Über Organo-Hetero-Polysäureanhydride

Von F. A. Henglein, R. Lang und L. Schmack

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe

Eingegangen am 18. August 1956

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Polykondensation unter Abspaltung von Äthylacetat wurden Organo-Hetero-Polysäureanhydride von Silizium, Zinn, Bor und Phosphor dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben.

SUMMARY:

Organo-Hetero-Polyacidanhydrides have been prepared by polycondensation with formation of ethylacetate.

Unlängst wurde von uns über die Synthese von Makromolekülen durch Umacetalisierung, Umesterung und Polykondensation berichtet, die durch folgende allgemeine Gleichung gekennzeichnet ist[1, 2, 3]):

$$x\ C_2H_5O{-}\underset{|}{A_1}{-}OC_2H_5 + x\ CH_3COO{-}\underset{|}{A_2}{-}OCOCH_3 \rightleftharpoons$$

$$\left[-A_1-O-A_2-O-\right]_x + 2,\ 3 \text{ oder } 6\ x\ CH_3COOC_2H_5$$

Es wurden dargestellt:

Polysilylformale[1]);..... $A_1 = -\overset{R}{\underset{R}{Si}}-$, $A = -CH_2-$

Polyborylformale[2]);..... $A_1 = -B-$, $A_2 = -CH_2-$

Polyborsäuresilyester[2]); ... $A_1 = -B-$, $A_2 = -\overset{R}{Si}-$ (R)

Polyantimonyl (III)-formale[3]); $A_1 = -Sb-$, $A_2 = -CH_2-$

Antimonsilikone[3]);... $A_1 = -Sb-$, $A_2 = -\overset{R}{Si}-$ (R)

[1]) F. A. Henglein u. P. Schmulder, Makromolekulare Chem. **13** (1954) 53–70.

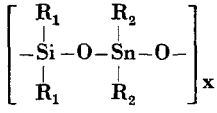
[2]) F. A. Henglein, R. Lang u. K. Scheinost, Makromolekulare Chem. **15** (1955) 177–187.

[3]) F. A. Henglein, R. Lang u. K. Scheinost, Makromolekulare Chem. **18–19** (1956) 102–118.

I. Über Zinn-Silikone

(nach Versuchen von R. Lang)

Aus Äthoxy- und Acetoxyverbindungen des Siliziums und Zinns werden durch Polykondensation unter Abspaltung von Äthylacetat „Zinn-Silikone" dargestellt. Die zu erwartenden Verbindungen haben folgende Formel:

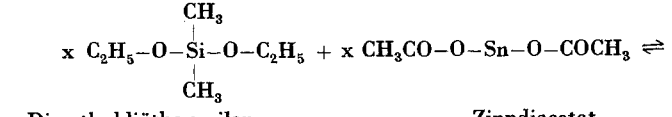


Bei der ersten Umsetzung ist $R_1 = CH_3$, R_2 nicht vorhanden; bei der zweiten Umsetzung ist $R_1 = CH_3$, $R_2 = i\text{-}C_4H_9$. In beiden Fällen wird von der Äthoxyverbindung des Silans und der Acetoxyverbindung des Stannans ausgegangen. Niedermolekulare Verbindungen dieses Typs der Formel

$$\gtrless Si\text{–}O\text{–}Sn\text{–}O\text{–}Si\lessgtr \text{ und } Sn\,(\text{–}OSi\lessgtr)_4$$

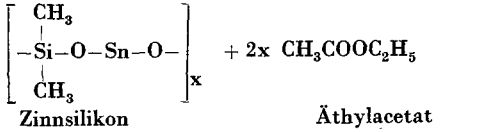
sind von W. S. Tatlock und E. G. Rochow durch Umsetzung von Alkalitrimethylsilanolat mit Zinn-di- oder -tetrachlorid unter Abspaltung von Alkalichlorid dargestellt worden[4]).

1. Umsetzung von Dimethyldiäthoxysilan mit Zinndiacetat



Dimethyldiäthoxysilan
Kp. 113–115° C/1 Atm

Zinndiacetat
Fp. 181–182° C



Zinnsilikon

Äthylacetat
Kp. 77° C/1 Atm

Es wird ein Überschuß an Dimethyldiäthoxysilan verwendet. Eingesetzt werden 0,2 Mol $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ = 29,6 g und 0,15 Mol $Sn(OCOCH_3)_2$ = 35,6 g.

[4]) W. S. Tatlock u. E. G. Rochow, J. org. Chemistry **17** (1952) 1556–1563.

Die theoretische Menge Äthylacetat beträgt 26,4 g, die des Zinnsilikons 31,4 g. Die Zinnsilikone haben folgende Zusammensetzung: 56,8% Sn; 13,4% Si; Mol.-Gew. $(208,8)_x$.

Die angegebenen Werte gelten nur für den Idealfall, daß das Verhältnis Si : Sn gleich 1 ist.

Abweichungen von diesen Prozentsätzen können dadurch auftreten, daß die Restvalenzen mit Äthoxy- oder Acetoxygruppen abgesättigt sind, oder wenn nach Austausch und Abspaltung der Äthoxy- und Acetoxygruppen sich die Zinn- und Siliziumatome in beliebigem, statistischem Verhältnis aneinanderlagern.

Es mußte in heterogenem Medium gearbeitet werden, da kein geeignetes Lösungsmittel für Zinndiacetat gefunden wurde. Vorversuche zeigten, daß sich durch längeres Erhitzen Äthylacetat abspaltet. Die Reaktion wird in einer Destillationsapparatur mit Kolonne ohne Katalysator unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß ausgeführt. Das Gemisch der Ausgangskomponenten wird bei einer Badtemperatur von 120° C zum Sieden erhitzt; die Innentemperatur der Reaktionsmischung steigt auf 98,5° C an, fällt dann ab und bleibt nach 24 Stdn. auf 79,0° C stehen. Das gebildete Äthylacetat wird über die Kolonne abdestilliert, um das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts zu verschieben. Dieses Verfahren wird 4mal wiederholt und anschließend wird das entstandene Äthylacetat zuerst bei Atm.-Druck abdestilliert und zum Schluß bei 50 Torr abgesaugt. Nach einer Gesamterhitzungsdauer von 104 Stdn. und intermediärem Abdestillieren von Äthylacetat während insgesamt 8 Stdn. bleibt die Innentemperatur auf 121,5° C stehen und man erhält eine Ausbeute an Äthylacetat von 17,5 g (66% d. Th.). Von der restlichen Flüssigkeit lassen sich zuerst bei einer Badtemperatur von 130° C und 12 Torr während 5 Stdn., dann mit der Ölpumpe bei 1,5 Torr während 2 Stdn., 3,2 g Flüssigkeit absaugen. Dabei erhält man ein Gemisch niedermolekularer ω-Diäthoxydimethylsiloxane.

Das Endprodukt, bestehend aus einer grauen, öligen Masse die in Äther wenig löslich ist, wird 3 Tage mit absol. Äther extrahiert. Dabei erhält man als ätherunlöslichen Rückstand ein grauweißes, feines Pulver. In der ätherischen Lösung fällt schon bei Beginn des Extrahierens eine weiße Substanz aus, die teilweise kristallisiert und sich dann gelb färbt.

Der Äther wird bei Atmosphärendruck abdestilliert und die erhaltene Mischung aus der gelben Substanz und Öl der Hochvakuumdestillation unterworfen. Dabei erhält man folgende Fraktionen:

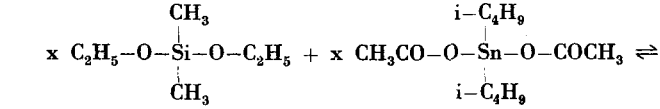
1. 0,001 Torr, Bad 150° C, farblose, ölige Flüssigkeit, blumiger Geruch.
2. 0,001 Torr, Bad bis 200° C, farbloses, opakes Öl, blumiger Geruch.
3. Mischung von eigelber Festsubstanz und nicht destillierbarem, gelblichem Öl als Rückstand. Diese Mischung wird durch öfteres Waschen mit Äther und Zentrifugieren getrennt, da das Öl in Äther gut löslich ist.

Der eigelbe Körper enthält 56,7% Sn, 7,3% Si und 1,45% Acetat. Bei diesem Zinnsilikon beträgt das Verhältnis Sn : Si = 2 : 1. Da die Zinnkomponente bifunktionell ist, muß angenommen werden, daß eine zu-

fällige Verteilung von Zinn und Silizium zu diesem Verhältnis führte. Eine genaue Molekulargewichtsbestimmung kann nicht vorgenommen werden, da die üblichen Methoden, wie viskosimetrische, osmometrische, ebullioskopische und kryoskopische, infolge der geringen Löslichkeit der Substanz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausscheiden. Bei Anwendung der Endgruppenbestimmung kommt man auf ein mittleres Molekulargewicht von 7000, unter der Annahme, daß bei dem gegebenen Überschuß an Sn-Atomen diese mit je einer Acetatgruppe den Abschluß der Ketten bilden.

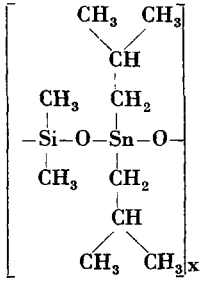
Das Zinnsilikon ist an der Luft hydrolysebeständig; vollständige Verseifung mit wäßrigem $Ba(OH)_2$ tritt erst in der Hitze nach mehreren Stunden ein und ab 250° C erfolgt Verkohlung. Die Bildung von Silikonölen bei dieser Reaktion zeigt deutlich das Eigenpolymerisationsbestreben der organischen Siliziumverbindungen.

2. Umsetzung von Dimethyldiäthoxysilan mit Diisobutyldiacetoxystannan



Dimethyldiäthoxysilan
Kp. 113–115° C/1 Atm

Diisobutyldiacetoxystannan
Kp. 123–124° C/3 Torr



+ 2 x $CH_3COOC_2H_5$ Äthylacetat

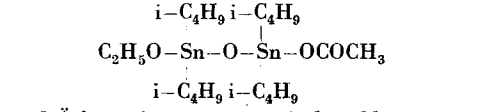
Kp. 77° C/1 Atm

Die Zusammensetzung dieses Zinnsilikons: 8,7% Si, 36,8% Sn, Mol.-Gew. $(323,1)_x$.

Verwendet wurden je 0,108 Mol im Verhältnis Si : Sn = 1 : 1. Zur Umsetzung gelangten 16,0 g Dimethyldiäthoxysilan und 37,9 g Diisobutyldiacetoxystannan. Die Reaktion erfolgt unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Destillationsapparatur mit Kolonne. Ein Lösungsmittel erübrigt sich, da sich das Diisobutyldiacetoxystannan, bei Zimmertem-

peratur ein flüssiger Kristallbrei, mit steigender Temperatur in der Silankomponente leicht löst. Vorversuche zeigten, daß sich durch Erhitzen auf 120° C Äthylacetat abspaltet und somit auf die Anwendung eines Katalysators verzichtet werden kann.

Die Lösung wird auf eine Badtemperatur von 138° C erhitzt; dabei stellt sich eine Innentemperatur von 115° C ein. Nach 48stündigem Erhitzen unter Rückfluß fällt die Innentemperatur der Reaktionslösung auf 96° C ab. Beim Abkühlen beginnt bei 40° C eine Kristallisation langer, farbloser Nadeln. Nach dem Erkalten wird das entstandene Äthylacetat bei 30° C und 30 Torr abgesaugt. Die Kolonne wird dabei mit Leitungswasser auf 13° C gekühlt, um das höher siedende Dimethyldiäthoxysilan zurückzuhalten; die Vorlage taucht in eine Kältemischung ein. Nach diesem ersten Absaugen erhält man 7,2 g Flüssigkeit (5,9 g Äthylacetat); unter erneutem Rückfluß (Badtemp. 138° C) bleibt nach 24 Stunden die Innentemperatur auf 105° C stehen. Das neuentstandene Äthylacetat wird wiederum bei 30° C und 30 Torr abgesaugt; hierbei erhält man 3,0 g Äthylacetat. Die gesamte Ausbeute an Äthylacetat beträgt 8,9 g, entsprechend einem Umsatz von 47% der Theorie. Der Rückstand im Kolben ist teilweise kristallin, bestehend aus kleinen farblosen Nadeln. Aus einer Probe dieser Substanz erhält man durch fraktionierte Kristallisation mit absolutem Benzol ein farbloses, fein kristallines Pulver der folgenden Zusammensetzung: Acetat = 10,3%, Zinn = 40,4%, das Molekulargewicht nach Rast mit Campher beträgt 601. Dieser Zusammensetzung entspricht folgende Formel:



1-Äthoxy-3-acetoxy-tetraisobutyldistannoxan

Die theoretischen Werte betragen: 40,6% Sn, 10,1% Acetat und Mol.-Gew. = 586.

Die Verbindung erweicht bei 194° C und zersetzt sich bei 199° C; sie ist an der Luft beständig und in den üblichen Lösungsmitteln wenig löslich. Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich ein schweres Öl, mit verdünnter erst nach einigen Tagen.

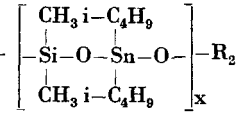
Um den Rückstand weiter zu trennen, wird er im Vakuum von 1,5 Torr durch ein 150° C heißes Bad erhitzt. Hierbei erhält man 3 Fraktionen: 1. ein Flüssigkeitsgemisch in der Kühlfalle mit 1,2% Sn und 14,1% Si. Es besteht in der Hauptsache aus niedermolekularen Dimethylsilikonen und Äthylacetat. 2. Wachsartiger Rückstand im Kolben. 3. Einzelne Kristalle im Kühler, die wegen ihrer geringen Menge nicht identifiziert werden konnten.

Der Rückstand wird der Hochvakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 170° C und 0,05 Torr unterworfen. Hierbei scheiden sich im Kühler wachsartige Kristalle ab, die durch Herausspülen mit absolutem Äther aus diesem entfernt werden. Der Endrückstand im Kolben ist von wachsartiger Konsistenz. Er erweicht bei 210° C und zersetzt sich bei 230° C unter Gelbfärbung (Zinnoxyde).

Die Zusammensetzung dieser Substanz beträgt: 43,4% Sn, 2,2% Si, 2,6% Acetat. Das Molverhältnis Sn : Si = 4,7. Diese Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach den kryoskopischen, ebullioskopischen, osmometrischen und viskosimetrischen Methoden ist daher nicht möglich. Die Substanz ist gegen Luftfeuchtigkeit beständig. Eine vollständige Hydrolyse erfolgt erst durch einstündiges Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf 80° C.

Die wachsartigen Kristalle im Kühler haben folgende Zusammensetzung: 32,1% Sn, 7,3% Si, 8,1% Acetat, Mol.-Verh. Sn : Si = 1,0.

Das gefundene Molekulargewicht ist 733. Die nach der folgenden Formel berechneten Werte betragen: 32,4% Sn, 7,6% Si, 8,1% Acetat, Mol.-Gew. = 734



R_1 bzw. R_2 sind C_2H_5O- bzw. $-COCH_3$; x = 2.

Über die Reihenfolge der Sn- und Si-Atome kann keine Aussage gemacht werden. Die Verbindung erweicht bei 148,5° C und schmilzt bei 153,5° C. Sie zeigt eine geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln und ist noch weniger löslich als 1-Äthoxy-3-acetoxy-tetraisobutyldistannoxan.

Präparativer Teil

Darstellung der Ausgangsprodukte

1) Dimethyldiäthoxysilan

Kp. 113–115° C. Die Verbindung wurde freundlicherweise von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

2) Zinndiacetat

Darstellung nach E. Colonna[5]) aus 98%iger Essigsäure mit feingranuliertem Zinn durch 50–60stündiges Kochen und Trocknen auf Ton. Erweichungspunkt bei 170° C, Fp. 181–182° C.

Die Ausbeute betrug nur 12%, da das Zinnpulver trotz Rührens zu harten Klumpen zusammenbackte und nicht weiter angegriffen wurde.

[5]) E. Colonna, Gazz. chim. ital. **35**, II (1905) 224.

3) Diisobutyldiacetoxystannan

Zur Darstellung dieser Verbindung wird folgender Weg eingeschlagen:

$$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{PBr_3} (CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[\text{Grignard}]{Mg}$$

i-Butylalkohol i-Butylbromid

$$(CH_3)_2CHCH_2MgBr \xrightarrow{SnCl_4} (i\text{–}C_4H_9)_4Sn \xrightarrow{SnCl_4}$$

i-Butyl-Mg-Bromid Tetraisobutylzinn

$$(i\text{–}C_4H_9)_2SnCl_2 \xrightarrow{CH_3COOK} (i\text{–}C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$$

Diisobutyldichlorstannan Diisobutyldiacetoxystannan

31) Isobutylbromid

Darstellung nach C. R. Noller und R. Dinsmore[6]) durch Umsetzung von Isobutylalkohol mit Phosphortribromid.

Kp. 91–93° C; Ausbeute 55% d. Th.

32) Tetraisobutylzinn

Analog der Darstellung für das Tetra-n-butylzinn nach S. M. Manulkin[7]):

$$4\ i\text{–}C_4H_9Br + Mg + SnCl_4 \rightarrow (i\text{–}C_4H_9)_4Sn + 4\ MgBrCl.$$

Zur ätherischen Grignardlösung läßt man im Verlauf von 20 Min. $SnCl_4$ zutropfen, erwärmt 4–5 Stunden auf dem Wasserbad, destilliert den Äther ab und erhitzt den Rückstand 2 Stunden auf 110–120° C. Dann Zersetzung mit Eiswasser, gesättigter Ammonchloridlösung und Salzsäure. Das Produkt wird mit Äther ausgezogen, getrocknet und über Natrium fraktioniert. Kp. 143° C/16,5 Torr; Ausbeute 41% d. Th.

33) Diisobutyldichlorstannan

Darstellung analog einer Methode für die n-Verbindung nach W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, V. E. Davis und L. H. Thomas[8]):

$$(i\text{–}C_4H_9)_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 2\ (i\text{–}C_4H_9)_2SnCl_2$$

Tetraisobutylzinn und Zinntetrachlorid erwärmen sich stark beim Mischen. Dann wird 3 Stunden auf 200° C erhitzt. Man erhält ein klares viskoses Öl, das im Vakuum destilliert wird und bei Zimmertemperatur zu Nadeln erstarrt. Kp. 130–131° C/14 mm; Ausbeute 51% d. Th.

34) Diisobutyldiacetoxystannan

Die Darstellung erfolgt analog der entsprechenden Acetoxysilane durch Umsetzung von Diisobutyldichlorstannan mit wasserfreiem Natrium- oder Kaliumacetat in absolutem Äther. Man erhitzt 1 Stunde unter gutem Rühren, ersetzt den Äther durch absolutes Benzol und erhitzt ½ Stunde unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß durch umgekehrte Filtration vom Salz abfiltriert. Die Lösung wird nach Entfernung des Benzols im Vakuum fraktioniert. Kp. 123–124° C/3 Torr; Ausbeute 76% d. Th.

---

[6]) C. R. Noller u. R. Dinsmore, Org. Syntheses **13** (1933) 20.

[7]) S. M. Manulkin, J. allg. Chem. **11** (1941) 386–391.

[8]) W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Borden, C. Edwards, V. E. Davis u. L. H. Thomas, J. chem. Soc. (London) **1947**, 1446–1450.

Analysenmethoden

Zinn und Silizium werden gemeinsam bestimmt. Der Aufschluß erfolgt nach H. u. W. Biltz, Ausführungen quantitativer Analysen S. 383[9]) durch rauchende Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure. Die Stickoxyde werden verkocht und die Schwefelsäure abgeraucht, die Oxyde SiO_2 und SnO_2 geglüht und gemeinsam gewogen. Mit Flußsäure wird SiO_2 abgeraucht und aus der Differenz Silizium und Zinn berechnet.

Acetatrest

Es findet eine Mikrobestimmung der Acetatgruppen nach Verseifung mit Barythydrat nach H. Meyer[10]) und mit 50%iger Schwefelsäure nach R. Kuhn und H. Roth[11]) Anwendung.

Molekulargewichtsbestimmung

Es werden kryoskopische Bestimmungen nach K. Rast[12]) angewandt.

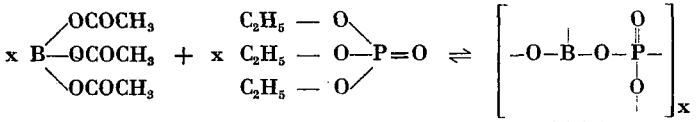
II. Über Hetero-Polysäure-Anhydride der Bor-, Phosphor- und Phosphonsäure

(nach Versuchen von L. Schmack)

Heteropolysäureanhydride der Borsäure und Methylphosphonsäure wurden erstmals von den Farbenfabriken Bayer-Leverkusen aus Methylphosphonsäuredichlorid und Borsäuretrialkylester unter Abspaltung von Alkylchlorid oder aus Borsäure- und Phosphonsäureestern unter Abspaltung von Äthern dargestellt[13]).

1. Darstellung von Heteropolysäureanhydriden

Nachstehend wird das einleitend erwähnte Umesterungsverfahren angewandt. Bortriacetat reagiert mit Phosphorsäuretriäthylester unter Abspaltung von Äthylacetat nach folgender Gleichung:



Fp. 121° C Kp. 215° C + 3 x $CH_3COOC_2H_5$ Kp. 77° C

[9]) H. u. W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, S. 383, Verlag S. Hirzel, Zürich 1947.

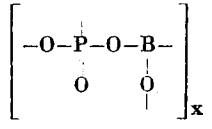
[10]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen. S. 426–427, Verlag Springer, Wien 1938.

[11]) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1274.

[12]) K. Rast, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1051, 3727.

[13]) D.P. 832499 (1950).

Für die Struktur der zu erwartenden Verbindungen sind zwei Grenzfälle möglich; der einfachste Fall ist das Zusammentreten der beiden Komponenten zu Borphosphat BPO_4, einer unschmelzbaren weißen, in Wasser schwerlöslichen Verbindung. Wie sich herausstellte, tritt dies nicht ein. Der andere Fall ist ein räumlich stark vernetztes makromolekulares Produkt mit den theoretischen Werten 29,3% Phosphor und 10,2% Bor und folgendem Bauelement:



Die beiden Komponenten werden ohne Lösungsmittel und ohne Katalysatoren zur Reaktion gebracht; das feste Bortriacetat bildet bei 120–125° C mit dem Phosphorester eine vollkommen klare, homogene Lösung; das gebildete Äthylacetat destilliert kontinuierlich ab. Die Lösung wird zunehmend zäher und so hoch viskos, daß sie nicht mehr gerührt werden kann, und schließlich fest. Sie bleibt bis zum Ende der Reaktion klar; diese ist nach 3–4 Stunden beendet.

In einem weiteren Versuch wird Phosphorsäuretriäthylester im Überschuß zugegeben; neue Erscheinungen treten nicht auf. Es kann auch hier nur annähernd ein Umsatz von B:P wie 1:1 erzielt werden; der überschüssige Ester wird zurückgewonnen.

Die Produkte werden mit Aceton und Äther gewaschen und bei etwa 200°C getrocknet, wobei noch geringe Mengen Essigsäureanhydrid abgegeben werden; bei dieser hohen Temperatur zersetzt sich das nicht umgesetzte Bortriacetat und geht in Boroxyd über. Die Produkte sind stark hygroskopische, in organischen Lösungsmitteln unlösliche und unschmelzbare Stoffe, die von Wasser sofort zersetzt werden. Nach dem Erhitzen auf 300° C sind sie gegen Wasser beständig; sie gehen wahrscheinlich in BPO_4 über. Die Analyse ergab folgende Werte für Bor und Phosphor:

Substanz	B	P	P : B
1	8,0%	20,8%	1 : 1,22
2	8,4%	18,0%	1 : 1,13
3	8,6%	19,9%	1 : 1,24
4	7,5%	19,0%	1 : 1,13
theoret. Werte	10,2%	29,3%	1 : 1

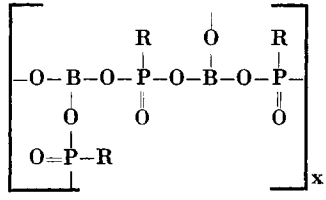
Qualitativ werden noch Äthoxygruppen nachgewiesen.

Das Atomverhältnis P : B zeigt etwas zu hohe Werte für Bor, was dadurch erklärt werden kann, daß das Bortriacetat während der Reaktion geringe Zersetzung erleidet. Dieses und das nicht umgesetzte Bortriacetat kann von dem Reaktionsprodukt nicht mehr getrennt werden. Die Bor- und Phosphorgehalte sind zu niedrig, verglichen mit den theoretischen Werten einer makromolekularen Verbindung, was auf nicht vollständige Reak-

tion zurückzuführen ist. Es werden bei den Versuchen nie mehr als 75–80% Äthylacetat gebildet. Außerdem muß angenommen werden, daß die stark hygroskopischen Substanzen trotz aller Vorsicht gewisse Mengen Feuchtigkeit beim Waschen, Filtrieren, Pulverisieren und Umfüllen aufgenommen haben.

2. *Umsatz von Bortriacetat mit Äthyl- und Phenylphosphonsäurediäthylester*

Unter Annahme einer makromolekularen Verbindung mit größter Vernetzung hat diese folgenden Aufbau:



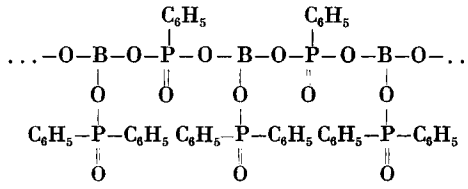
Diese beiden Phosphonsäurediäthylester reagieren in gleicher Weise wie Phosphorsäuretriäthylester. Die Reaktionsprodukte zeigen außer einer geringen Löslichkeit in heißem Aceton, Nitrobenzol und Formamid keine neuen Eigenschaften. Eine Abnahme des hygroskopischen Verhaltens kann nicht festgestellt werden.

Die Analyse ergibt folgende Werte für Bor und Phosphor:

Substanz	B	P	B : P
a) mit R = C_2H_5 ..	6,25%	22,9%	1 : 1,25
theor. Wert	6,4%	26,9%	1 : 1,5
b) mit R = C_6H_5 ..	5,04%	18,5%	1 : 1,29
theor. Wert	4,4%	19,0%	1 : 1

3. *Umsetzung von Bortriacetat mit einer Mischung von Phenylphosphonsäurediäthylester (bifunktionell) und Diphenylphosphonsäureäthylester (monofunktionell)*

Um die räumlich vernetzende Wirkung des Bortriacetats zurückzudrängen, wird es mit einem Gemisch der beiden Ester im Verhältnis 1 : 1 : 1 zur Reaktion gebracht. Theoretisch ist folgendes Reaktionsprodukt möglich:



Diese Mischung reagiert in gleicher Weise wie die unter 1. und 2. angeführte. Neben geringen Mengen Essigsäureanhydrid werden 80% der theoretischen Menge Äthylacetat abgespalten. Das gebildete hellbraune Produkt löst sich in Aceton, Nitrobenzol, Dimethylformamid und geschmolzenem Campher. Es erweicht bei 200° C zu einer rotbraunen, glasklaren Masse, aus der sich Fäden ziehen lassen, welche an der Luft milchig trübe werden. In kaltem Wasser behalten sie ihre Form bei; beim Kochen werden sie vollständig zersetzt.

Die Analyse ergibt folgende Werte für Bor und Phosphor:

	B	P	B : P
Substanz	3,3%	17,7%	1 : 1,87
theor. Wert	2,9%	15,7%	1 : 2

Die Prozentgehalte für Bor und Phosphor liegen etwas zu hoch. Das ist nur dann möglich, wenn das Reaktionsprodukt die beiden Ester nicht zu gleichen Anteilen enthält, sondern mehr von dem leichteren Phenylphosphonsäurediäthylester. Dadurch wird das Molekulargewicht niedriger und der Wert für Bor und Phosphor höher. Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode mit Aceton als Lösungsmittel ergaben schwankende Werte für M zwischen 1400 und 2000.

Vorliegende Untersuchungen zeigen, daß es ohne Katalysatoren und Lösungsmittel möglich ist, aus Bortriacetat und Phosphor- bzw. Phosphonsäureäthylestern durch intermolekulare Abspaltung von Äthylacetat Hetero-polysäureanhydride von hochmolekularer Struktur darzustellen. Die günstigsten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 110 und 130° C. Höhere Temperaturen begünstigen die Zersetzung des Bortriacetats. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich durch starke Hydrolyseempfindlichkeit aus, welche auch durch hydrophobe Reste am Phosphoratom nicht zurückgedrängt wird.

Präparativer Teil

1) Bortriacetat

Dieses wurde aus kristalliner Borsäure und Essigsäureanhydrid dargestellt[14]).

[14]) A. Pictet u. A. Geleznoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 2220.

2) Phosphorsäuretriäthylester

Dieser wurde durch Umsetzung von Natriumalkoholat mit Phosphoroxychlorid dargestellt[15]). Der Ester siedet bei 215° C. Beim Destillieren im Vakuum erhält man höhere Ausbeuten (65%).

3) Äthylphosphonsäurediäthylester

Dieser wurde nach einer von Arbusow erkannten Umlagerung des Phosphorigsäuretriäthylesters in Phosphonsäurediäthylester mit Alkylchlorid als Katalysator dargestellt[16]). Die Reaktion verläuft quantitativ, der Ester siedet bei 155° C.

4) Ester der Phenyl- und Diphenylphosphonsäure

Diese erhält man, indem man Benzol, PCl_3 und $AlCl_3$ mehrere Stunden am Rückfluß erhitzt, mit Chlor die entstandenen Arylphosphor-III-chloride oxydiert und anschließend mit Alkohol zersetzt. Bei 40stündiger Reaktionsdauer erhält man ungefähr 30% Diphenylphosphonsäureester und 59% Monophenylphosphonsäureester[17]).

5) Borsäure- und Phosphorsäurebestimmung

Die Substanz wird in der Wurzschmitt'schen Bombe aufgeschlossen und die Borsäure und Phosphorsäure hintereinander nach der Citratmethode von Deerns bestimmt[18]).

[15]) A. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **134** (1898) 114.
[16]) A. Arbusow, J. russ. physik.-chem. Ges. **38** (1906) 687–718.
[17]) F. Kosolapoff, Org. Reactions **VI** (1951) 302.
[18]) W. M. Deerns, Chem. Weekbl. **25** (1928) 268.