

4.217 mg Sbst.: 3.320 mg CO₂, 1.325 mg H₂O. — 5.084 mg Sbst.: 3.875 mg CO₂, 1.715 mg H₂O. — 4.477 mg Sbst.: 3.440 mg CO₂, 1.435 mg H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 0.0454 g BaSO₄.

(C₄H₄O₆)₂Ba, 2H₂O. Ber. C 21.64, H 4.09, Ba 30.97.
Gef. „ 21.20, 20.79, 20.96, „ 3.47, 3.77, 3.59, „ 29.80.

In der folgenden Tabelle sind die zahlenmäßigen Resultate der letzten vier Versuche zusammengestellt.

Ange- wandter Erythrit in g	Temperatur u. Dauer der Versuche	absorbierter Sauerstoff in ccm	BaCO ₃ in g	Ca- Formiat in g	Zurückge- wonnener Erythrit in g	Ba-Salz der Erythron- säure in g
3.0	37.0° 24 Stdn.	500	0.800		0.700	
2.0	37.0° 48 Stdn.	750	1.301	0.960	Spuren	0.800
2.0	37.0° 60 Stdn.	600	0.800	0.839	Spuren	0.660
2.0	37.0° 60 Stdn.	760	1.600	0.600	Spuren	

Versuch 24—26. Es wurden drei Lösungen hergestellt, jede zusammengesetzt aus 100 ccm 10.6-proz. Natriumcarbonat- und 5 ccm 6.4-proz. Ferri-chlorid-Lösung, sowie 3.0 g Mannit, die bei 60—70-stdg. Schütteln mit Sauerstoff 150 bzw. 160 bzw. 225 ccm des letzteren absorbieren. Die hierbei entstandene Ameisensäure wurde abdestilliert und lieferte 0.5 g durch die Analyse identifiziertes Calciumformiat.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit durch Mittel und Apparate zu größtem Danke verpflichtet.

44. A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über die Ester der pyro-phosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyro-phosphorsäure, III. Mitteil.¹⁾: Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid und Darstellung von Tetraäthyl-pyrophosphit daraus.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie am Chem. Butlerow-Institut zu Kasan.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1931.)

Kürzlich haben wir über die sehr kompliziert verlaufende Einwirkung von Brom auf diäthyl-phosphorigsaures Natrium berichtet, bei der sich folgende Reaktionsprodukte ergaben: Triäthyl-phosphat, diäthyl-phosphorige Säure, Tetraäthyl-pyrophosphit, -unterphosphat und -pyrophosphat. Außerdem konnten wir neuerdings unter den Reaktionsprodukten in geringer Menge auch Phosphorigsäure-äthylester nachweisen.

Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Chlor auf diäthyl-phosphorigsaures Natrium, die stürmisch unter starker Wärme-Entwicklung verläuft, und bei der als Hauptprodukt in einer Menge von 21% der angewandten diäthyl-phosphorigen Säure Tetraäthyl-pyrophosphat entsteht, führten unter anderem zur Darstellung von Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid. Diese bisher un-

¹⁾ I. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 181, 103 [1931]; II. Mitteil. ibid. 181, 337.

bekannte Verbindung schied sich in geringer Menge (Ausbeute 4–4.5% der angewandten diäthyl-phosphorigen Säure) aus den leicht siedenden Fraktionen ab.

Verbindungen des Typus $(R.O)_2P.Cl$ ($R = \text{Alkylradikal}$) sind im Gegensatz zu den von N. A. Menschutkin²⁾ erhaltenen Chloriden der Form $(R.O)PCl_2$ bisher noch nicht dargestellt worden. In neuerer Zeit wiesen T. Milobedzki und J. Walczyńska³⁾ nach, daß bei der Einwirkung von Menthol auf Phosphortrichlorid in einer Menge von 32% Dimethylphosphorigsäure-chlorid entsteht, das sie jedoch nicht rein abscheiden konnten. Das von uns dargestellte Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid der Zusammensetzung $(C_2H_5.O)_2P.Cl$ dürfte demnach der erste Repräsentant dieser Art von Verbindungen sein. Es ist eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von typischem Säurechlorid-Geruch. Sdp.₃₀ 63–65°; Sdp.₇₆₀ 153–155°; $d_4^{20} = 1.0962$; $n_D^{20} = 1.4350$. Nach den Analysen-Resultaten enthielt die Flüssigkeit geringe Verunreinigungen, vielleicht von Triäthyl-phosphit.

Die Konstitution der Verbindung wird durch die folgenden chemischen Eigenschaften bestätigt: 1. Sie reagiert mit Wasser stürmisch, fast explosiv. 2. Als P(III)-Derivat ist die Verbindung leicht oxydabel; durch Salpetersäure wird sie unter Wärme- und Licht-Erscheinungen oxydiert; sogar nach Zuschmelzen des Reagensröhrchens erfolgt explosives Aufflammen. 3. Mit Kupferchlorür reagiert das Chlorid ebenfalls leicht, doch konnten bisher keine krystallinen Verbindungen abgeschieden werden. 4. Bei Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat in ätherischer Lösung erfolgt quantitative Bildung von Triäthyl-phosphit nach der Gleichung: $(C_2H_5.O)_2P.Cl + C_2H_5O.Na = (C_2H_5.O)_3P + NaCl$. 5. Bei Einwirkung von diäthylphosphorigsaurem Natrium in ätherischer Lösung entsteht in guter Ausbeute Tetraäthyl-pyrophosphit: $(C_2H_5.O)_2P.Cl + NaO.P(O.C_2H_5)_2 = (C_2H_5.O)_2P.O.P(O.C_2H_5)_2 + NaCl$. Dies ist das beste Verfahren zur Herstellung des kürzlich von uns aufgefundenen Tetraäthyl-pyrophosphits.

Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid läßt sich auch auf einfachere Weise, nämlich durch Einwirkung von 2 Mol. trockenem Natriumäthylat auf Phosphortrichlorid, darstellen, kann dabei jedoch nicht in chemisch reiner Form abgeschieden werden, da sich hierbei die Bildung von Triäthyl-phosphit nur schwer vermeiden läßt. Da die Sdpp. der beiden Verbindungen sehr nahe beieinander liegen — unter 760 mm siedet $(C_2H_5.O)_2P.Cl$ bei 153–155°, $(C_2H_5.O)_3P$ bei 155.5–156.5° —, so ist ihre Trennung nur sehr schwer zu erreichen. Um in den Reaktionsprodukten die Gegenwart von Phosphorigsäure-ester und Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid nachzuweisen und ihre relative Menge zu bestimmen, wurde das Gemisch in ätherischer Lösung mit diäthylphosphorigsaurem Natrium behandelt. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte ergaben sich zwei Fraktionen; aus der ersten konnte leicht Triäthyl-phosphit, aus der zweiten ebenso leicht Tetraäthyl-pyrophosphit gewonnen werden. Beide Verbindungen wurden sowohl durch ihre physikalischen Konstanten, wie durch die krystallinen Kupfermonohaloid-Verbindungen identifiziert. Ausbeute an Tetraäthyl-pyrophosphit 25.5% der angewandten diäthyl-phosphorigen Säure.

²⁾ N. A. Menschutkin, A. 139, 34 [1866].

³⁾ T. Milobedzki u. J. Walczyńska, Roczniki chemji 8, 486 [1928].

Das ständige Vorkommen von Salzen der dialkyl-phosphorigen Säuren und von Phosphorsäure-estern unter den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Phosphortrichlorid ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Verseifung von primär gebildetem Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid durch Luft-Feuchtigkeit und Oxydation durch Luft-Sauerstoff zurückzuführen⁴⁾.

Wir hoffen, nach den beschriebenen Methoden auch die Chloride anderer dialkyl-phosphoriger Säuren und aus diesen die entsprechenden Pyrophosphorigsäure-ester darstellen zu können.

Beschreibung der Versuche.

In einen mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Kolben (1.5 l), der mit 750 ccm trockenem Ligroin (Sdp. 70°) und 23 g Natrium-Draht beschickt ist, werden 143 g diäthyl-phosphorige Säure eingetropft. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolben mit der Lösung von diäthyl-phosphorigsäurem Natrium samt Kühler und Rührer auf die Wage gebracht und unter Rühren ein trockner Chlor-Strom eingeleitet. Die Reaktion verlief stürmisch und unter so starker Wärme-Entwicklung, daß das Ligroin zum Sieden kam. Nach Einleiten der berechneten Chlor-Menge wurde das Reaktionsprodukt 1 Stde. sich selbst überlassen. Hierauf wurde die klare Flüssigkeit vom Natriumchlorid und den anderen, in Ligroin unlöslichen Produkten abgossen, das Ligroin abdestilliert (Wasserbad 130°) und die so gewonnene Ligroin-Menge durch Wiederholung der Operation zu weiterem Extrahieren verwandt. Nach 3 Extraktionen ergaben sich 124 g eines Produktes, das bei der Vakuum-Destillation 3 Fraktionen lieferte: 1. bis 115° (12 mm) 52 g; 2. 81–150° (2.5 mm) 45 g; Rest 5 g. Der Rückstand im Kolben begann sich bei 205–207° unter Abscheidung von rotem Phosphor zu zersetzen.

Aus der zweiten Fraktion wurden nach weiterem Destillieren bei 2–3 mm 31 g reines Tetraäthyl-pyrophosphat erhalten. Sdp._{3.5} 146 bis 147°; $d_4^{20} = 1.2045$; $n_D^{20} = 1.4215$.

Aus der ersten Fraktion ergaben sich beim Destillieren mit großem De-phlegmator (bei 12 mm Druck) folgende weitere Fraktionen: 1. bis 65°... 12 g, $n_D^{20} = 1.4350$; 2. 65–75° ... 22 g, $n_D^{20} = 1.4100$; 3. 75–90° ... 10 g, $n_D^{20} = 1.4090$; Rest 4 g. Aus der ersten dieser Fraktionen scheiden sich nach mehrfachem Destillieren 6.5 g Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid ab. Farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit mit charakteristischem Säurechlorid-Geruch. Sdp.₃₀ 63–65°; Sdp.₇₆₀ 153–155°; $d_4^{20} = 1.0962$; $d_4^{20} = 1.0747$; $n_D^{20} = 1.4350$.

0.1513 g Sbst. verbraucht. 50.8 ccm NaOH (T = 0.02099; 1 ccm = 0.0005809 g P).
— 0.1863 g Sbst.: 0.1650 g AgCl.

$C_4H_{10}O_4ClP$. Ber. P 19.81, Cl 22.67. Gef. P 19.50, Cl 21.90.

Die Analysen-Resultate deuten auf geringe Verunreinigungen, möglicherweise mit Phosphorigsäure-äthylester, hin.

Das Chlorid reagiert stürmisch mit Wasser. Fügt man zu einigen Zehntel Gramm Chlorid einen Tropfen Wasser, so sprüht alles in Form von feinstem Staub aus dem Reagensglas. Kupferchlorür wird unter Wärme-Entwicklung gelöst; die erhaltene Verbindung krystallisiert jedoch auch nach längerem Aufbewahren nicht, erst nach dem Umlösen aus absol. Alkohol

⁴⁾ A. E. Arbusow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 197 [1906].

fällt das Kupferchlorür am nächsten Tage in Form von großen (1–1.5 mm), stark lichtbrechenden Tetraedern aus; Wasser zerstört die Verbindung unter Bildung eines käsigen Kupferchlorür-Niederschlages.

Die höher siedenden Fraktionen, die nicht näher untersucht wurden, bestehen nach dem Brechungsindex zu urteilen, hauptsächlich aus diäthyl-phosphoriger Säure.

Einwirkung von Natriumäthylat auf $(C_2H_5.O)_2P.Cl$: Das Alkoholat wurde aus 0.17 g Natrium mittels der Bläsmethode⁵⁾ bereitet und der überschüssige Alkohol im Vakuum verjagt. Zum trocknen, mit 30 ccm Äther überschichteten Alkoholat werden 1.2 g mit Äther verdünntes Chlorid portionsweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich schwach unter Bildung von kolloidalem NaCl und wird dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Äthers erhitzt. Am folgenden Tage wird die klare Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen und der Äther verjagt. Der abdestillierte Äther wird aufs neue zum Extrahieren verwandt. Beim Fraktionieren des gewonnenen Rückstandes im Vakuum wird eine farblose Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruch des Phosphorigsäure-triäthylesters erhalten. Sdp.₁₁ 48–49°; $n_D^{20} = 1.4134$. Ausbeute 1.1 g = 92% d. Th.

Verbindung des Phosphorigsäure-triäthylesters mit Kupferjodür: Beim Erhitzen von 0.6 g Stbst. mit 0.7 g Kupferjodür auf 100° löst sich das Kupfersalz. Die beim Erkalten ausfallenden, aus Ligroin umgelösten Krystalle bilden wohlgeformte, sechseckige Täfelchen. Schmp. 111–112°. Schmp. von $(C_2H_5.O)_3P, CuJ$: 111–112°. Der Schmp. der Mischprobe war unverändert.

Einwirkung von diäthyl-phosphorigsaurem Natrium auf $(C_2H_5.O)_2P.Cl$: Zu 0.4 g Chlorid in 1 ccm Äther werden 0.43 g diäthyl-phosphorigsaures Natrium in 5 ccm Äther gefügt. Unter geringer Wärme-Entwicklung fällt ein käsiger Natriumchlorid-Niederschlag aus. Zu der vom NaCl abfiltrierten Lösung wird Kupferbromür im Überschuß hinzugesetzt. Nach kurzem Erhitzen wird filtriert und absol. Alkohol zugefügt. Aus dem Niederschlag wurden nach dem Umlösen aus absol. Alkohol die Krystalle der Doppelverbindung aus Tetraäthyl-phosphit und Kupferbromür erhalten. Schmp. 135–136°. Der Schmp. der Mischprobe war unverändert. Ausbeute 0.39 g.

Darstellung von $(C_2H_5.O)_2P.Cl$ durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Phosphortrichlorid: In einem 250-ccm-Kolben mit Rückflußkühler wurde zu 40 g Phosphortrichlorid in 100 ccm Äther das Natriumäthylat aus 13.4 g Natrium, das zuvor stark mit Äther durchgeschüttelt worden war, in kleinen Portionen zugefügt. Jede Zugabe von Alkoholat ist von stürmischem Aufwallen des Äthers begleitet⁶⁾. Nach dem Verjagen des Äthers werden die Produkte (31 g, Sdp.₂₀ 65–125°, Badtemperatur bis 200°) im Vakuum abdestilliert. Nach 2-maligem Destillieren mit großem Dephlegmator ergaben sich bei p = 33 mm: 1. Sdp. 41–60° ... 7.6 g; 2. Sdp. 60 bis 61.5° ... 11.8 g, $n_D^{20} = 1.429$; 3. Sdp. 61.5–65° ... 9.0 g, $n_D^{20} = 1.420$. Da die Sdpp. des Diäthyl-phosphorigsäure-chlorids und des Tetraäthyl-pyrophosphits sehr nahe beieinander liegen, wurden die zweite und dritte Fraktion

⁵⁾ A. E. Arbusow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 404 [1910].

⁶⁾ Wird das Alkoholat nicht mit Äther befeuchtet, so verläuft die Reaktion mit dem Phosphortrichlorid so stürmisch, daß der größte Teil des Alkoholats durch den Kühler herausgeschleudert wird.

vereinigt und das Gemisch mit diäthyl-phosphorigsaurem Natrium in ätherischer Lösung behandelt. Hiernach ergaben sich bei der Vakuum-Destillation unter 11 mm Druck die Fraktionen: 1. Sdp. 48–50° 6 g, $n_D^{20} = 1.4190$; 2. Sdp. 50–102° 1.3 g; 3. Sdp. 102–104° 9.9 g, $n_D^{20} = 1.4377$. Die erste Fraktion stellt nach ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, mit Kupferjodür eine krystalline Verbindung vom Schmp. 111–112° zu bilden, reinen Phosphorigsäure-triäthylester dar. Die dritte Fraktion ist reines Tetraäthyl-pyrophosphit⁷⁾. Zur Identifizierung wurde die Verbindung des Esters mit Kupferbromür, Schmp. 135 bis 136° hergestellt. Ausbeute an Pyrophosphorigsäure-ester 9.9 g = 28.3 % der Theorie.

Die Kosten für die Untersuchungen sind aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U. S. S. R. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

45. Harold Hibbert: Zur Frage der Untersuchungen über Ringketten-Tautomerie bei partiell acetylierten, mehrwertigen Alkoholen.

[Aus d. Pulp and Paper Research Institute, McGill University, Montreal, Canada.]

(Eingegangen am 6. Januar 1932.)

Unter obigem Titel ist vor kurzem¹⁾ eine Beschreibung der Ringverbindung aus Trichlor-essigsäure und Äthylenoxyd erschienen. Aus dem Vergleich ihres Methyläthers mit den Eigenschaften des Methyläthers des wahren Glykol-mono-trichlor-essigesters ziehen Meerwein und Sönke den Schluß, daß es sich hier um eine Tautomerie-Frage handelt. Sie machen auf eine ähnliche Arbeit von Hibbert und Greig²⁾ aufmerksam und üben daran Kritik, indem sie schreiben: „Jedoch scheint uns der aus diesem Verhalten gezogene Schluß, daß das Trichloracetyl-glykol ausschließlich aus dieser cyclischen Form besteht, in keiner Weise berechtigt.“ Es muß zunächst ausdrücklich betont werden, daß Meerwein und Hinz³⁾ sich in ihrer ersten Arbeit nur mit der Einwirkung von Diazo-methan auf aliphatische Verbindungen (Alkohole) beschäftigten. Dabei kamen sie auf die Ring-Tautomerie des Glykol-mono-trichlor-essigesters. Andererseits haben sich Hibbert und Mitarbeiter⁴⁾ schon längere Zeit mit der Bearbeitung solcher Tautomerie- und Isomerie-Probleme beschäftigt, und die betreffende Arbeit von Hibbert und Greig wurde nur unter diesem Gesichtspunkte ausgeführt. In dieser Mitteilung konnte gezeigt werden, daß nicht nur Trichlor-, sondern auch Dichlor-essigsäure mit einer Anzahl Oxyden und Polyalkoholen, unter anderen Äthylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycidol und Trimethy-

¹⁾ In die erste Mittell. (Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 122) hat sich ein Fehler eingeschlichen; hinter Sdp. des Tetraäthyl-pyrophosphits 110–111° ist anstatt $p = 12$ mm zu lesen: $p = 16$. ²⁾ Meerwein u. Sönke, B. **64**, 2375 [1931].

³⁾ Canadian Journ. **1931**, 254.

⁴⁾ A. **484**, 1 [1931].

⁵⁾ Hibbert u. Carter, Journ. chem. Soc. **51**, 1601 [1929]; vergl. auch die zahlreichen Arbeiten von H. Hibbert u. Mitarbeitern über isomere cyclische Acetale aus Glycerin und Aldehyden und das damit zusammenhängende Hibbert-Michaelsche Ringverteilungsprinzip, die in den letzten 12 Jahren im Journ. Amer. chem. Soc. und Canadian Journal of Research erschienen sind.