch 5stdg. Erhitzen in 80 g Formamid auf 150–160° und Aufarbeitung wie Benzoylacetone-imid. Das Produkt mußte zur Reinigung 3 mal destilliert werden. Sdp._{0.05} 170–180°. Ausb. 8.3 g (50% d. Th.). Schmp. (aus Alkohol-Wasser) 84–86°. Beim Kochen mit alkohol. Salzsäure wurde das Dibenzoylmethan zurückgewonnen.

ROBERT SCHWARZ und HANS GEULEN

ÜBER ESTER DER METAPHOSPHORIGEN SÄURE

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 24. Januar 1957)

Herrn Professor B. Helferich zum 70. Geburtstag freundschaftlichst zugeeignet

Es werden einige Polymetaphosphorigsäureester hergestellt. Die zugrunde liegenden Monomeren sind nicht faßbar. Es tritt stets Polymerisation, meist unter Ringschluß, ein. Die hydrolytische Spaltung führt nicht zur freien Metaphosphorigen Säure; vielmehr erfolgt eine Aufspaltung der P–O–P-Bindung.

Gewisse Parallelen zwischen Phosphor- und Siliciumchemie legen es nahe, nach weiteren Analogien Ausschau zu halten. Unsere langjährigen Bemühungen auf dem Gebiete der Kieselsäuren¹⁾ und Kieselsäureester²⁾ veranlaßten uns zu einer Untersuchung über Ester der Metaphosphorigen Säure, über die bisher in der Literatur nur sehr wenig zu erfahren ist.

R. ANSCHÜTZ³⁾ beschrieb 1887 eine Umsetzung zwischen Phosphortrichlorid und Salicylsäure, bei der unter Chlorierung der Carboxylgruppe und Veresterung der phenolischen Gruppe die Verbindung $o\text{-ClCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}-\text{P}=\text{O}$, also ein Metaphosphit, gebildet wurde. Diese Umsetzung wurde im Jahre 1924 von L. ANSCHÜTZ⁴⁾ eingehend untersucht, ohne daß es gelang, das erwähnte Metaphosphit erneut zu isolieren. Weitere Bemühungen, Ester dieser Säure darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die freie Metaphosphorige Säure $\text{HO}-\text{P}=\text{O}$ monomer nicht beständig ist. Die vorliegende Arbeit versuchte die Darstellung der polymeren Metaphosphorigen Säure auf dem Wege über entsprechende Ester. Ebenso

³²⁾ E. KNOEVENAGEL und A. ERLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2187 [1903].

¹⁾ R. SCHWARZ, Z. anorg. allg. Chem. 276, 33 [1954].

²⁾ Vgl. z. B. R. SCHWARZ und W. KUCHEN, Chem. Ber. 86, 1144 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. 279, 84 [1955].

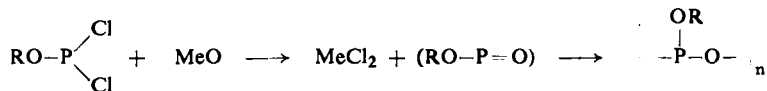
³⁾ R. ANSCHÜTZ und W. O. EMERY, Liebigs Ann. Chem. 239, 301 [1887].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 439, 265 [1924].

wie bei anderen anorganischen Estern war zu erwarten, daß Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen und damit einen Einblick in den Bildungsmechanismus ermöglichen würden.

I. UMSETZUNG VON PHOSPHORIGSÄUREESTER-DICHLORIDEN MIT METALLOXYDEN

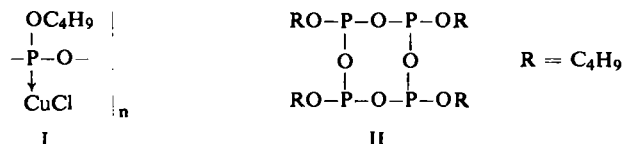
In der Chemie der Kieselsäureester hat sich die von R. SCHWARZ und W. KUCHEN²⁾ beschriebene Methode der Umsetzung von Dichloriden mit Metalloxyden bewährt. Dementsprechend versuchten wir, Phosphorigsäureester-dichloride mit Metalloxyden umzusetzen:



Wir verwendeten das Äthyl-, Butyl-, Isoamyl- und Phenylester-dichlorid, die mit Erfolg mit Silber-, Blei- und Kupfer(I)-oxyd umgesetzt wurden. Quecksilber- und Zinkoxyd erwiesen sich als wenig geeignet, das erstere, weil das entstehende Quecksilberchlorid teilweise in Benzol löslich bleibt und auch mit der organischen Esterkomponente zu reagieren vermag, das letztere ist zu reaktionsträge. Beim Kupfer(I)-oxyd tritt eine interessante Folgereaktion ein, indem nämlich das entstehende Kupfer(I)-chlorid an den koordinativ ungesättigten Phosphor des gebildeten Esters addiert wird. Es entstehen hierbei stöchiometrisch einwandfrei zusammengesetzte Komplexverbindungen wie z. B. das untenstehende Butylesterderivat I.

Solche Kupferchloridaddukte sind im übrigen keine Seltenheit, sie sind bereits bei der Bearbeitung der phosphor- und arsenorganischen Verbindungen gefunden worden⁵⁾. Die Zusammensetzung der komplexen Verbindungen ist unabhängig von der Größe der organischen Esterkomponente. Es wird in jedem Falle ein CuCl an ein Phosphoratom addiert. Lediglich betreffs der Löslichkeit unterscheiden sich die verschiedenen Esterderivate. Am leichtesten löslich ist das des Isoamylesters. Die harzartige Substanz zerfließt an der Luft sofort unter Hydrolyse.

Die reinen Ester, die man mit Silber- oder Bleioxyd erhält, stellen hochviscose, benzollösliche Flüssigkeiten dar. Sie zersetzen sich unter Trübung an der Luft ebenfalls durch Hydrolyse und Oxydation. Sie reduzieren Silbernitrat zum Metall, Quecksilber(II)-Salze zu Quecksilber(I)-chlorid.



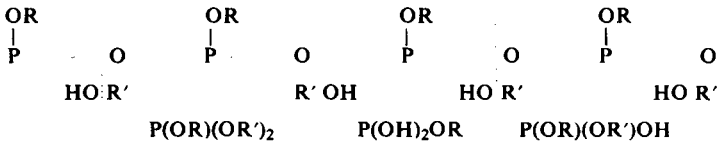
Genauer untersucht wurden die Verhältnisse beim Butylester. Sein Molekulargewicht wurde in Benzol kryoskopisch bestimmt und ergab Werte nahe bei dem Wert des Tetrameren = 480. Dem Poly-metaphosphorigsäure-butylester wird die Formel II eines heterocyclischen Achtringes erteilt.

⁵⁾ A. KABESH und R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] 1951, 38; R. S. NYHOLM, ebenda 1951, 1767; 1952, 1257; A. ARBUZOW, C. 1906 II, 751.

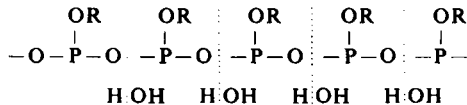
Die Verhältnisse erinnern lebhaft an die der Siliciumchemie, wo wir ebenfalls bei den Kieselsäureestern die Tendenz zur Ausbildung von Ringstrukturen haben²⁾.

II. ALKOHOLYSE UND HYDROLYSE DER ESTER

Zum Studium dieser Reaktionen wurden der Butyl- und der Isoamylester herangezogen, deren CuCl-Addukte analysenrein vorlagen. Das Butylesteraddukt, in Methanol als alleinigem Lösungsmittel gelöst, unterliegt alsbald der Alkohololyse. Es fällt Kupferchlorid aus, die überstehende Lösung hinterläßt bei der Destillation einen öligen Rückstand, der ein Gemisch aus primärem, sekundärem und tertiärem Alkylphosphit darstellt. Der Reaktionsverlauf wird an Hand des nachstehenden Schemas verständlich.



Für das Studium der Hydrolyse wurde das Isoamylesteraddukt in Dioxan gelöst. Versetzt man die Lösung mit wäßrigem Dioxan, das in Bezug auf HCl 0.01 *n* ist, so fällt zunächst Kupfer(I)-chlorid aus. Die Lösung hinterläßt nach der Destillation ein Öl, das sich nach der Analyse als der Mono-isoamylester der Phosphorigen Säure, (HO)₂P(i-OC₅H₁₁), erweist. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch das nachstehende Schema gekennzeichnet.



Die Substanz reagiert ihrer Struktur entsprechend sauer. Sie ist nicht destillierbar und nicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In Wasser ist sie löslich und gibt mit Bariumhydroxyd ein lösliches Ba-Salz.

Die Versuche zeigen, daß die hydrolytische Spaltung der P—O—P-Bindung gegenüber derjenigen der P—O—R-Bindung bevorzugt ist. Hierin ist ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zur Siliciumchemie zu erblicken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Phosphorigsäureester-dichloride* wurden nach MENSCHUTKIN⁶⁾ durch Umsetzung der Alkohole mit der entsprechenden Menge Phosphortrichlorid dargestellt, welches zweckmäßig in kleinem Überschuß eingesetzt wird, um eine fortschreitende Veresterung zu verhindern. Bei niederen Alkoholen verläuft die Umsetzung sehr heftig, es muß daher gekühlt werden. Bei höheren Alkoholen und Phenolen kann dies unterbleiben. Nach beendeter Reaktion wird der Chlorwasserstoff entfernt und das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck destilliert. Bei Normaldruck tritt unter Disproportionierung Zersetzung ein, wobei roter Phosphor frei wird. Sind die Esterchloride erst einmal gereinigt, gelingt ihre Destillation auch unter normalem Druck.

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 139, 343 [1866].

Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid: Die Umsetzung der Komponenten wie auch die anschließende Vakuumdestillation erfolgte in trockener Stickstoffatmosphäre. Es wurde die Fraktion 30°/30 Torr aufgefangen, die unter Normaldruck fraktioniert wurde. Sdp.₇₆₀ 117.5° (Lit.⁶⁾: 117.0°), Ausb. etwa 40% d. Th.

Phosphorigsäure-butylester-dichlorid: Analog vorstehender Verbindung. Hauptfraktion Sdp.₁₁ 49–50°. Nach nochmaliger Fraktionierung Sdp.₇₅₀ 161° (Lit.⁶⁾: 154–156°). Ausb. 48% d. Th.

Phosphorigsäure-isoamylester-dichlorid: Hauptfraktion Sdp.₁₀ 56°. Nach sorgfältiger Fraktionierung in einer Kolonne bei Atmosphärendruck Sdp.₇₅₀ 175–176° (Lit.⁶⁾: 173°). Ausb. 31% d. Th.

Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid: Sdp.₁₀ 91° (Lit.⁷⁾: Sdp.₁₁ 90°), Ausb. etwa 45% d. Th. Die Identität der dargestellten Esterdichloride wurde durch die Analysenwerte belegt.

1. Umsetzung der Esterdichloride mit Metalloxyden

Alle Arbeiten wurden in einer völlig trockenen Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

Umsetzung von Phosphorigsäure-butylester-dichlorid

a) mit Silberoxyd: In einem 2-fach tubulierten Rundkolben (KPG-Rührer und Tropftrichter) ließ man unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 52.5 g (0.3 Mol) *Butylester-dichlorid* und 100 ccm absol. Benzol eine Suspension von 73.0 g (0.315 Mol) sorgfältigst getrocknetem Ag₂O in 120 ccm absol. Benzol langsam zutropfen. Die Tropfenfolge wurde in dem Maße, wie die Umsetzung erfolgte, reguliert. Dadurch stieg die Reaktionstemperatur nicht über 30°. Während der ganzen Umsetzung blieb der Reaktionskolben abgedunkelt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Hiernach war der Kolbeninhalt schmutziggrau gefärbt. Nach Zentrifugation des AgCl-Ag₂O-Niederschlags blieb eine schwach gelbe Lösung zurück, die i. Vak. vom Lösungsmittel befreit wurde. Im anschließenden Hochvakuum (0.01 Torr) und bei einer Badtemperatur von 100° destillierten wenige Tropfen einer farblosen chlorhaltigen Flüssigkeit über. Im Kolben blieb eine rosafarbene viskose Flüssigkeit zurück. Oberhalb von 110° trat Zersetzung unter P-Ausscheidung ein.

[–O–P(OC₄H₉)–] (120.1) Ber. C 40.00 H 7.50 P 25.82

Gef.*) C 38.92 H 7.20 P 24.71 Mol.-Gew. 487

*) Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz wurde die Einwaage in einer besonderen Abfüllvorrichtung in Ar-Atmosphäre vorgenommen.

b) mit Bleioxyd: Zu einer Suspension von 55 g (etwa 0.25 Mol) *Bleioxyd* in 120 ccm absol. Xylol ließ man eine Lösung von 35 g (0.2 Mol) *Butylester-dichlorid* und 50 ccm absol. Xylol langsam zutropfen. Unter schwacher Erwärmung setzte die Reaktion ein. Anschließend wurde noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt und wie bei der vorgenannten Umsetzung aufgearbeitet. Auch hier destillierten i. Hochvak. wenige Tropfen einer chlorhaltigen Flüssigkeit über, während im Kolben eine gelbe viskose Flüssigkeit zurückblieb, welche sich genau so verhielt wie das vorangegangene Umsetzungsprodukt.

Gef. C 38.84 H 7.40 Cl 0.40 P 24.20 Mol.-Gew. 462

Die Substanz hat demnach die gleiche Zusammensetzung und Molekülgröße wie das vorgenannte Umsetzungsprodukt.

c) mit Kupfer(1)-oxyd: Eine Suspension von 71.5 g (0.5 Mol) trockenem Cu₂O in 100 ccm absol. Benzol wurde tropfenweise unter gutem Rühren zu einer Lösung von 87.5 g (0.5 Mol) *Butylester-dichlorid* in 150 ccm absol. Benzol gegeben. Die Umsetzung erfolgte rasch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die Tropfenfolge wurde so reguliert, daß die Reaktions-

7) R. ANSCHÜTZ und W. O. EMERY, Liebigs Ann. Chem. **239**, 310 [1887].

temperatur nicht über 35° anstieg. Das Reaktionsgemisch blieb zu Beginn der Umsetzung völlig klar. Erst als fast die Hälfte der Oxydmenge zugesetzt worden war, begann aus der gelben Lösung das erwartete CuCl auszufallen. Mit der Zugabe neuen Oxyds wurde jeweils solange gewartet, bis die vorangegangene Menge sich völlig umgesetzt hatte. Gegen Ende der Reaktion wurde kurz erwärmt. Der Kolbeninhalt war nunmehr rein weiß. Nach dem Zentrifugieren und Abdestillieren des Benzols blieb eine hellbraune völlig klare hochviscose Flüssigkeit zurück, die sich bei weiterer Druckverminderung zu einem lockeren bernsteinfarbigen Harz stark aufblähte, das in dünnen Schichten durchsichtig und sehr spröde war.

Eigenschaften: Nur in Dimethylformamid und Methanol löslich; beim Erhitzen Zersetzung unter Ausscheidung von CuCl; an feuchter Luft tritt unter Zerfließen Hydrolyse ein; aus AgNO₃-Lösung wird elementares Silber gefällt.

[—O—P(OC₄H₉)—]·CuCl (219.1) Ber. Cl 16.19 P 14.16 Cu 29.00
Gef. Cl 15.15 P 14.27 Cu 27.80

Den gefundenen Werten entspricht das Atomverhältnis

P : Cl : Cu = 1.08 : 1 : 1.02

Verwendet man bei der Umsetzung an Stelle des Butylester-dichlorids das Isoamylester-dichlorid, so erhält man das entsprechende Isoamylester-Derivat, das sich leicht in Benzol, Dioxan und Aceton löst.

2. Alkoholyse und Hydrolyse der Ester

Alkoholyse des Butylesteradduktes: Etwa 10 g des Polyesters wurden in 250 ccm absol. Methanol gelöst. Aus der anfänglich klaren Lösung fiel plötzlich weißes CuCl aus. Nach 2 Tagen wurde die überstehende Lösung destilliert, wobei nach Abtrennung des Methanols eine leicht grüne ölige Flüssigkeit zurückblieb, die bei 0.5 Torr und 70° nicht destillierte.

Analysenwerte: Cl 2.06; P 19.7; Cu 3.35 (Cu : Cl = 1 : 1)

Ber. P-Werte: prim. Ester 22.47; sek. E. 20.40; tert. E. 18.65.

Der Analyse zufolge läßt sich die Substanz nicht eindeutig einem dieser Ester zuordnen.

Offenbar ist ein Estergemisch entstanden. Die geringe Menge CuCl wird an tert. Ester gebunden sein, der infolge seines ungesättigten Charakters leicht zur Addition von CuCl neigt. Infolge der koordinativen Sättigung vermag der prim. und der sek. Ester kein Chlorid anzulagern. Da Gemische von Phosphorigsäureestern sehr labil sind, unterblieb mit Rücksicht auf eine einsetzende Dismutation die Fraktionierung, zumal der primäre Ester wie auch das vorhin erwähnte CuCl-Addukt des tert. Esters nicht destillierbar ist.

Hydrolyse des Isoamylesteradduktes: Zu einer Lösung von 23.3 g (0.1 Mol) Polyester und 200 ccm absol. Dioxan wurde unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 2.0 g 0.1 n HCl (etwa 0.11 Mol H₂O) und 20 ccm Dioxan tropfenweise zugegeben. Nachdem das CuCl ausgefallen war, wurde noch einige Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Chlorid wurde entfernt und Dioxan i. Vak. abdestilliert. Es blieb eine klare grüne ölige Flüssigkeit zurück, die bei 0.5 Torr und 100° Badtemp. nicht destillierte. Die Substanz war in Äther, Benzol und Aceton unlöslich, leicht löslich dagegen in Wasser. Sie wirkte schwach reduzierend, in wäßriger Lösung stark sauer (p_H ~ 1).

P(OH)₂(OC₅H₁₁) (152.1) Ber. P 20.40 Gef. P 19.90 Cu 2.7 Cl Spuren

Die geringe Menge Cu liegt offensichtlich als kolloides Metall vor. Bekanntlich neigt das CuCl in Gegenwart von Wasser unter Lichteinwirkung zur Disproportionierung unter Bildung von Cu und CuCl₂.