

d. Th.) Rohprodukt und ca. 150 g (88% d. Th.) gewaschenes Produkt, welches, getrocknet und mit Natrium gereinigt, bei einer zweiten Destillation 42.2 g (24.8% d. Th.) innerhalb von 0.9° und bei einer dritten Destillation 20.1 g (11.8% d. Th.) innerhalb von 0.18° ergab.

Sdp.<sub>765.0</sub> 160.2° (Sdp.<sub>760</sub> 160.5°). —  $d_4^{10} = 0.84314$ ,  $d_4^{20} = 0.83417$ ,  $d_4^{30} = 0.82538$ . —  $n_{\alpha}^{20} = 1.39803$ ,  $n_D^{20} = 1.39998$ ,  $n_B^{20} = 1.40477$ ,  $n_I^{20} = 1.40870$ . —  $M_a = 42.29$  (ber. 42.24),  $M_D = 42.47$  (42.43),  $M_B = 42.92$  (42.88),  $M_I = 43.28$  (43.25).

0.1702 g Sbst.: 0.4148 g CO<sub>2</sub>, 0.1908 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.69, H 12.41. Gef. C 65.77, H 12.40.

### 308. Willy Lange und Gerda v. Krueger: Über Ester der Monofluorphosphorsäure.

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

(Eingegangen am 16. September 1932.)

Ester anorganischer Fluorosäuren sind bisher nur von der Fluorsulfonsäure, HSO<sub>3</sub>F, bekannt geworden. W. Traube<sup>1)</sup> erhielt beim Einleiten von Äthylen in die Säure den Äthylester, W. Lange und E. Müller<sup>2)</sup> stellten eine Reihe von Arylestern durch thermische Zersetzung von Diazoniumsalzen nach [Ar.N<sub>2</sub>]SO<sub>3</sub>F → Ar.O.SO<sub>2</sub>F + N<sub>2</sub> dar, und kürzlich beschrieben J. Meyer und G. Schramm<sup>3)</sup> die Gewinnung des Methyl- und des Äthylesters durch Einwirkung der freien Säure auf die entsprechenden Äther. Die Alkyl- und Arylverbindungen anderer komplexer Fluorosäuren aber, wie z. B. der Kieselfluorwasserstoffsäure oder der Borfluorwasserstoffsäure, scheinen ebensowenig wie die wasser-freien Säuren selbst existenzfähig zu sein. Bei Darstellungsversuchen, die nach verschiedenen Methoden vorgenommen wurden, trat immer ein Zerfall der erwarteten Verbindung in der Weise ein, daß das Fluorid des organischen Restes R und das einfache Fluorid des Säure-Zentralatoms X nach dem Schema R.X.Hal<sub>n</sub> → R.Hal + X.Hal<sub>n-1</sub> frei werden. Das gleiche gilt anscheinend auch für die Ester komplexer Säuren, welche die andern Halogene enthalten.

Vor mehreren Jahren wurde ausführlich über die Monofluorphosphorsäure, H<sub>2</sub>[PO<sub>3</sub>F], und die überraschende Ähnlichkeit ihrer Salze mit den Sulfaten berichtet<sup>4)</sup>. Alle Versuche zur Darstellung der wasser-freien Säure waren bisher vergeblich. Es bestand daher die Möglichkeit, daß die reine Säure überhaupt nicht existenzfähig ist. Doch gelang es uns nun, Ester dieser Säure darzustellen, und wir glauben daher, daß unter günstigeren Bedingungen, als den von uns angewandten, die freie Säure zu isolieren sein wird.

Die Alkyl-monofluorphosphate, (Alk)<sub>n</sub>PO<sub>3</sub>F, bilden sich beim Erhitzen des Silbersalzes mit Alkyljodiden im Einschlußrohr. Man extrahiert das Reaktionsprodukt mit Äther, dampft die ätherische Lösung ein und unterwirft die zurückbleibende Flüssigkeit der fraktionierten Destillation.

<sup>1)</sup> W. Traube, Dtsch. Reichs-Pat. 342898 [1919], 346245 [1920].

<sup>2)</sup> W. Lange u. E. Müller, B. 63, 2653 [1930].

<sup>3)</sup> J. Meyer u. G. Schramm, Ztschr. anorgan. Chem. 206, 24 [1932].

<sup>4)</sup> W. Lange, B. 62, 793 [1929].

Methyl- und Äthylester können bei normalem Druck destilliert werden und sind dann farblose Flüssigkeiten von den Sdp.<sub>759</sub> 150.1° und Sdp.<sub>757</sub> 171.5° bis 172.0°. Die homologen Ester können nur im Vakuum unzersetzt gereinigt werden. Dampfdichte-Bestimmungen ergaben, daß die Monofluorphosphate bei ca. 200° als monomolekular anzusehen sind. Sie verhalten sich also wie die Arylfluorsulfonate (loc. cit.). Für die Refraktion der Gruppe  $\text{PO}_3\text{F}$  wurde aus zwei Verbindungen im Natriumlicht ein Wert von  $10.40 \pm 0.05$  ermittelt.

Unter Luft-Abschluß sind die Ester in reinstem Zustande mehrere Tage beständig. Dann beginnen sie, sich zu färben. Während sich der Methylester in Wasser löst und dabei eine Hydrolyse erfährt, kann der unlösliche Äthylester mit Wasserdampf unter verhältnismäßig geringer Zersetzung destilliert werden. Mit den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Dioxan, Eisessig, Essigester und Benzol, sind die Ester vollkommen mischbar. Bemerkenswert ist ihr Verhalten gegen Laugen. Abgesehen vom Methylester, der schnell reagiert, werden sie durch verd. wäßrige Alkalien, in denen sie unlöslich sind, sehr langsam angegriffen. Aber auch konz. alkohol. Laugen zersetzen die Ester — mit Ausnahme der Methylverbindung — nur zögernd. So braucht der Äthylester zur Zersetzung eine derart lange Zeit, daß beim Erhitzen in offenen Gefäßen ein Teil des Esters mit den Alkohol-Dämpfen flüchtig geht. Bei der alkalischen Verseifung der Monofluorphosphate wird das Fluoratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, und man gelangt zum Salz der betreffenden Dialkyl-phosphorsäure, welche gegenüber dem Angriff verd. Alkalien recht beständig ist.

Interessant ist die starke Wirkung der Monofluorphosphorsäure-alkylester auf den menschlichen Organismus. Die Dämpfe dieser Verbindungen riechen angenehm und kräftig aromatisch. Doch schon einige Minuten nach dem Einatmen stellt sich ein starker Druck auf den Kehlkopf ein, verbunden mit Atemnot. Dann treten leichte Bewußtseins-Trübungen auf und Blendungs-Erscheinungen mit schmerzhafter Überempfindlichkeit des Auges gegen Licht. Erst nach mehreren Stunden klingen diese Erscheinungen ab. Sie werden anscheinend nicht von sauren Zersetzungsprodukten der Ester verursacht, sondern sie sind wahrscheinlich den Dialkyl-monofluorphosphaten selbst zuzuschreiben. Die Wirkungen werden von sehr kleinen Mengen ausgeübt.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der benötigten größeren Mengen des Silber-monofluorphosphats,  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ , wird in folgender Weise verfahren: 54 g rohes Ammonium-monofluorphosphat<sup>5)</sup> werden in 60 ccm warmem Wasser gelöst, die Lösung wird filtriert, schnell abgekühlt und im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Dabei scheiden sich in ca. 24 Stdn. 36 g  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (=  $\frac{1}{3}$  d. angewandt. Menge) in zentimeterlangen Prismen aus, die von der Mutterlauge befreit und mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen werden; sie werden dann auf Ton an der Luft getrocknet. Das Umkristallisieren kann natürlich auch mit kleineren Mengen vorgenommen werden. Wichtig ist nur, daß das Eindunsten bei Raum-Temperatur möglichst kurze Zeit erfordert und daß es nicht zu weit getrieben wird, da sich sonst Hydrolysen-Produkte mit ausscheiden. Das reine Ammoniumsalz wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und so lange tropfenweise mit 20-proz. Silbernitrat-Lösung versetzt, bis kein gelbes

<sup>5)</sup> W. Lange, B. 62, 791 [1929].

Silberphosphat mehr ausfällt. Das Filtrat wird dann allmählich mit der berechneten Menge festen Silbernitrats und mit dem halben Volumen Alkohol versetzt und schließlich 1 Stde. in Eis aufbewahrt. Nach dem Waschen mit wenig Wasser und mit Alkohol wird das ausgeschiedene farblose  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$  fein gepulvert und getrocknet. Ausbeute an Silbersalz, berechnet auf das angewandte Ammoniumsalz, ca. 75 % d. Th.

### Dimethyl-monofluorophosphat, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3\text{F}$ .

19.5 g scharf getrocknetes Silber-monofluorophosphat wurden im gekühlten Einschmelzrohr mit der gleichen Menge Methyljodid übergossen und durchmischt. Das Rohr wurde zur Verhinderung einer vorzeitigen Reaktion bis zum Zusammenschmelzen in Kältemischung aufbewahrt. Nach 2-stdg. Erwärmen auf 50° wurde das Reaktionsprodukt mit trocknem Äther ausgezogen. Der Abdampfrückstand des Äthers ergab bei der fraktionierten Destillation 2.9 g Dimethylester = 36% d. Th.

Farblose, kräftig aromatisch und etwas fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>758</sub> 150.1°, die in reinem, trocknem Zustand auch beim Sieden Glas nicht angreift; wie die Homologen mischbar z. B. mit Alkohol, Äther, Di-oxan, Eisessig, Essigester und Benzol. Wird durch Wasser unter Hydrolyse gelöst, ebenso durch wäßrige Alkalien. Alkohol. Alkalilösungen greifen die ersten Teile des Esters sehr schnell an; die Geschwindigkeit des Umsatzes sinkt aber stark mit fortschreitender Reaktion. Eine nach dem Kochen mit verd. Alkali durchgeföhrte Titration ergab gemäß der Gleichung  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3\text{F} + 2 \text{KOH} = (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4\text{K} + \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$  einen Alkali-Verbrauch von 98% d. Th.

Zur Analyse wurde der Ester mit konz. wäßriger Kalilauge vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit festem Ätzkali unter Zugabe einiger Krystallchen von K-Nitrat geschmolzen; die vorhandenen F<sup>-</sup>- und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen wurden in üblicher Weise bestimmt.

0.3189 g Sbst.: 0.2192 g CO<sub>2</sub>, 0.1352 g H<sub>2</sub>O. — 0.4206 g Sbst.: 0.3628 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.1248 g CaF<sub>2</sub>.



Gef., 18.75, , 4.74, , 24.03, , 14.44.

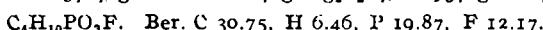
$$d_4^{25.7} = 1.280; n_D^{25.8} = 1.3540; M_D = 21.78.$$

Dampfdichte-Bestimmung (nach V. Meyer, Siedeflüssigkeit Malonester): 0.1203 g Sbst. verdrängten 22.99 ccm Luft (26.3°, 732.5 mm). Mol.-Gew. ber. 128.1, gef. 133.4.

### Diäthyl-monofluorophosphat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3\text{F}$ .

Angewandt 30 g Ag<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F und 30 g Äthyljodid. Es wurde 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Ausbeute an analysenreinem Ester 3.6 g = 24% d. Th. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>757</sub> 171.5—172.0 mit den Eigenschaften der Methyl-Verbindung, nur beständiger gegen Wasser, so daß Wasserdampf-Destillation mit kleinen Verlusten möglich. Auch Alkalien greifen schwerer an, und beim Erhitzen mit verd. wäßrigen oder alkohol. Laugen im offnen Gefäß gehen nicht unbeträchtliche Mengen des Esters mit den Lösungsmittel-Dämpfen flüchtig.

4.361 mg Sbst.: 4.980 mg CO<sub>2</sub>, 2.590 mg H<sub>2</sub>O (Mikrochem. Laborat. Dr. Weiler, Charlottenburg). — 0.3787 g Sbst.: 0.2667 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.0957 g CaF<sub>2</sub>.



Gef., 31.14, , 6.64, , 19.62, , 12.30.

$$d_4^{25.2} = 1.144; d_4^{25} = 1.136; n_D^{25.2} = 1.3729; M_D = 31.13.$$

Dampfdichte-Bestimmung (nach V. Meyer, Siedeflüssigkeit Malonester): o.1973, 0.1416 g Sbst. verdrängten 28.25, 20.20 ccm Luft (21.8°, 737.8 mm). Mol.-Gew. ber. 156.1, gef. 174.1, 174.8.

Mehrere Homologen wurden ebenfalls dargestellt, jedoch nicht weiter untersucht. Die Ausbeuten sinken mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome; vom Propylester an ist Reinigung durch Destillation nur noch im Vakuum möglich.

### 309. Erw. Schwenk und E. Borgwardt: Über die Oxydation ungesättigter Stoffe mit Selendioxyd (Vorläuf. Mitteil.).

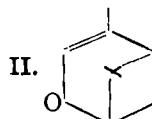
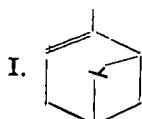
[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering-Kahlbaum A.-G.]

(Eingegangen am 17. September 1932.)

Obgleich es schon lange bekannt ist, daß das Selendioxyd und die selenige Säure durch organische Substanzen zu Selen reduziert werden<sup>1)</sup>, haben diese Oxydationsmittel bisher in der präparativen Chemie nur wenig Verwendung gefunden. So ist von H. L. Riley, J. F. Morley und N. H. Ch. Friend<sup>2)</sup> in einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit gezeigt worden, daß CH<sub>2</sub>-Gruppen durch benachbart stehende CO-Gruppen gegen Selendioxyd reaktionsfähig gemacht werden, so daß man auf diesem Wege zu Dicarbonylderivaten gelangen kann.

Wir haben gefunden, daß man mit Hilfe des Selendioxyds oder der selenigen Säure ungesättigte Stoffe, soweit sie die Atomgruppierung -CH:CH .CH<sub>2</sub>- enthalten, zu α,β-ungesättigten Ketonen oxydieren kann, indem die Methylengruppe neben der Doppelbindung in die CO-Gruppe übergeht. Für die Terpen-Reihe ist ein derartiger Verlauf der Oxydation ganz allgemein schon früher bei Verwendung von Luft-Sauerstoff und anderen Oxydationsmitteln gezeigt worden. Es scheint aber, daß unsere Arbeitsweise zu besseren Ausbeuten führt, als die alten Methoden.

Als Beispiel beschreiben wir hier nur die Oxydation des α-Pinens (I) zu Verbenon (II): 50 Tle. technisches α-Pinen vom Sdp. 154–156° werden



mit 100 Tln. Äthylalkohol gemischt und mit einer Auflösung von 40 Tln. Selendioxyd in 180 Tln. Äthylalkohol unter Zutropfen versetzt, wobei die Reaktionsmischung durchgerührt und zum Sieden erhitzt wird. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Selen in Form einer dunkelroten Trübung, und nach und nach setzt sich das ausfallende Selen an der Kolben-

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, 7. Aufl. [1907], S. 756, 764.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 1875; vergl. auch Engl. Pat. 354 798 [1931] der Imperial Chemical Industries Ltd., sowie das Engl. Pat. 347 743 [1931] der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Unsere eigenen Versuche, die zu Patent-Anmeldungen geführt haben, sind schon vor der oben zitierten Arbeit der englischen Forscher ausgeführt worden.