

2. Roderich Graf: Über die Umsetzung von Alkanen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff

[Aus dem Textilhilfsmittel-Laboratorium der Farbwerke Höchst, Frankfurt/M.-Höchst]
(Eingegangen am 31. August 1951)

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von Sauerstoff auf Gemische aus einem gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff und Phosphortrichlorid neben Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid in direkter Substitutionsreaktion Alkan-phosphonsäure-dichloride der Konstitution Alkyl- POCl_2 entstehen. Beim Äthan entsteht neben Äthan-phosphonsäure-dichlorid das Dichlorid des Phosphorsäure-monoäthylesters. Die stark exotherme, allgemein anwendbare Reaktion verläuft im Dunkeln und selbst bei -80° noch mit sehr erheblicher Umsetzungsgeschwindigkeit. Es wird eine Deutung des Reaktionsverlaufes gegeben und auf die Umsetzungsmöglichkeiten der neuerschlossenen Körperklasse hingewiesen.

Ende des Jahres 1942 wurde vom Verfasser im Zusammenhang mit Arbeiten über den Mechanismus der Sulfoxidation¹⁾, über die demnächst ausführlich an gleicher Stelle berichtet werden soll, eine neue Reaktion aufgefunden, welche in direkter Substitution gestattet, die Gruppe - POCl_2 in gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Alkan-phosphonsäure-dichloriden einzuführen²⁾. Die gleiche Umsetzung war vor einiger Zeit Gegenstand einer Veröffentlichung von J. O. Clayton und W. L. Jensen³⁾. Da die in Höchst bis 1945 gewonnenen Ergebnisse über den Rahmen der Veröffentlichung der genannten Autoren hinausgehen, sei jetzt über diese Arbeiten berichtet, deren Veröffentlichung aus verschiedenen Gründen vorher nicht möglich war.

Gemische von Cyclohexan und Phosphortrichlorid nehmen Sauerstoff außerordentlich begierig und unter starker Erwärmung auf. Die Erscheinung, daß dabei gleichzeitig Chlorwasserstoff frei wurde, wies darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff an der Reaktion maßgeblich beteiligt war und daß nicht lediglich die bekannte Oxydation von Phosphortrichlorid zu Phosphoroxychlorid stattgefunden hatte. Nach Einleiten von Sauerstoff bis zur Beendigung einer erkennbaren Umsetzung wurde durch Destillation des Reaktionsgemisches eine kristalline Substanz $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}_2\text{P}$ erhalten. Diese zeigte alle Merkmale eines Säurechlorids. Beim Erhitzen mit Wasser erfolgte Hydrolyse unter Bildung einer Säure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$.

Der Phosphor erwies sich als außerordentlich fest gebunden. So blieb die Substanz bei stundenlangem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unverändert. Wie die nähere Untersuchung zeigte, lag das damals in der Literatur unbekannte, inzwischen von Clayton und Jensen³⁾ beschriebene Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{POCl}_2$ vor.

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 735096 vom 10. 12. 1940 der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst (Erfinder Carl Platz und Kurt Schimmelschmidt).

²⁾ Das neue Verfahren wurde am 4. 1. 1943 unter dem Aktenzeichen J 73399 IV d/12 o (I.G. Farbenindustrie A.G.; Erfinder: Roderich Graf) zum Patent angemeldet.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3880 [1948]; ferner W. L. Jensen u. R. C. Noller, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 2384 [1949].

Einzelne Vertreter der aliphatischen Phosphonsäuren und ihrer Derivate sind bereits in der älteren Literatur beschrieben. So erhielt A. W. Hofmann durch Oxydation von Monoalkyl-phosphinen mit rauchender Salpetersäure Alkylphosphonsäuren⁴⁾. Durch Umsatz von Quecksilberdialkylen mit Phosphortrichlorid stellte A. Michaelis⁵⁾ Alkyl-dichlor-phosphine und daraus über die durch Anlagerung von Chlor erhältlichen Alkyl-tetrachlor-phosphine durch partielle Hydrolyse Alkan-phosphonsäure-dichloride dar. Durch Erhitzen von Triphenylphosphit mit Methyljodid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge erhielten A. Michaelis und R. Kähne⁶⁾ Methan-phosphonsäure-diphenylester.

Die Reaktion ist wahrscheinlich so zu deuten, daß als Primärprodukt durch Anlagerung von Sauerstoff an das freie Elektronenpaar des Phosphors ein instabiles, nicht faßbares Moladdukt entsteht, in welchem ein Sauerstoffatom leicht ablösbar ist und so aktiviert erscheint:



In Abwesenheit von reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen stabilisiert sich das angenommene Sauerstoffaddukt unter Einbau des einen Sauerstoffatoms in ein anderes Mol. Phosphortrichlorid zu Phosphoroxychlorid unter Bildung eines zweiten Moleküls der gleichen Verbindung:



Mit reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen setzt sich das angenommene Sauerstoffaddukt unter Beteiligung von Phosphortrichlorid als Sauerstoff-acceptor wahrscheinlich in einem krypto-ionischen Reaktionsablauf in unbekannten, nicht faßbaren Teilstufen im Reaktionsknäuel nach der zusammengefaßten Gleichung (3) unter Bildung von Alkan-phosphonsäure-dichlorid, Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid um:



Nach dieser Auffassung entsteht also zwangsläufig mit dem Alkan-phosphonsäure-chlorid in gekoppelter Reaktion eine äquimolekulare Menge von Phosphoroxychlorid.

Eine Kettenreaktion im Sinne einer Radikalrückbildung scheint nicht vorzuliegen. Die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoff, Phosphortrichlorid und Sauerstoff setzt ohne beobachtbare Induktionszeit unmittelbar mit dem Einleiten von Sauerstoff ein. Auch bei tiefen Temperaturen, im Falle des Äthans z. B. bei -80° , ist keinerlei Verzögerung beim Anspringen der Reaktion zu beobachten. Bemerkenswert ist, daß die Umsatzgeschwindigkeit selbst bei der erwähnten tiefen Temperatur noch erheblich ist und, hinreichend feine Verteilung des Sauerstoffs vorausgesetzt, praktisch nur von der Einleitungs geschwindigkeit des Sauerstoffs abhängt. Die Reaktion ist ferner im Gegensatz zu anderen, als Radikal-Ketten-Reaktionen gedeuteten Umsetzungen nicht an eine Mitwirkung photoaktiver Strahlen gebunden, was auch durch Dunkelversuche bewiesen wurde. Auch wird die Reaktion nach (3) ebenso wie die Autoxydation des Phosphortrichlorids nach (2) durch kleine Mengen vieler

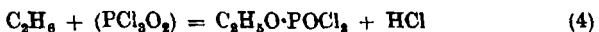
⁴⁾ B. 5, 105 [1872]. ⁵⁾ B. 18, 2175 [1880]; vergl. a. F. Guichard, B. 32, 1576 [1899].

⁶⁾ B. 31, 1050 [1898].

Stoffe, wie z.B. Thionylchlorid, Chlorschwefel oder tertiäre Amine gehemmt, nicht aber durch Hydrochinon, was gegen einen Ketten-Reaktions-Mechanismus spricht.

Führt man im Falle des Äthans die Reaktion im Autoklaven bei 0—40° in der Weise durch, daß man in ein Gemisch von verflüssigtem Äthan und Phosphortrichlorid bei 20 bis 40 atü langsam Sauerstoff einpreßt, so erhält man bei schonender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein Destillat, das neben Äthan-phosphonsäure-dichlorid $C_2H_5\cdot POCl_2$ in erheblicher Menge (bis zu 50%) eine Substanz enthält, die zwar wesentlich thermolabiler ist, im übrigen aber ähnliche Eigenschaften wie Äthan-phosphonsäure-chlorid zeigt und als das bereits in der Literatur beschriebene Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid $C_2H_5O\cdot POCl_2$ erkannt wurde. Bei tiefen Reaktionstemperaturen tritt die Bildung des Esterchlorids gegenüber der Bildung des Äthan-phosphonsäure-chlorids zurück.

Die Bildung des Esterchlorids, zusammengefaßt in Gleichung (4), kann man sich so vorstellen, daß das Phosphortrichlorid-Sauerstoff-Addukt mit Äthan wahrscheinlich ebenfalls krypto-ionisch zunächst unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagiert. Die verbleibenden Reste vereinigen sich im Reaktionsknäuel ohne Teilnahme von Phosphortrichlorid, das bei der Bildung des Alkan-phosphonsäure-dichlorids nach (3) als Sauerstoffacceptor wirkt, nach innerer Umlagerung des Restes $PCl_2O_2^-$ unmittelbar zum Esterchlorid:



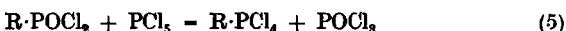
Die Bildung des Esterchlorids stützt die Annahme der primären Bildung eines Moladduktes PCl_3O_2 in besonders überzeugender Weise.

Zur Analyse der Gemische aus Äthan-phosphonsäure-dichlorid, Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid und Phosphoroxychlorid wurde eine Methode angewandt, die auf der verschieden leichten Hydrolysierbarkeit der beiden letztgenannten Komponenten beruht.

Die beschriebene Umsetzung ist grundsätzlich auf alle gesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und alicyclischen Reihe anwendbar. Nur beim Methan gelang es auch bei Anwendung eines Partialdruckes des Methans von etwa 100 atü nicht, die Bildung von Methan-phosphonsäure-dichlorid nachzuweisen. Hier erfolgt vielmehr ausschließlich Umsatz zu Phosphoroxychlorid. Die Reaktion ist beim Äthan unter geeigneten Bedingungen bereits recht glatt durchführbar, leichter noch bei den höheren Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Propan, Butan, Cyclohexan. Auch Gemische höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die durch Vollhydrierung des nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren anfallenden, unter der Bezeichnung Kogasin bekannten, zwischen 240 und 320° siedenden Gemisches gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten werden, sind der Reaktion ohne weiteres zugänglich. Wie orientierende Versuche zeigten, ist die Reaktion auch bei anderen aliphatischen und alicyclischen Stoffen, z. B. bei Fettsäurechloriden, Estern, Äthern und auch ungesättigten Kohlenwasserstoffen grundsätzlich durchführbar. Benzol erwies sich als indifferent, hinderte aber die Autoxydation des Phosphortrichloro-

rids nicht. Bei alkylierten aromatischen Verbindungen erfolgt Substitution in der Seitenkette. In dieser Richtung durchgeführte Versuche bestätigen die inzwischen durch Jensen und Noller³⁾ bekannt gewordenen Ergebnisse. Wie bei anderen Substitutionsreaktionen von Alkanen sind auch die Produkte der hier beschriebenen Reaktion vom Propan ab als Isomeren-gemische zu betrachten.

Bemerkenswert ist die hohe Thermostabilität der Phosphonsäurechloride. Während beispielsweise Cyclohexan-sulfochlorid sogar i. Vak. nur unter teilweisem Zerfall in Chlorcyclohexan und Schwefeldioxyd destillierbar ist, lässt sich Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Die thermische Trennung der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung in den Alkan-phosphonsäure-chloriden ist nur im Wege über die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid nach Gleichung (5) erhältlichen Alkyl-tetrachlor-phosphine leicht durchführbar. Der Zerfall der Alkyl-tetrachlor-phosphine erfolgt jedoch, wie schon Michaelis⁶⁾ fand, nicht völlig glatt im Sinne der einfachen Gleichung (6), wie die Bildung von Di- und Polychlor-kohlenwasserstoffen neben der Bildung von Monochlor-kohlenwasserstoffen als Hauptprodukt dieser Zerfallsreaktion beweist.



Die Alkan-phosphonsäure-dichloride sind mannigfaltigen Umsetzungen zugänglich. Die Verseifung mit Wasser erfolgt ähnlich wie bei den entsprechenden Carbonsäurechloriden ziemlich leicht, bei den niederen Gliedern dieser Reihe sogar sehr heftig. Die Dialkylester, die sich verseifenden Mitteln gegenüber als verhältnismäßig widerstandsfähig erweisen, sind leicht durch Umsetzung der Säurechloride mit Alkoholaten oder mit Alkoholen in Gegenwart von Pyridin erhältlich. Die Umsetzung mit Phenolen führt bei erhöhter Temperatur unter Chlorwasserstoff-Entwicklung über die Monoarylesterchloride zu den Diarylestern, die durch starke Lauge in der Wärme zu den Salzen der Monoaryl-estersäuren verseift werden. Die Alkan-phosphonsäure-chloride liefern mit überschüssigem Ammoniak die Diamide, mit Anilin die Dianilide.

Es ist zu erwarten, daß die weitere Untersuchung der nun leicht zugänglich gewordenen Körperlasse der Alkan-phosphonsäure-chloride, die sich nach unseren Vorarbeiten für die Planung einer größeren Versuchsanlage ohne Schwierigkeiten auch technisch herstellen lassen, manche neue, interessante Umsetzungsmöglichkeit eröffnet.

Beschreibung der Versuche

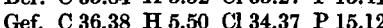
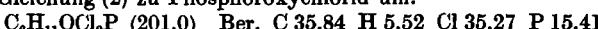
Da das Verfahren zur Darstellung der Alkan-phosphonsäure-dichloride aus den bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen in allen Fällen nahezu das gleiche ist, genügt es, die Methode am Beispiel des Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorids näher zu beschreiben.

Als Reaktionsgefäß bei laboratoriumsmäßiger Darstellung verwendet man einen Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkübler, Thermometer und schnell laufendem Rührer, dessen Flügel in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels so eingestellt werden, daß außer einer Bewegung der ganzen Flüssigkeit ein möglichst intensives Zersprühen der Flüssigkeit im Gasraum erfolgt. Den Kohlenwasserstoff wendet man im Überschuß an und legt

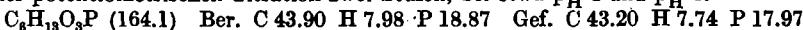
beispielsweise ein Gemisch aus einem Mol Phosphortrichlorid und zwei Mol Cyclohexan vor. Die beim Einleiten von Sauerstoff einsetzende Reaktion macht sich durch die sofort erfolgende Temperatursteigerung bemerkbar. Durch Außenkühlung des Reaktionsgefäßes und Regelung des Sauerstoffstromes hält man die Temperatur zwischen 20 und 30°. Das Reaktionsende ist bei fort dauernder Außenkühlung am Temperaturabfall des Reaktionsgemisches zu erkennen. Bei mittlerer Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes von beispielsweise 6–8 l Sauerstoff je Stunde und bei Anwendung von 1 Mol Phosphortrichlorid ist die Reaktion in etwa 2 Stdn. beendet.

Das Gelingen der Reaktion ist indes nicht allein an die angegebenen Bedingungen gebunden. Führt man die Reaktion bei höherer Temperatur durch, so tritt in gewissem Umfange Gelbfärbung des anfangs farblosen Reaktionsgemisches ein. Die Reaktion lässt sich auch in wesentlich kürzerer Zeit durchführen, wenn man den Sauerstoffstrom bei entsprechend stärkerer Kühlung verstärkt. Statt mit reinem Sauerstoff kann man die Reaktion auch durch Einleiten von trockener Luft durchführen oder den Sauerstoff mit anderen Gasen, die dabei selbst nicht reagieren, verdünnen. Auch das Verhältnis von Phosphortrichlorid zu Kohlenwasserstoff lässt sich in weiten Grenzen variieren. Naturgemäß ist das Auftreten der von W. L. Jensen und R. C. Noller²⁾ beschriebenen Disubstitutionsprodukte, die bei der Aufarbeitung im Destillationsrückstand bleiben, bei größerem Kohlenwasserstoff-Überschuss in geringerem Maße zu erwarten. Überdies ist die Neigung zur Bildung von Disubstitutionsprodukten bei dieser Reaktion vergleichsweise viel geringer als bei anderen direkten Substitutionsreaktionen von Alkanen, wie z. B. bei der Chlorierung und Sulfochlorierung. Man kann weiterhin Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, verwenden. Die Reaktion lässt sich in beliebigem Maßstabe durchführen.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch durch Destillation vom überschüss. Kohlenwasserstoff und dem gebildeten Phosphoroxychlorid befreit. Der verbleibende Rückstand von rohem Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid wird durch Destillation i. Vak. gereinigt. Die Substanz geht bei 15 Torr zwischen 140 und 150° als farbloses Öl über und erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, strahlig kristallinen Masse. Sie wird durch nochmalige Destillation i. Vak. analysenrein erhalten und schmilzt dann bei 41°⁷⁾; Sdp.₇₆₀ 260°. Man erhält auf ein Mol Phosphortrichlorid 60–70 g reines Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid, d. s. 60–70% d. Th., ber. auf umgesetztes Phosphortrichlorid im Sinne der Gleichung (3); 30–40% des Phosphortrichlorids setzen sich rein autoxydativ im Sinne der Gleichung (2) zu Phosphoroxychlorid um.



Cyclohexan-phosphonsäure: Beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser erfolgt Hydrolyse. Die gebildete freie Säure kristallisiert aus heißem Wasser in Form farbloser, breiter Nadelchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 167–168° schmelzen⁷⁾. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser. Die Säure zeigt bei der potentiometrischen Titration zwei Stufen, bei etwa p_H 4 und p_H 8.



Cyclohexan-phosphonsäure-dimethylester wird erhalten aus dem Säurechlorid durch Eintragen in die äquiv. Menge methylalkohol. Natriummethylat-Lösung unter Kühlung und Röhren. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Natriumchlorids wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₄₀ 166–167° und Sdp._{1,5} 105°. Mischbar mit kaltem und heißem Wasser in allen Verhältnissen.

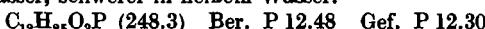


Cyclohexan-phosphonsäure-diäthylester: Die Darstellung erfolgt analog der des Dimethylesters. Farblose Flüssigkeit vom Sdp._{1,5} 148°; mischbar mit kaltem Wasser, beschränkt löslich in heißem Wasser.

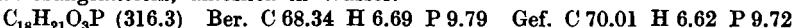


⁷⁾ Die von den amerikanischen Autoren (vergl. Fußn.³⁾) angegebenen Eigenschaften stimmen mit den hier mitgeteilten Befunden im wesentlichen überein.

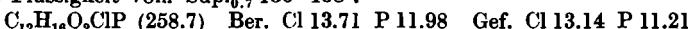
Cyclohexan-phosphonsäure-di-*n*-propylester wird entsprechend den vorstehend beschriebenen Estern erhalten. Farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,6} 123–125°; etwas löslich in kaltem Wasser, schwerer in heißem Wasser.



Cyclohexan-phosphonsäure-diphenylester: Man erhitzt das Säurechlorid mit Phenol im Molverhältnis 1 : 2 ansteigend von 180 bis 240° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung. Zur Reinigung destilliert man i. Vak. und kristallisiert aus verd. Methanol. Farblose Nadelchen vom Schmp. 62°; leicht löslich in den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.



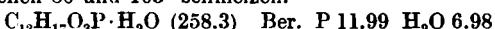
Cyclohexan-phosphonsäure-monophenylester-chlorid: Äquimolekulare Mengen von Cyclohexan-phosphonsäure-chlorid und Phenol werden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung etwa 8 Stdn., ansteigend von 180 bis 220° erhitzt. Durch Destillation i. Vak. gewinnt man als Vorlauf unverändertes Säurechlorid und als höhersiedenden Rückstand etwas Diphenylester. Das Esterchlorid bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp., 156–158°.



Cyclohexan-phosphonsäure-monophenylester: Man erhitzt das vorstehend beschriebene Phenylesterchlorid mit der ber. Menge oder einem Überschuß von verd. Natronlauge bis zur Lösung. Die Estersäure fällt aus der erhaltenen Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz von Säure als schwerlösliches Kristallmehl.

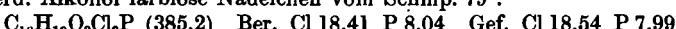
Der oben beschriebene Diphenylester bleibt bei stundenlangem Erhitzen mit $n\text{NaOH}$ unverändert. Erhitzt man ihn hingegen mit einem Überschuß von etwa 35-proz. Natronlauge, so erfolgt rasch Lösung. Beim Erkalten kristallisiert das Natriumsalz der Estersäure aus. Man saugt die überschüss. Natriumhydroxyd und Natriumphenolat enthaltende Mutterlauge scharf ab, löst das Natriumsalz in Wasser und fällt die freie Ester- säure durch Säurezusatz aus.

Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man farblose Nadelchen, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten und unter teilweiser Abgabe des Kristallwassers unscharf zwischen 80 und 105° schmelzen.

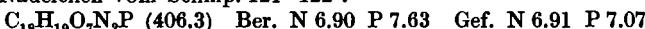


Gef. P 11.93 H₂O 6.85 (Gew.-Verl. b. 100°) Äquiv.-Gew. 259.2
 (Phenolphthalein), wasserfrei 241.4

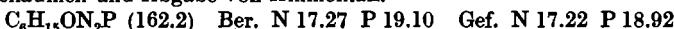
Cyclohexan-phosphonsäure-bis-*p*-chlor-phenylester wurde analog dem Diphenylester aus Cyclohexan-phosphonsäure-chlorid und *p*-Chlor-phenol erhalten. Aus verd. Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 79°.



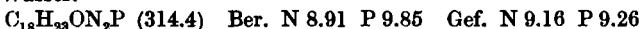
Cyclohexan-phosphonsäure-bis-*p*-nitro-phenylester: Entsteht aus dem Säurechlorid durch Umsetzung mit einer Suspension von wasserfreiem *p*-Nitro-phenolnatrium in Aceton. Nach erfolgter Reaktion saugt man vom Natriumchlorid ab und verdampft das Lösungsmittel. Der rohe Ester bildet aus heißem Methanol blaßgelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 121–122°.



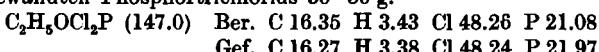
Cyclohexan-phosphonsäure-diamid: Man trägt eine benzol. Lösung des Chlors in konz. währ. Ammoniak unter Röhren ein, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus verd. Methanol um. Farblose, dünne Blättchen vom Schmp. 184–185° unter Aufschäumen und Abgabe von Ammoniak.



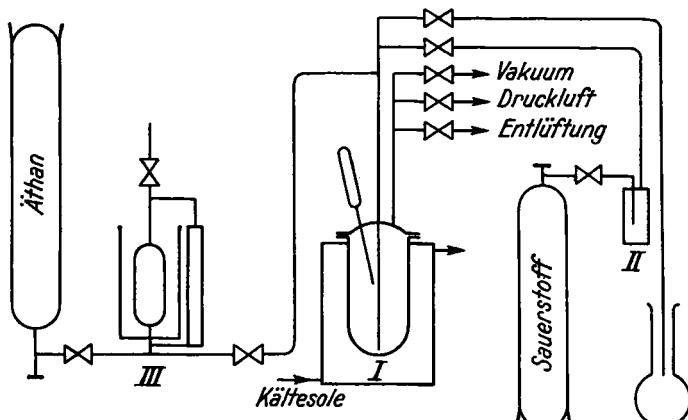
Cyclohexan-phosphonsäure-dianilid: Entsteht aus dem Chlorid und überschüss. Anilin bei 100°. Aus viel heißem Äthylalkohol farbloses Kristallmehl vom Schmp. 235–236° (rasch erhitzt). Wenig löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.



Äthan-phosphonsäure-dichlorid: In 200 ccm Phosphortrichlorid, die sich in einem graduierten Glaszylinder von 1 l Inhalt befanden, wurden unter Kühlung mit einem Kohlensäure-Kältegemisch etwa 400 ccm flüssiges Äthan kondensiert. Durch eine Glasfritte wurde dann ein mäßiger Sauerstoff-Strom eingeleitet, wobei durch gute Kühlung dafür Sorge getragen wurde, daß durch die frei werdende Reaktionswärme ein nicht zu großer Teil des Äthans verdampfte. Nachdem die Reaktion in dieser Weise eine gewisse Zeit lang geführt worden war, ergaben sich dadurch Schwierigkeiten, daß das bei der Umsetzung gebildete Phosphoroxychlorid auskristallisierte und die Fritte verstopfte. Auch als man in das Reaktionsgefäß einen kleinen Rührer einbaute und den Sauerstoff durch ein verhältnismäßig weites Glasrohr einleitete, ergaben sich die gleichen Schwierigkeiten und es gelang nur, einen Teil des Phosphortrichlorids zur Umsetzung zu bringen. Man verdampfte deshalb, als das sich ausscheidende Phosphoroxychlorid eine Weiterführung der Reaktion unmöglich machte, zunächst das überschüss. Äthan und destillierte das nicht in Reaktion getretene Phosphortrichlorid und das gebildete Phosphoroxychlorid ab. Als Rückstand hinterblieb rohes Äthan-phosphonsäure-dichlorid, das bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck bei 181–182° überging und im übrigen die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften⁸⁾ zeigte. Ausb. je nach dem erzielten Umsetzungsgrade des angewandten Phosphortrichlorids 30–50 g.



Zur Darstellung größerer Mengen von Äthan-phosphonsäure-dichlorid eignet sich die beschriebene Arbeitsweise nicht. Um eine kristalline Ausscheidung von Phosphoroxychlorid bei zu tiefer Reaktionstemperatur zu vermeiden, wurde daher in der Folge eine Apparatur verwendet, in welcher die Umsetzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff bei Raumtemperatur und bis zu einem Überdruck von 100 atü durchgeführt werden konnte.



Abbild. 1. Apparatur zur Darstellung von Äthan-phosphonsäure-dichlorid

Als Reaktionsgefäß diente ein 12-l-Stahlautoklav mit Emaille-Einsatz I für einen Betriebsdruck von 100 atü (vergl. die Abbild.). Zur Ableitung der Reaktionswärme war der Autoklav mit einem Doppelmantel umgeben, der an die Kältesoleleitung angeschlossen war. Am Deckel des Autoklaven waren an einem Stutzen neben einem Manometer durch Hochdruckventile versperrbare Abzweigungen für Druckluft, Saugvakuum und Entlüftung angebracht. Ein emaillierter Stutzen faßte das Thermometer. Durch die ursprünglich für einen Rührer vorgesehene Stopfbüchse führte ein bis auf den Boden des

⁸⁾ A. Michaelis, B. 18, 2175 [1880]; M. Becker, B. 30, 1008 [1897]; F. Guichard, B. 32, 1577 [1899].

Autoklaveneinsatzes reichendes Gaseinleitungsrohr aus Hochdruckstahl, das an ein durch Hochdruckventile absperrbares Dreiwege-Verteilerstück angeschlossen war. Dieses Dreiwegestück trug eine Capillarrohr-Leitung, durch die Phosphortrichlorid in den Autoklaven eingesaugt und das Reaktionsgut nach beendeter Umsetzung mit Druckluft herausbefördert werden konnte, ferner den Anschluß an die Sauerstoff-Zuleitung, sowie den Anschluß an die Äthan-Leitung.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, die über ein Hochdruck-Feinregelventil an den mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten Schauglasteil II einer Gasschleuse angeschlossen war. Dieses Schauglas war durch den Einbau eines Rohrstückes so hergerichtet, daß man die Gasgeschwindigkeit wie in einer Gaswaschflasche durch den aufsteigenden Gasperlenstrom beobachten konnte. Das mit einem Manometer versehene Schauglas war über ein Rückschlagventil und ein weiteres Hochdruckventil durch eine Capillarrohr-Leitung an das oben erwähnte Dreiwegestück angeschlossen.

Die Dosierung des Äthans erfolgte über eine 4.5 l fassende, mit Schauglas versehene Hochdruck-Gasschleuse III. Das Meßgefäß der Gasschleuse war mit einem Mantel umgeben, so daß man es zur Füllung mit flüssigem Äthan durch direkten Anschluß an eine umgekehrt stehende Äthanflasche von außen mit Eis kühlen konnte. Von der Gasschleuse führte eine Capillarrohr-Leitung zum genannten Dreiwegestück.

Zur Inbetriebnahme der Apparatur evakuierte man zunächst den Autoklaven, saugte dann eine abgemessene Menge Phosphortrichlorid ein und ließ nun aus der Gasschleuse eine gemessene Menge flüssiges Äthan in den Autoklaven überströmen, nachdem man den Autoklaven durch Umlauf von Kältesole eingekühlt hatte. Durch die Dampfdruckerniedrigung des Äthans in der Äthan-Phosphortrichlorid-Lösung war es möglich, das flüssige Äthan ohne zusätzliche Anwendung von Überdruck aus der Gasschleuse in den Autoklaven zu bringen.

Man leitet die Reaktion durch langsames Eindrücken von Sauerstoff ein und regelt den Sauerstoffstrom durch Beobachtung der Blasengeschwindigkeit im Schauglasteil II, sowie der Temperatur- und Druckanzeige im Reaktionsgefäß.

Bei einem Ansatz von 4 l Phosphortrichlorid und 4.5 l flüssigem Äthan betrug der Anfangsdruck bei -5° bis -8° im Autoklaven etwa 18 atü. Beim Einleiten von Sauerstoff stieg die Temperatur rasch an, der Druck nahm zunächst nur entsprechend dem durch die Temperatursteigerung erhöhten Äthandruck zu und der Sauerstoff trat restlos in Reaktion. Wurde die Einleitgeschwindigkeit des Sauerstoffs so geregelt, daß das Phosphortrichlorid in etwa 6 Stdn. umgesetzt war, so stellte sich bei voller Solekühlung eine Reaktionstemperatur von 30 – 35° und ein Druck von etwa 50 atü ein. Wurde die Reaktionszeit auf etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. verkürzt, so betrug die Reaktionstemperatur etwa 50° und der Druck erreichte 70 atü. Durch Drosselung des Sauerstoffstromes und entsprechende Verlängerung der Reaktionszeit ließ sich die Umsetzung auch nahe bei etwa 0° durchführen. Das Reaktionsende war leicht daran zu erkennen, daß bei sinkender Temperatur durch Ansammlung nicht umgesetzten Sauerstoffs Druckanstieg erfolgte.

Nach beendeter Reaktion ließ man durch Öffnen des Entlüftungsventils den überschüssigen Sauerstoff entweichen und dann den Autoklaveninhalt durch den eigenen Überdruck durch das Gaseinleitungsrohr langsam in einen geräumigen Kolben überströmen. Das überschüssige Äthan verdampfte dabei.

Zur Aufarbeitung wurde der gelöste Chlorwasserstoff im Dampfbade vertrieben, die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei etwa 15 Torr ohne besondere Fraktionierung roh überdestilliert. Bei einem Einsatz von 6.4 kg Phosphortrichlorid wurden so etwa 800 g Rohdestillat ($Sdp_{15} 50$ – 75°) und 150 g eines körnigen, stark eisenhaltigen Rückstandes erhalten. Be treffs der Ausbeuten an Reinsubstanz vergl. Tafel 2.

Bei der Aufarbeitung durch Destillation beobachtete Erscheinungen, wie uneinheitliches Siedeverhalten, das Auftreten von Chloräthan und Phosphoroxychlorid unter gewissen Bedingungen und in gewisser Stufe der Aufarbeitung, sowie verschieden große Hydrolysiergeschwindigkeit einzelner Fraktionen führten zu der durch die weitere Untersuchung bestätigten Vermutung, daß im Produkte der Umsetzung von Äthan, Phosphor-

trichlorid und Sauerstoff Gemische von Äthan-phosphonsäure-dichlorid und Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid vorlägen. Da die letztgenannte Verbindung 27.65% OC₂H₅ enthält, war sie durch eine Äthoxygruppen-Bestimmung leicht analytisch erfaßbar. Tatsächlich zeigten Fraktionen eines mittels einer 2 m hohen Raschig-Kolonne bei 15 Torr destillativ zerlegten Rohdestillates absteigende Werte bei der Äthoxygruppen-Bestimmung (Tafel 1).

Tafel 1. Fraktionierung des Umsetzungsgemisches von Äthan, Phosphortrichlorid und Sauerstoff und Äthoxyl-Gehalt der Fraktionen

					Hydrolysiererscheinung in Eiswasser
Vorlauf	bis 65°	51 g			
1. Fraktion	65–66°	256 g	23.6 % OC ₂ H ₅		träge
2. „	66–68°	411 g	10.4 % „		rasch bis auf träge reagierenden Rest
3. „	68–71°	336 g	0.94 % „		restlos, rasch und heftig
4. „	71–73°	170 g	0.0 % „		restlos, rasch und heftig

Das bereits in der älteren Literatur beschriebene Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid⁹) ist leicht durch Umsetzung äquimol. Mengen von Phosphoroxychlorid und Äthylalkohol erhältlich. Die Lösung einer so erhaltenen Substanzprobe zeigte nach der ziemlich träge verlaufenden Hydrolyse in Eiswasser bei der Phosphorsäure-Bestimmung etwa 0.3% hydrolysierbaren Phosphor. Nach wiederholtem Abdampfen einer solchen Lösung mit konz. Salzsäure im Dampfbade wurden nur bis höchstens 1.5% an hydrolysierbarem Phosphor gefunden. 18.7% hydrolysierbaren Phosphor, nahe dem theoret. Werte von 19.0%, erhielt man hingegen, wenn die Lösung des hydrolysierten Esterchlorids in einem Kölbchen verdampft und der Rückstand etwa ½ Stde. auf 240° erhitzt wurde. Auch bei längerem Erhitzen unter 200° wurde nur ein Bruchteil des bei 240° hydrolysierbaren Phosphors gefunden.

Ein Hydrolysat von reinem Äthan-phosphorsäure-chlorid, unter den gleichen Bedingungen eingedampft und auf 240° erhitzt, ergab dagegen Phosphorsäure auch nicht spurenweise. Dieses verschiedenartige Verhalten diente einem weiter unten beschriebenen Analysenverfahren als Grundlage.

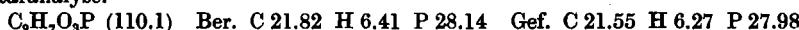
Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid läßt sich in kleiner Menge i. Vak. nahezu unzersetzt destillieren. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen oder auch langsam bei der Destillation größerer Mengen i. Vak. zerfällt das Esterchlorid unter Bildung von Chloräthan und Phosphoroxychlorid. Da das Esterchlorid, das nur verhältnismäßig träge zu Salzsäure und Phosphor-monoäthyl-estersäure hydrolysiert, um etwa 8° tiefer als Äthan-phosphorsäure-dichlorid siedet, ist das oben angedeutete Verhalten des nicht einheitlichen Reaktionsproduktes bei der Aufarbeitung durch Destillation zu verstehen.

Reines Äthan-phosphorsäure-dichlorid: Zu reinem Äthan-phosphorsäure-dichlorid gelangt man ausgehend von einer höher siedenden Fraktion, wie sie bei der Fraktionierung eines Rohdestillats erhalten wird; indem man bei gewöhnl. Druck einige Stunden im Sieden erhält, bis kein Chloräthan mehr entweicht. Dann wird unter Anwendung einer Kolonne Phosphoroxychlorid abgetrennt, gegebenenfalls nochmals einige Stunden weiter erhitzt und schließlich fraktioniert. Es gelingt so unschwer, reines Äthan-phosphorsäure-dichlorid zu erhalten. Die Substanz siedet einheitlich bei 182° (760 Torr) und reagiert mit Wasser rasch und unter starker Erwärmung.

Die Lösung einer hydrolysierten Substanzprobe hinterläßt nach dem Vertreiben der Salzsäure im Dampfbade in berechneter Menge einen beim Abkühlen zu einer kristallinen, hygroskopischen Masse von Äthanphosphorsäure erstarrenden Rückstand vom Schmp. 44–45°. Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit den Angaben von A. W. Hofmann⁴⁾, der diese Säure erstmalig erhielt, überein. Die Säure zeigte bei der Titration

⁹⁾ A. Michaelis, A. 326, 188 [1902].

(Methylrot) ein Äquiv.-Gewicht von 115.3–115.9. Besser stimmten die Zahlen der Elementaranalyse.



Auf Grund der verschiedenen Hydrolyserbarkeit der Komponenten des Rohdestillates gelangte man zu folgender Analysenmethode:

Eine Einwaage von etwa 5 g wird mit etwa 80 ccm eisgekühltem Wasser in einem 100 ccm-Maßkolben unter Umschütteln hydrolysiert. Erfolgt die Lösung innerhalb weniger Sekunden, so enthält die Substanzprobe höchstens geringfügige Anteile des Esterchlorids, das andernfalls größtenteils zunächst in Form von Öltropfen ungelöst bleibt, die erst nach längerem Schütteln oder bei gelindem Erwärmen in Lösung gehen. Da unter diesen Bedingungen nur Phosphoroxychlorid Phosphorsäure liefert, ergibt eine Phosphorsäure-Bestimmung in einem aliquoten Teile der aufgefüllten Lösung unmittelbar das Maß für den Gehalt an Phosphoroxychlorid („kalt hydrolyzierbarer Phosphor“). Ein anderer Teil der Lösung wird in einem kleinen Körbchen, das in geeigneter Weise gegen Verluste durch Verspritzen gesichert ist, im Ölbad abgedampft und der Rückstand bis zu einer Badtemperatur von 250° $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Der Rückstand wird noch einige Minuten mit verd. Salpetersäure erhitzt und dann in bekannter Weise mit Ammoniummolybdat gefällt („heiß hydrolyzierbarer Phosphor“). Da Schwermetalle nicht zugegen sind, kann man die Phosphorsäure auch mit Magnesiumpulpa fällen oder mittels bekannter¹⁰⁾ titrimetrischer Verfahren bestimmen. Zieht man vom Werte des „heiß hydrolyzierbaren Phosphors“ den Anteil des „kalt hydrolyzierbaren Phosphors“ ab, so erhält man das Maß für den Gehalt an Esterchlorid. Der Gehalt an Esterchlorid ergibt sich auch direkt aus einer Äthoxygruppen-Bestimmung. Die Differenz der Summe Esterchlorid + Phosphoroxychlorid von 100% ergibt den Gehalt des Produktes an Phosphonsäurechlorid.

Durch Analyse von Modellgemischen aus den reinen Komponenten wurde die Brauchbarkeit des beschriebenen Analysenverfahrens erprobt.

Aus einer Vielzahl von Versuchen, die in der beschriebenen Druckapparatur durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse einiger charakteristischer Versuche in der Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2. Umsetzung von Äthan mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff

Angewandte l		Reakt.-Temp.	i. Min.	Je Mol. Phosphortrichlorid wurden erhalten:		
PCl ₃	Äthan			Moll. Esterchlorid	Moll. Phosphorsäurechlorid	Rein autoxidativ gebildete Moll. POCl ₃
4	4.5	30°	240	0.066	0.078	0.78
2	8	20°	240	0.10	0.13	0.63
1	8	40°	40	0.13	0.08	0.70
1	8	0°	320	0.053	0.19	0.58
1 ^{a)}	1.25	5°	240	0.065	0.16	0.61

^{a)}) Das Phosphortrichlorid hatte man bei diesem Versuch mit 5 l Tetrachlorkohlenstoff verdünnt.

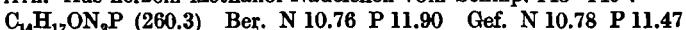
Zum Vergleich zu vorstehenden Versuchsergebnissen ergab ein unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Erfahrungen gewonnenes Destillat aus einem Versuch, bei welchem Äthan mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck und etwa –75° umgesetzt worden war, folgende Analysenzahlen: Kalt hydrolyzierbarer Phosphor 0.35%, heiß hydrolyzierbarer Phosphor 0.53%. Daraus errechnete man die Zusammensetzung: 1.7% Phosphoroxychlorid, etwa 1% Esterchlorid und 97.3% Äthan-phosphonsäure-chlorid.

Abschließend ergibt sich, daß für die Bildung des Phosphonsäurechlorids vor allem tiefe Reaktionstemperatur und in zweiter Linie ein großes Äthan : Phosphortrichlorid-

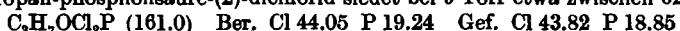
¹⁰⁾ Als rasch, einfach und hinreichend genau erwies sich die Titration mit Bleiacetat und Dibromfluorescein als Adsorptionsindicator nach A. W. Wellings, Analyst 60, 316 [1935] (C. 1935 II, 2705).

Verhältnis günstig sind. Die Bildung des Esterchlorids wird in erster Linie durch eine höhere Reaktionstemperatur begünstigt. Für die rein autoxydative Bildung von Phosphoroxychlorid nach Gleichung (2) ist anscheinend vor allem eine hohe Phosphortrichlorid-Konzentration maßgebend.

Äthan-phosphonsäure-dianilid wurde erhalten aus dem Chlorid und überschüss. Anilin. Aus heißem Methanol Nadelchen vom Schmp. 148–149°.



Propan-phosphonsäure-dichlorid: Diese Substanz wurde sowohl in der beim Äthan-phosphonsäure-chlorid beschriebenen Druckapparatur bei Raumtemperatur als auch bei gewöhnl. Druck durch Umsetzung von Propan-Phosphortrichlorid-Mischungen mit Sauerstoff bei etwa –30 bis –40° dargestellt. Ausbeuten, bez. auf umgesetztes Phosphortrichlorid: 30–35%. Das Isomerengemisch von Propan-phosphonsäure-(1)- und Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid siedet bei 9 Torr etwa zwischen 62 und 64°.



n-Butan-phosphonsäure-dichlorid: Durch eine Mischung aus 1 l flüss. n-Butan und 250 ccm Phosphortrichlorid wurde bei gleichzeitiger Kühlung mit einem Kältegemisch Sauerstoff bei etwa –5° mittels einer Glasfritte bis zur Beendigung einer erkennbaren Umsetzung durchgeleitet. Zur Aufarbeitung wurde das überschüss. Butan in eine Vorlage für einen weiteren Ansatz übergetrieben, das Phosphoroxychlorid abdestilliert und schließlich das Butan-phosphonsäure-dichlorid i. Vak. destilliert. Das erhaltene Isomerengemisch bildet nach nochmaligem Fraktionieren eine farblose Flüssigkeit vom Sdp._{3,5} 68–70°. Ausb. 115 g, d.s. etwa 45% d.Th., bez. auf umgesetztes Phosphortrichlorid im Sinne der Gleichung (3).



Die Substanz wird leicht zu Salzsäure und Butan-phosphonsäure hydrolysiert, die einen farblosen, nicht kristallisierenden Sirup bildet.

Man kann die Herstellung des Butan-phosphonsäure-chlorids vorteilhaft auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchführen.

3. Hans-G. Boit: Emde-Spaltungen in der sek. Isopseudobrucin-Reihe (V. Mitteil. über Strychnos-Alkaloide)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 17. September 1951)

Im Gegensatz zu Natriumamalgam und katalytisch erregtem Wasserstoff bewirkt Natriummethylat beim *N*-Methyl-sek.pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethyletat keine Öffnung des Oktamethylenimin-Ringes, sondern eine Aufspaltung der Ätherbrücke. Das entstehende Isojodmethyletat wird durch katalytisch erregten Wasserstoff und durch Natriumamalgam zu tertiären *chano*-Basen abgebaut.

Wie in der IV. Mitteilung¹⁾ gezeigt worden ist, erfahren *N*-Methyl-sek.-pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethyletat (Ia) und die entsprechende Verbindung der Pseudostrychnin-Reihe (Ib)²⁾ durch Natriumamalgam und katalytisch erregten Wasserstoff normale Emde-Spaltungen zu tertiären *chano*-Basen. Natriummethylat hingegen bewirkt bei dem letztgenannten Salz (Ib)

¹⁾ B. 84, 923 [1951].

²⁾ Dargestellt aus *N*-Methyl-sek.pseudobrucin-jodmethyletat bzw. *N*-Methyl-sek.pseudostrychnin-jodmethyletat durch Behandlung mit Natriummethylat und nachfolgende Anlagerung von Methyljodid.