

vor, während bei 700° schon eine teilweise Umwandlung in die Form II stattfindet. Es wurde deshalb versucht, das Benzal-anilin erst bei der Zersetzungstemperatur zu erzeugen, um so die Bildung des Phenanthridins aus dem in statu nascendi befindlichen Benzal-anilin zu erleichtern. Zu diesem Zweck wurden in zwei Versuchen bei 600° und bei 700° in ein mit Porzellanstücken gefülltes, senkrecht stehendes Porzellanrohr aus zwei Tropftrichtern Benzaldehyd und Anilin eingetropft. Es gelang nur bei dem Versuch bei 700°, Phenanthridin in Spuren nachzuweisen. Es war also auch auf diesem Wege nicht möglich, die Reaktion in einem für das Phenanthridin günstigen Sinne zu beeinflussen.

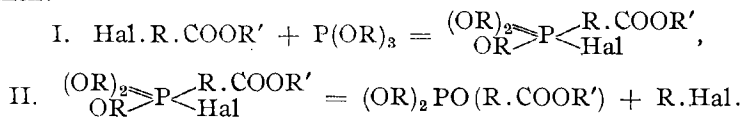
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

54. A. E. Arbusow und A. A. Dunin: Über Phosphon-carbonsäuren.

(Eingegangen am 1. Dezember 1926.)

Im Jahre 1924 erschien eine Arbeit des schwedischen Chemikers P. Nylén, abgedruckt in den „Berichten“, unter dem Titel: „Beitrag zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen“¹⁾. In dieser Abhandlung werden die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften einer Reihe von Phosphon-carbonsäure-estern beschrieben, welche bereits vor 12 Jahren zum ersten Male von mir in Gemeinschaft mit meinem Mitarbeiter A. A. Dunin gewonnen worden sind.

Wir haben nämlich im Jahre 1914 eine Abhandlung veröffentlicht, betitelt: „Über die **Einwirkung** von halogen-substituierten Estern der Fettsäuren auf die Ester der phosphorigen Säure“²⁾. In dieser Abhandlung wurde nachgewiesen, daß hierbei Ester vom allgemeinen Typus (OR)₂PO(R.COOR') entstehen:



Schon damals ist die Reaktion zwischen dem Äthylester der phosphorigen Säure und den halogen-substituierten Estern der folgenden Säuren von uns untersucht worden: Chlor-kohlen-, Brom-essig-, α-Brom-propion-, β-Jod-propion- und α-Brom-n-buttersäure. In sämtlichen Fällen haben wir die entsprechenden Phosphon-carbonsäuren erhalten und ihre wichtigsten physikalischen Konstanten festgestellt; die Konstitution der Ester wurde durch entsprechende Analysen bestätigt.

Gleichzeitig mit der Untersuchung der von uns gewonnenen Phosphon-carbonsäuren haben wir auch die verschiedenen Produkte der Verseifung

¹⁾ P. Nylén, B. **57**, 1023 [1924].

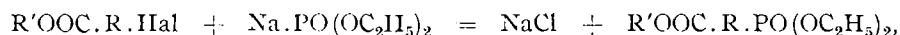
²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. **46**, 295.

der genannten Ester untersucht, d. h. hauptsächlich die Phosphon-carbonsäuren und ihre Salze. Am Schluß unserer Abhandlung erklärten wir, daß „von den Produkten der Verseifung aller oben beschriebenen Ester in der nächsten Abhandlung die Rede sein werde“.

Seitdem sind nun 12 Jahre vergangen, doch waren wir aus verschiedenen Gründen verhindert, die versprochene zweite Abhandlung zu veröffentlichen. Erst mit Beginn des Jahres 1924 konnten im hiesigen Laboratorium die wissenschaftlichen Arbeiten, darunter auch die Untersuchung der Verseifungsprodukte der Phosphon-carbonsäure-ester, wieder aufgenommen werden; hierbei galt es vor allem, gewisse Lücken auszufüllen. Dies ist zwar auch jetzt noch nicht völlig gelungen, da mein Mitarbeiter A. Dunin inzwischen verstorben ist und nur sehr wenige schriftliche Aufzeichnungen hinterlassen hat; doch läßt es die Veröffentlichung der Abhandlung von P. Nylén, die erst im Frühling des Jahres 1925 zu unserer Kenntnis gelangte, geraten erscheinen, schon jetzt das experimentelle Material zu publizieren.

In seiner Abhandlung beschreibt P. Nylén neben unserer Methode auch die von ihm modifizierte und zur Gewinnung von Phosphon-carbonsäure-estern angewandte Methode von Michaelis und Becker³⁾ zur Darstellung von Äthyl-phosphinsäure-äthylestern.

Um Phosphon-carbonsäure-ester zu erhalten, ließ P. Nylén die Ester der halogen-substituierten Fettsäuren auf das Na-Derivat der diäthyl-phosphorigen Säure²⁾ einwirken:



und gelangte so zu den von uns schon beschriebenen Äthylestern der Phosphon-ameisensäure und Phosphon-essigsäure.

P. Nylén hat dann versucht, auch den α -Phosphon-propionsäure-ester nach unserer Methode zu gewinnen, doch war die Ausbeute „sehr schlecht“. Der Ester war augenscheinlich auch nicht rein; denn der Siedepunkt war bedeutend niedriger, als der von uns gefundene, und beim Aufbewahren (besonders unreiner Fraktionen) veränderte sich der Ester und nahm eine dunkle Färbung an. Bei unseren mit A. Dunin angestellten Versuchen wurde der Ester allerdings ebenfalls mit verhältnismäßig geringer Ausbeute (35–36% d. Th.) gewonnen, jedoch in sehr reiner Form, denn er veränderte selbst bei 10–12 Jahre langem Aufbewahren nicht im geringsten weder seine Farbe, noch seine Konstanten.

Bei der Reaktion von Triäthylphosphit mit α -Brom-buttersäure-ester den entsprechenden Phosphoncarbonsäure-ester zu gewinnen, ist Nylén überhaupt nicht gelungen, während wir die Verbindung, wie aus der Beschreibung in unserer Arbeit zu sehen ist, mit einer Ausbeute von 35% d. Th. in chemisch reiner Form erhalten haben.

In seiner Arbeit hebt P. Nylén die Vorzüge der Methode von Michaelis und Becker hervor, obwohl, nach seinen Versuchen zu urteilen, sich die Anwendbarkeit besagter Methode auf die beiden ersten Repräsentanten der Reihe beschränkt. Als Hauptursache der Unständigkeit unserer Methode betont P. Nylén die schwierige Darstellung von Triäthylphosphit, jedoch zu Unrecht, denn diese Darstellung führt bei sorgfältiger

³⁾ B. 30, 1006 [1897].

Beobachtung aller Versuchs-Bedingungen, die in meiner Arbeit „Über die Struktur der phosphorigen Säure“ und anderen beschrieben sind, zur Gewinnung des Produktes in ideal reiner Form und mit sehr guten Ausbeuten; auch lassen sich ohne sonderliche Mühe mehrere hundert Gramm Triäthylphosphit pro Versuch erzielen.

Aus alledem ziehen wir den Schluß, daß als umfassendste Methode zur Gewinnung von Phosphon-carbonsäure-estern die Reaktion der Ester der halogen-substituierten Säuren mit Triäthylphosphit anzusehen ist, da hierbei alle von uns untersuchten Ester bis auf den α -Brom-buttersäure-ester durchaus günstige Resultate ergeben haben.

Den Schwerpunkt in der Arbeit P. Nyléns bildet die Untersuchung der Verseifungsprodukte der von ihm gewonnenen Ester, vor allem der der Phosphon-ameisensäure und Phosphon-essigsäure. In bezug auf die Ergebnisse unserer Arbeiten bemerkt er kurz: „Ihre Verseifung hat er (d. h. Arbusow) nicht untersucht.“ Dies ist ein Irrtum, wie im besonderen aus dem Schlußsatz unserer Abhandlung zu ersehen ist: „Über die Produkte der Verseifung aller von uns oben beschriebenen Ester wird in einer zweiten Abhandlung berichtet werden.“

Leider habe ich nur einen geringen Teil der von A. Dunin hinterlassenen Aufzeichnungen gefunden, und darum bin ich genötigt, die Ergebnisse, welche sich vor allem auf die Produkte der Verseifung beziehen, teils auf Grund der Notizen A. Dunins, teils nach eigenen Aufzeichnungen und schließlich auch auf Grund der in unserem Laboratorium nach Wiederaufnahme der Arbeiten im Jahre 1925 inzwischen gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

Beschreibung der Versuche.

Verseifung des Phosphon-essigsäure-esters.

Die Verseifung des Esters $C_2H_5OOC.CH_2.PO(OC_2H_5)_2$ vom Sdp.₁₀ 138.5–138.75° wurde mit konzentrierter, zur Hälfte mit Wasser verd. Salzsäure durch 6-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100–120° ausgeführt. Beim Abkühlen des Rohres bildete sich auf der Wasserfläche eine leicht bewegliche Schicht, welche sich bei der Untersuchung als Äthylchlorid erwies.

Die Salzsäure wurde durch mehrmaliges Eindampfen der Verseifungsprodukte mit Wasser auf dem Wasserbade entfernt. Beim weiteren Eindampfen hinterblieb dann eine sirupöse, leicht bräunlich gefärbte Flüssigkeit, und nach dem Kochen mit Tierkohle in Wasser-Lösung wurde die Phosphon-essigsäure als farbloser Sirup erhalten, der beim Aufbewahren im Exsiccator kristallisierte.

Die Säure ist in Alkohol gut löslich, in Aceton schwer. Die aus Wasser umkristallisierte und auf einer porösen Platte abgepreßte Säure stellte wohl ausgebildete, prismatische Krystalle dar vom konstanten Schmp. 139.5° (unkorr.). Nach dem Schmelzen wird die Säure leicht in überkühltem Zustande gewonnen. Schmilzt man einige Gramm Säure in einer Krystallisierschale und bringt dann einen Krystall der gleichen Säure hinein, so schießen Krystalle an in Gestalt eines merkwürdig regelmäßig wachsenden Sphärokrystalls.

Verseifung des β -Phosphon-propionsäure-esters.

Der Ester vom Sdp.₁₀ 167–168° wurde mit verd. Salzsäure 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 100–120° erhitzt und so verseift. Beim Abkühlen bildete sich auch hier eine Schicht von Äthylchlorid. Nach wiederholtem Eindampfen mit Wasser erstarrte die Säure in kleinen Krystallen; nach dem Kochen mit Tierkohle war sie völlig farblos und bildete kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 167–168°. Bei langsamer Krystallisation kann die Säure auch in Gestalt von wohlausgebildeten, polyedrischen Krystallen in Dimensionen bis 0.5 cm erhalten werden.

Das Bariumsalz ist besser in kaltem, als in heißem Wasser löslich und scheidet sich beim Erhitzen von in der Kälte gesättigten Lösungen in Gestalt von Krystallaggregaten aus, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

In diesem Jahre wurde die Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters von der Studentin Abalymowa und dem Studenten Kladoff wiederholt, wobei der Ester (Sdp.₂₂ 171–172°) mit denselben Ausbeuten erhalten wurde wie von Dunin. Die Verseifung dieses Esters durch 3-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 110–120° führte wiederum zur Säure vom Schmp. 167–168°.

Verseifung des α -Phosphon-propionsäure-esters.

Das Verseifen des Esters wurde von A. Dunin, analog wie oben beschrieben, ausgeführt. Die gewonnene α -Phosphon-propionsäure bildete nach mehrfachem Eindampfen mit Wasser eine sirupöse Masse, die beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure teilweise krystallisierte, aber an der Luft infolge starker Hygroskopizität sofort wieder zerfloß.

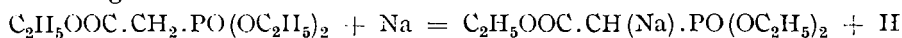
Es haben sich keine Analysen von Salzen dieser Säure ausführen lassen.

Genau die gleichen Resultate erzielte A. Dunin beim Verseifen eines α -Phosphon-propionsäure-esters, welcher, wie aus dem nächsten Abschnitt zu ersehen ist, durch Einwirkung von Methyljodid auf das Na-Derivat des Phosphon-essigsäure-esters gewonnen worden war.

Über die Einwirkung von Na auf den Phosphon-essigsäure-äthylester.

Auf meinen Vorschlag hat A. Dunin diese Reaktion eingehend untersucht.

Angesichts der Ähnlichkeit dieses Esters in Bezug auf die Stellung der CH₂-Gruppe mit dem Acetessigester und dem Malonsäure-ester war eine Substitution des Wasserstoffs dieser Gruppe durch Natrium im Sinne der Gleichung:



zu erwarten. Ferner war vorauszusehen, daß das so gewonnene Na-Derivat analog dem Natracetessigsäure-ester leicht mit Halogenalkylen unter Bildung von R-substituierten Estern reagieren würde.

A. Dunin hat die Einwirkung verschiedener Halogenalkyle auf das Na-Derivat des Phosphon-essigsäure-esters untersucht und hierbei unter anderem bei der Einwirkung von Methyljodid auch den α -Phosphon-propionsäure-ester erhalten, der in seinem Siedepunkt (143–144° bei 12 mm) mit dem Präparat desselben Esters übereinstimmte, dessen Darstellung wir bereits in unserer ersten Abhandlung beschrieben haben.

Im Nachlaß von Dunin fand sich außerdem ein Präparat vom Ag-Salz der α -Phosphon-buttersäure, welches augenscheinlich durch Einwirkung von Äthyljodid auf Na-Phosphon-essigsäure-ester und nachfolgende Verseifung gewonnen worden war.

Verseifung des Phosphon-ameisensäure-esters.

Dieser Ester (Sdp._{12.5} 135.25°), der leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester auf den Äthylester der phosphorigen Säure erhältlich ist, spaltet bei seiner Verseifung mit $\frac{1}{10}$ -*n*. NaOH in der Kälte nur eine Estergruppe ab. Dagegen werden bei 3–4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 100–120°, wie unsere Versuche mit A. Dunin zeigten, alle Gruppen verseift, so daß nach mehrfachem Eindampfen des Produktes mit Wasser eine sirupöse Flüssigkeit hinterbleibt, welche keine organischen Stoffe enthält und sich durch ihre Reaktionen als phosphorige Säure erweist. Unsere Ergebnisse stimmen demnach im allgemeinen mit denen Nyléns überein.

Als diese Abhandlung bereits abgefaßt war, erschien in diesen Berichten (59, 1119 [1926]) eine zweite Mitteilung von P. Nylén, in welcher er ausführlich die Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters und auch der freien β -Phosphon-propion- und γ -Phosphon-*n*-buttersäure beschreibt. Angesichts der bedeutenden Abweichungen unserer Ergebnisse von denen P. Nyléns hinsichtlich der physikalischen Konstanten sowohl des β -Phosphon-propionsäure-esters, als auch der Säure selbst, sollen in unserem Laboratorium abermals Versuche zur Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters angestellt werden.

Kasan, Staatsuniversität, Laborat. für organ. Chemie, 24. November 1926.

55. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, II.: Umsetzungen des Methylisocyanates unter dem Einfluß von Triäthylphosphin.

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

Methylisocyanat, über dessen einfache Gewinnung der eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit berichtete, polymerisiert sich leicht zum Trimethylisocyanurat (I). Diese normale Polymerisation läßt sich zwar durch Destillation im Hochvakuum und Fernhalten von Luft, Licht und Feuchtigkeit monatelang verzögern, aber schließlich nicht vermeiden. Obgleich also ein großes Energie-Gefälle zu dieser Umsetzung zwingt, läßt sich die Polymerisation fast vollständig in einem anderen Sinne lenken, wenn man zum Methylisocyanat etwas Triäthylphosphin gibt. Es setzt dann eine anomale Polymerisation ein, die zu einem ganz anderen Polymeren (II) führt. Arbeitet man unter gewöhnlichen Bedingungen, so erhält man daneben noch eine Verbindung aus 2 Mol. Methylisocyanat und 1 Mol. Kohlendioxyd, das aus Zersetzungsprodukten oder aus der Luft stammt. Da daneben noch Trimethylisocyanurat gebildet wird, so war es anfangs schwer, das Gemisch zu entwirren. A. W. v. Hofmann²⁾, der vor über 50 Jahren schon einmal denselben Versuch machte, hielt es sogar für einheitlich, zumal es nach seiner Angabe bei 98° anscheinend scharf schmolz, während wir zwischen 95° und 105° wechselnde Schmelzpunkte fanden.

¹⁾ K. H. Slotta und L. Lorenz, B. 58, 1320 [1925].

²⁾ A. W. v. Hofmann, B. 3, 765 [1870].