

Die Reaktion des Kaliumhypophosphits mit Essigsäureanhydrid

Von

František Kašpárek

Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität, Olmütz (Olomouc, ČSSR)

(Eingegangen am 3. Juli 1963)

Es wurde die Reaktion des Kaliumhypophosphits mit Essigsäureanhydrid untersucht. Neben schon früher beschriebenen Stoffen wurde aus dem Reaktionsprodukt das bisher nicht bekannte Kalium-acetylhypophosphit isoliert. Analog wurden die Kaliumsalze von Propionyl- und Butyrylhypophosphit hergestellt.

Die Reaktion der unterphosphorigen Säure mit Essigsäureanhydrid im Medium Essigsäure wurde durch *Michaelis*¹ untersucht. Es gelang ihm, das sogenannte „Suboxyd des Phosphors“, P_4O_6 , herzustellen, welches durch Oxydoreduktion des Hypophosphits entsteht. Die erwähnte Verbindung erwies sich bei weiterem Studium als Polymeres der summarischen Zusammensetzung $(P_4OH)_x$ ². Weiteres Reaktionsprodukt war die phosphorige Säure.

Theoretisch sollte die Reaktion der unterphosphorigen Säure bzw. des Hypophosphits mit Essigsäureanhydrid zur Synthese des zur Zeit noch nicht bekannten Anhydrids der unterphosphorigen Säure führen nach der Gleichung (1):

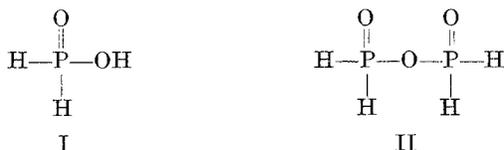


Im Hinblick auf die Struktur der unterphosphorigen Säure (I) sollte das Anhydrid dieser Säure (II) einen nichtionischen Charakter haben.

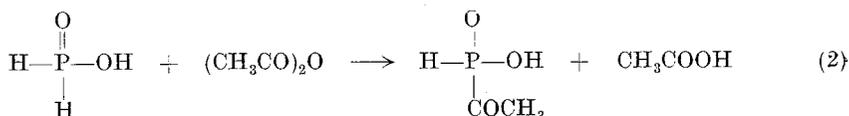
¹ *A. Michaelis* und *M. Pitsch*, Ann. Chem. **310**, 45 (1900); *A. Michaelis* und *K. v. Arend*, Ann. Chem. **314**, 259 (1901).

² *D. L. Chapman* und *F. A. Lidbury*, J. Chem. Soc. [London] **75**, 973 (1899); *H. Burgess* und *D. L. Chapman*, J. Chem. Soc. [London] **79**, 1235 (1901); *H. Harnisch*, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 261 (1959).

Neben der Dehydratationsreaktion können wir aber erwarten, daß es bei der Reaktion der unterphosphorigen Säure bzw. des Hypophos-



phits mit Essigsäureanhydrid zur Substitutionsreaktion, und zwar zur Acetylierung, kommen kann:



Dies wird im Folgenden gezeigt.

Allgemeine Ergebnisse

Im Gemisch der Reaktionsprodukte der Reaktion des Kaliumhypophosphits mit Essigsäureanhydrid im Medium Essigsäure wurden beim Siedepunkt folgende Stoffe gefunden: Phosphat, Phosphit, Pyrophosphit, Pyrophosphat (in Spuren), Acetylhypophosphit und ein bisher nicht identifizierter Stoff stark unpolaren Charakters (löslich in Aceton). Die höheren Oxydationsstufen des Phosphors entstehen durch die Disproportionierungsreaktion des Hypophosphits, Pyrophosphits und Pyrophosphats durch die Kondensationsreaktion des Phosphits bzw. Phosphats mit Essigsäureanhydrid³. Acetylierte Phosphite⁴ wurden bei der Reaktion nicht nachgewiesen. Wenn die Acetylierungsreaktion bei gleichzeitigem Durchspülen mit inertem Gas verläuft (zur Entfernung des durch die Disproportionierungsreaktion entstehenden Phosphins), entsteht nur eine kleine Menge des unlöslichen $(\text{P}_4\text{OH})_x$. Man kann daher vermuten, daß das $(\text{P}_4\text{OH})_x$ durch die Reaktion des Phosphins mit Essigsäureanhydrid entsteht.

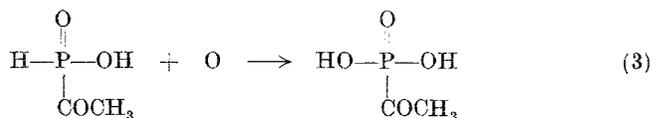
Die acetyl-unterphosphorige Säure ist eine mittelstarke Säure, die mit Ausnahme des Silbersalzes und Quecksilber(I)-salzes (Reduktion) gut lösliche Salze bildet.

Die Bindung P—C ist sehr stabil, sie spaltet sich erst durch Schmelzen mit starken Oxydationsmitteln. Das Acetylhypophosphit-Ion läßt

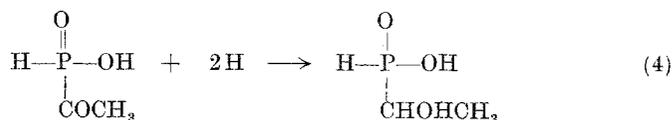
³ B. Blaser und K. H. Worms, Z. anorg. allgem. Chem. **311**, 313 (1961); I. Grunze, K. Dostál und E. Thilo, Z. anorg. allgem. Chem. **302**, 221 (1959); I. Grunze, E. Thilo und H. Grunze, Ber. dtsch. chem. Ges. **93**, 2631 (1960); F. Kašpárek, Mh. Chem. **92**, 1023 (1961).

⁴ Vgl. Beilstein, Hdb. org. Chem., 4. Aufl., H II, 171.

sich in Lösung zu dem entsprechenden Acetylphosphit mit zwei Äquivalenten eines starken Oxydationsmittels (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2) oxydieren nach der Gleichung (3):



Die acetyl-phosphorige Säure wurde schon mit Hilfe anderer Methoden hergestellt⁵. Durch die katalytische Reduktion mittels Raney-Nickels kann man das Acetylhypophosphit nach folgender Gleichung reduzieren:



Das Reduktionsprodukt wurde chromatographisch identifiziert durch Vergleich mit dem Standard, der nach einer schon früher beschriebenen Methode gewonnen wurde⁶.

Zur Bestätigung der Substitutionsreaktion wurde noch die Reaktion des Hypophosphits mit Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid geprüft. Es wurden die entsprechenden Propionyl- und Butyrylderivate nachgewiesen. Die R_F -Werte aller entstehenden Stoffe sind zusammenfassend in der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. R_F -Werte

Anion	Lösungsmittel	
	sauer	ammoniakalisch
H_2PO_2	0,70	0,68
HPO_2^-	0,73	0,51
PO_2^{2-}	0,72	0,36
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$	0,73 (Phosphit)	0,65
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0,41	0,27
$\text{HPO}_2\text{COCH}_3$	0,63	0,62
$\text{PO}_3\text{COCH}_2^-$	0,55	0,29
$\text{HPO}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	0,75	0,75
$\text{HPO}_2\text{COC}_3\text{H}_7$	0,92	0,84
$\text{HPO}_2\text{CHOHCH}_3$	0,30	0,42
unidentifizierter Stoff	1,00	1,00

⁵ V. Vedenskii, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **20**, 29 (1888); M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, O. Kh. N. **1945**, 364; **1947**, 163.

⁶ C. Marie, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris **135**, 1118 (1902).

Aus den experimentellen Ergebnissen können wir ableiten, daß die Reaktion nach der Gleichung (2) verläuft. An der Bestätigung der Konstitution des Acetylhypophosphits und am weiteren Studium der Reaktion und der Reaktionsprodukte wird gearbeitet.

Experimenteller Teil

Das verwendete Kaliumhypophosphit war ein zweimal aus Äthanol rekristallisiertes Handelspräparat. Die Reinheit wurde chromatographisch und analytisch geprüft.

Kaliumacetylhypophosphit

10,4 g des trockenen KH_2PO_2 (0,1 Mol) wurden in 100 ml Eisessig gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Bei dauernder Spülung mit N_2 wurden in kleinen Mengen 10,2 ml (0,1 Mol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Aus dem Reaktionsgemisch entweicht Phosphin. Nach Zugeben der ganzen Menge des Ac_2O wurde das Gemisch noch 30 Min. erhitzt. Der gelbe Niederschlag, $(\text{P}_4\text{OH})_x$, wurde auf einem Glas-sintertiegel (G 3) abgesaugt und die klare Lösung im Vak. destilliert. Der Abdampfückstand enthält ein Gemisch verschiedener Phosphorverbindungen und eine kleine Menge Kaliumacetat. Dieses wurde mit 100 ml heißem Äthanol extrahiert. Das Kaliumacetylhypophosphit kann man aus dem Gemisch abscheiden, und zwar — nach vorheriger Hydrolyse des Pyrophosphits mit HJ und Oxydation des Phosphits mit Jod im Medium KHCO_3 (das Acetylhypophosphit wird durch Jod nicht oxydiert) — durch Ausfällen mit Äthanol. Phosphat fällt aus, Acetylhypophosphit und Jodid bleiben in der alkohol.-wäßr. Lösung (mit etwa 80% Äthanol). Den Rest des Phosphats kann man als Bariumsalz abtrennen. Kaliumjodid wird durch Aceton extrahiert. Die Ausb. ist 15,3%.

Das Kalium-acetylhypophosphit ist in Wasser gut löslich, weniger in Methanol, sehr schwer in kaltem, besser in heißem Äthanol. In unpolaren Lösungsmitteln ist es unlöslich.

$\text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{P}$ (146,13). Ber. K 26,76, P 21,20. Gef. K 26,56, P 21,11.

Aus der acetyl-unterphosphorigen Säure, die daraus mit Hilfe des Ionenaustauschers Dowex 50 W frei gemacht wurde, erhielten wir auch das Natrium- und Lithiumsalz.

$\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{P}$ (130,03). Ber. P 23,83, C 18,47, H 3,10.
Gef. P 23,17, C 18,38, H 3,21.

$\text{Li} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{P} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (122,97). Ber. P 25,19, H_2O 7,32.
Gef. P 25,42, H_2O 6,78.

Die Reaktionen des Kaliumhypophosphits mit Propionsäureanhydrid in Propionsäure bzw. mit Buttersäureanhydrid in Buttersäure wurden ähnlich durchgeführt. Mit Rücksicht auf die bessere Löslichkeit des Propionylhypophosphits und des Butyrylhypophosphits in Äthanol ist die Isolierung der Reaktionsprodukte leichter. Wir können sie durch eine bloße Extraktion des Gemisches mit heißem Äthanol erhalten. Durch eine zweifache Rekristallisation aus Äthanol konnten wir sehr reine Salze erhalten. Die Ausbeute an Propionylhypophosphit ist 12,6%, an Butyrylhypophosphit 23,2%.

$\text{K} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{P}$ (160,15). Ber. K 24,41, P 19,34. Gef. K 24,19, P 19,29.
 $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{P}$ (174,18). Ber. K 22,45, P 17,78. Gef. K 22,03, P 17,59.

Der Kaliumgehalt wurde gravimetrisch nach *Raff* und *Brotz*⁷, Phosphor nach Oxydation durch Schmelzen mit einem Gemisch von NaOH mit Na₂O₂ als Ammoniumphosphomolybdat bestimmt. Bei der Chromatographie wurde die in der Literatur beschriebene Methode benützt⁸. Beim aufsteigenden Verfahren (Whatman 4) wurde einerseits ein saures Lösungsmittel (10 ml Wasser, 70 ml Isopropylalkohol, 20 ml 20proz. Trichloressigsäure und 0,3 ml 25proz. NH₃), andererseits ein ammoniakal. Lösungsmittel (30 ml Isobutylalkohol, 30 ml absol. Äthanol, 39 ml Wasser und 1 ml 25proz. NH₃) benützt. Die Detektion wurde nach der *Hanes-Isherwood*-Methode durchgeführt⁹.

⁷ *P. Raff* und *V. Brotz*, Z. anal. Chem. **133**, 241 (1951).

⁸ *H. Grunze* und *E. Thilo*, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.

⁹ *C. S. Hanes* und *F. A. Isherwood*, Nature [London] **164**, 1107 (1949).