

53. J. Messinger und C. Engels: Ueber die Entwicklung von gasförmigem Phosphorwasserstoff und dessen Einwirkung auf Aldehyde und Ketonensäuren.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei der Darstellung der Phosphorverbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe sind hauptsächlich Jodphosphonium und Phosphortrichlorid in Anwendung gebracht worden. Wenn man in Betracht zieht, mit welcher Leichtigkeit Ammoniak auf verschiedene organische Verbindungen einwirkt — wir erinnern hier nur an Aldehydammoniak und Oxamid — liegt der Gedanke nahe, mit gasförmigem Phosphorwasserstoff Versuche anzustellen, um zu den dem Ammoniak correspondirenden Verbindungen zu gelangen. Wenn dies bis jetzt nicht geschehen ist, so liegt der Grund wohl darin, dass es bisher an einer Methode fehlte, gasförmigen Phosphorwasserstoff in langsamem und constantem Strome zu entwickeln. Es ist uns gelungen eine solche Methode ausfindig zu machen, die allen Wünschen der Bequemlichkeit und Einfachheit entspricht.

Die von A. W. Hofmann angegebene Vorschrift ¹⁾, concentrirte Kalilauge auf Jodphosphonium, mit Glasscherben vermengt, tropfenweise einwirken zu lassen, leistet uns nicht genügende Dienste, da beim Zufließen eines jeden Tropfens Lauge, eine momentane, hastige Entwicklung stattfindet, in Folge dessen ein grosser Theil des Phosphorwasserstoffes nicht zur Einwirkung gelangt. Die Ausführung bedarf ausserdem noch besonderer Vorsicht, um das Zurücksteigen der Flüssigkeit, welche mit dem genannten Gase behandelt werden soll, zu verhindern. Es lag der Gedanke nahe, dass die Zersetzung des Jodphosphoniums langsamer und regelmässiger vor sich gehen würde, wenn man Kalilauge oder Wasser in feiner Vertheilung auf dasselbe einwirken lässt; wir benutzten gewissermassen als Verdünnungsmittel für Wasser absoluten Aether. Uebergiesst man Jodphosphonium in einem kleinen Kolben mit absolutem Aether, so findet keine Gasentwicklung statt; spritzt man aber zu dem Aether nur wenige Tropfen Wasser, so entwickelt sich ein ganz regelmässiger Strom von Phosphorwasserstoff. Je nachdem man denselben schneller oder langsamer wünscht, fügt man mehr oder weniger Wasser dem Aether hinzu. Gewöhnlich benutzen wir den Aether des Handels, der hinreichend wasserhaltig ist, um mit etwa 5 g Jodphosphonium eine stundenlange Entwicklung

¹⁾ Diese Berichte IV, 202.

hervorzurufen; mit Mengen von etwa 10—15 g Jodphosphonium, mit Aether von nicht zu hohem Wassergehalte übergossen, gelingt es 8—10 Stunden lang eine regelmässige Gasentwicklung zu unterhalten. Sobald die Feuchtigkeit des Aethers abnimmt, verlangsamt der Strom um bald aufzuhören; durch Hinzuthun eines Tropfen Wassers beginnt die Entwicklung von neuem. Die Entwicklung lässt sich auch in einem kleinen Kipp'schen Apparate vornehmen. Wir machten indess von demselben weniger Gebrauch, weil die Entwicklung in kleinem Kölbchen ganz mühelos ausführbar ist; man leitet, um Verlust an Jodphosphonium zu umgehen, die Zersetzung mit geringen Mengen von Substanz ein und fügt eventuell nach und nach frisches Jodphosphonium hinzu. Besondere Vortheile bietet ein zu diesem Zwecke verfertigter, kleiner Kipp'scher Apparat zu Vorlesungsversuchen, da der Experimentator es in der Gewalt hat, beliebig zu reguliren.

Der Jodwasserstoff, der sich bei der Zersetzung des Jodphosphoniums bildet, wird quantitativ vom Aether zurückgehalten unter Bildung einer im Aether unlöslichen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefässes absetzt. Nach stundenlangem Durchleiten des sich entwickelnden Gases durch Silbernitratlösung, lässt sich keine Spur von Jod nachweisen. Das in Aether unlösliche Oel ist bei Anwendung von reinem Jodphosphonium nahezu farblos; in Berührung mit Luft färbt es sich bald unter Ausscheidung von Jod. Die Flüssigkeit lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; zum Zwecke der Analyse wurde daher ein Teil mit dem Scheidetrichter abgehoben und der Aether im Vacuum entfernt. Hierbei verringert sich das Volumen der Flüssigkeit beinahe um die Hälfte, nimmt aber beim Zusammenbringen mit Aether wieder um ein gleiches zu. Wie die Untersuchung erwies, bildet die gereinigte Substanz ein Additionsproduct von zwei Molekülen Aethyläther mit einem Moleküle Jodwasserstoff. Die Theorie verlangt für die Formel $[(C_2H_5)_2O]_2HJ$, 46.02 pCt. Jod; das Mittel mehrerer Analysen ist 47 pCt. Jod. Das Plus an Jod gegenüber der theoretischen Menge erklärt sich durch Anwesenheit von freiem Jod in der Substanz. Ein Beweis, dass die Substanz ein Additionsproduct der beiden genannten Körper bildet, geht daraus hervor, dass dieselbe mit Kalilauge behandelt, Aether und Jodkalium liefert. Beim Behandeln der Flüssigkeit mit Wasser spaltet sich Aether vom Jodwasserstoff ab; letzterer wirkt nun zersetzend auf den Aether ein unter Bildung von Aethyljodid, welches am Geruche leicht zu erkennen ist. Analyse und Siedepunktbestimmung bestätigten vollständig die Natur des Aethyljodids.

Unterwirft man das Additionsproduct der Destillation, so geht in erster Reihe Aether über, dann Aethyljodid, mit kleinen Antheilen von Wasser, schliesslich geht eine farblose Flüssigkeit über, welche constant bei 125° siedet. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit, sowie

Analyse derselben, bewiesen dass die Flüssigkeit Jodwasserstoffsäure, von der Zusammensetzung $2 \text{HJ} + 11 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Die Daten der Analysen sind folgende:

f. d. Formel $2 \text{HJ} + 11 \text{H}_2\text{O}$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
H	5.28	5.26	5.36	5.26 pCt.
J	55.95	56.34	56.72	— »

Der Vorgang bei der Destillation ist ähnlich, wie der beim Schütteln des Additionsproductes mit Wasser; es spaltet sich in Aether und Jodwasserstoff; ein Theil Aether entweicht, ein anderer wird vom Jodwasserstoff, unter Wasseraustritt in Aethyljodid zerlegt. Das Wasser giebt mit Jodwasserstoff, die bei 125° siedende Jodwasserstoffsäure. Auffallend erscheint, dass die Verbindung $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2\text{HJ}$ nicht schon früher beobachtet wurde. Sylva¹⁾, der die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aether untersuchte, berichtet nur, dass durch Jodwasserstoff eine Spaltung der Aether in Alkyljodide und Alkohole stattfindet; es scheint also, dass der Jodwasserstoff in dem Augenblicke, in welchem er sich von Jodphosphonium absplattet, ein besonderes Verhalten zeige. Ein Versuch, den wir gelegentlich mit Bromwasserstoff machten, — dargestellt aus Phosphortribromid und Wasser — zeigte, dass auch beim Einleiten dieses Gases in Aether, ein in Aether unlösliches Oel sich absondert, welches sich auch als ein Additionsproduct von Bromwasserstoff und Aether erwies.

Der aus Jodphosphonium, bei Gegenwart von Aether und Wasser sich entwickelnde Phosphorwasserstoff besitzt alle Eigenschaften, welche A. W. Hofmann von dem durch Jodphosphonium und Kalilauge dargestellten Phosphorwasserstoff angiebt. Er ist nicht selbstentzündlich, entzündet aber sobald er mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure zusammengebracht wird; von Silbernitrat- oder Chlorkalklösung wird das Gas vollständig absorbirt, beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetriger Säure enthält, wird der Phosphorwasserstoff selbst entzündlich; der unangenehme Geruch, den derselbe gewöhnlich besitzt, wird wenn man wie angegeben verfährt, infolge mitgerissener Aethertheilchen bedeutend gemindert. Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir die angebliche Giftigkeit des Gases, beim Einathmen desselben nicht erfahren haben.

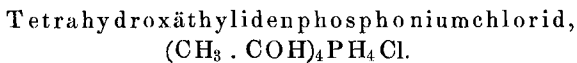
Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Aldehyde.

Die elegante Art der Darstellung von Aldehydammoniak bestimmte uns zunächst Phosphorwasserstoff auf Aldehyd einwirken zu lassen, in der Erwartung eine der obengenannten Verbindung ent-

¹⁾ Diese Berichte IX, 352.

sprechende Phosphorwasserstoffverbindung zu erhalten. Zur Untersuchung benutzten wir von der aliphatischen Reihe: Acetaldehyd, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd, Acrolein; von der aromatischen Reihe: Benzaldehyd, dessen Nitroproduct, Zimmtaldehyd und Salicylaldehyd.

I. Acetaldehyd wurde in einen hohen Glascylinder gebracht und Phosphorwasserstoff längere Zeit in regelmässigem Strome durchgeleitet. Es fand jedoch nicht die geringste Absorption statt, gleichgültig ob die Einwirkung in der Kälte oder auf den im Sieden erhitzten Aldehyd oder durch Schütteln desselben in einem mit Phosphorwasserstoff gefüllten, grossen Kolben stattfand. Wurde aber mit dem Phosphorwasserstoff gleichzeitig Salzsäuregas in langsamen Strome eingeleitet, so entstand sofort eine Trübung, und nach kurzer Zeit war die ganze Flüssigkeit mit feinen, sternförmig, gruppirten Nadelchen durchsetzt. Neben dem festen Körper bildet sich, namentlich wenn mehr Salzsäure als Phosphorwasserstoff eingeleitet wurde, auch ein zähes Oel, welches sich am Boden des Cylinders absetzt. Bei Anwendung von reinem Aldehyd geht immer ein beträchtlicher Theil Phosphorwasserstoff unbenutzt verloren; die Absorption ist vollständiger, wenn man den Aldehyd mit dem vierfachen Volumen an Aether verdünnt. Wir stellten den Versuch auch in der Weise an, dass wir Aldehyd in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzten und Phosphorwasserstoff und Salzsäure einleiteten. Hierbei setzten sich hauptsächlich im Kühler wohlausgebildete, quadratische Krystalle an, während sich im Kolben das Oel in reichlicher Menge bildete. Die Krystalle wurden mit Aether gewaschen, um dieselben von Aldehyd zu befreien und getrocknet. Die Analyse erwies eine ähnliche Verbindung, wie sie Girard durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Aldehyd erhalten hat ¹⁾. Er erhielt nämlich einen Körper von der Zusammensetzung $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{J}$, den er Tetrahydroxäthylidenphosphoniumjodid nannte und welcher den Oxyäthylbasen von Wurtz ²⁾ entsprach; vor uns lag das Chlorid, das



Dieser Körper ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und fällt aus demselben auf Zusatz von Aether in feinen weissen Prismen aus; das Chlorid ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, etwas löslich in heissem, aus welchem es beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Wasser zersetzt es, unter Bildung eines widrig riechenden Productes. Berührt man die Kryställchen des Chlorids mit der Hand, so hinterlassen dieselben einen sehr unan-

¹⁾ Ann. chim. phys. [VII] 11, 50.

²⁾ Compt. rend. 53, 338.

genehmen, lang andauernden Geruch. Die wässrige Lösung zeigt die Reaction von Phosphorwasserstoff und Salzsäure.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

- I. 0.1663 g Substanz gaben 0.2351 g Kohlendioxyd und 0.1223 g Wasser.
 II. 0.1625 g Substanz lieferten 0.0699 g Magnesiumpyrophosphat und 0.3597 g Substanz = 0.1550 g Magnesiumpyrophosphat.
 III. 0.3026 g Substanz ergaben 0.1807 g Chlorsilber und 0.2158 g Substanz = 0.1264 g Chlorsilber.

	Berechnet für $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4\text{P H}_4\text{Cl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	38.93	38.55	— pCt.
H	8.12	8.17	— »
P	12.57	12.02	12.04 »
Cl	14.43	14.76	14.50 »

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 112° . Durch Behandeln mit Kalilauge gelangt man zu dem Tetrahydroxäthylidenphosphin und dessen Hydrat, welches auch Girard aus seiner Jodwasserstoffverbindung erhalten hat, weshalb wir auf dessen nähere Beschreibung verzichten.

Das vorhin erwähnte Oel, welches sich neben dem festen Chlorid bildet, ist unlöslich in Aether und lässt sich durch Waschen mit Aether von anhaftendem Aldehyd befreien; in Alkohol ist es leicht löslich und kann aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt werden. In gereinigtem Zustande ist dasselbe geruchlos, bei längerem Stehen spaltet das Oel Salzsäure und Aldehyd ab, und es tritt derselbe widrige Geruch auf, welchen wir bei der Zersetzung des festen Chlorids beobachtet haben. Durch Destillation wird das Oel zersetzt. Die Analyse ergab 16.69 pCt. Chlor und 4.27 pCt. Phosphor. Unter dem Einflusse des starken Salzsäurestromes, scheint eine Polymerisation des Aldehyds zu erfolgen. Das Oel besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung $[(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_3\text{HCl}]_3\text{P H}_3$.

Die der Salzsäure entsprechenden Bromwasserstoffverbindungen erhielten wir, durch Einwirkung von Bromwasserstoff, gleichzeitig mit Phosphorwasserstoff und zwar durch Einleiten in mit vielem Aether verdünnten Aldehyd. Die Bildung des festen Körpers erfolgt hierbei indess langsam, während das Oel in bedeutender Menge entsteht. Erst nach vielen Versuchen gelang es, des festen Körpers in grösserer Menge habhaft zu werden. Die Schwierigkeit scheint darin zu liegen, dass man die Regulirung des Bromwasserstoffstromes — wir liessen Wasser auf Phosphortribromid einwirken — nicht so genügend in der Gewalt hat, wie die der Salzsäure, welche wir nach der Neumannschen Methode ¹⁾, aus Carnallit und concentrirter Schwefelsäure, mit

¹⁾ Diese Berichte XXI, Heft 2.

Hülfe des Kipp'schen Apparates entwickelten. Die Analyse des festen Körpers erwies, dass derselbe dem vorhin beschriebenen Chlorid entsprechend zusammengesetzt ist:

Tetrahydroxyäthylidenphosphoniumbromid,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$.

Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Bromids sind dieselben, wie beim Chlorid. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in wohlausgebildeten, quadratischen Krystallen, die beim langen Liegen an der Luft zerfliessen.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

0.2234 g Substanz lieferten 0.1438 g Wasser und 0.3191 g Substanz gaben 0.2073 g Bromsilber und 0.1150 g Magnesiumpyrophosphat.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$	Gefunden
C 32.92	— pCt.
H 6.87	7.15 »
Br 27.48	27.64 »
P 10.64	10.08 »

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 88° , genau in der Mitte zwischen dem Schmelzpunkt des Jodids (64°) und dem des Chlorids (112°).

Neben dem festen Bromid, bildet sich, wie bereits erwähnt, in grosser Menge ein Oel, welches wie dasjenige beim Chlorid, unlöslich in Aether, hingegen leicht löslich in Alkohol ist. Das Oel wurde in derselben Weise gereinigt, die Analysen bestätigen die Auffassung der Zusammensetzung des oben erwähnten.

0.9976 g Substanz lieferten 0.1593 g Magnesiumpyrophosphat und 0.8139 g Bromsilber.

Berechnet für $[(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_3 \text{HBr}]_3 \text{PH}_3$	Gefunden
P 4.60	4.46 pCt.
Br 35.36	34.71 »

II. Propylaldehyd wurde mit dem vierfachen Volumen Aether verdünnt und ein Gemenge von Phosphorwasserstoff und Salzsäure eingeleitet. Es schieden sich sofort kleine Kryställchen in reichlicher Menge aus, welche sich laut Analyse als

Tetrahydroxypropylidenphosphoniumchlorid,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_3 \cdot \text{HCl}$

erwiesen. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, besser löslich in heissem Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid. Die Kryställchen besitzen einen höchst unangenehmen Ge-

ruch, welcher tagelang den Händen anhaftet. Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Berechnet	Gefunden	
	(für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Cl}$	I.	II.
Cl	11.75	12.18	12.22 pCt.
P	10.23	10.33	10.47 »

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 128° .

Tetrahydroxpropylidenphosphoniumbromid,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$.

Dasselbe wurde durch gleichzeitiges Einleiten von Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff in mit Aether verdünnten Propylaldehyd erhalten. Das Bromid scheidet sich in feinen Nadelchen am Boden des Gefässes ab; in seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet es sich kaum von dem vorherbeschriebenen Chlorid. Die Analysen stimmen für die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$.

0.1900 g der Substanz lieferten 0.1022 g Bromsilber, 0.2570 g der Substanz ergaben 0.0800 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$		
Br	23.05	22.89 pCt.
P	8.92	8.70 »

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 105 — 106° , nahe in der Mitte zwischen den Schmelzpunkten des Chlorids (128°) und des Jodids (95 — 96°).

III. Isobutylaldehyd absorbirte mit grösster Begierde Phosphorwasserstoff und Salzsäure, es resultirte jedoch kein fester Körper, sondern eine syrupöse, butterartige Masse; dieselbe ist löslich in Aether und bleibt nach dem Verdunsten des Aethers in demselben Zustande zurück. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers wurde nicht vorgenommen.

IV. Acrolein zeigte ebenfalls Aufnahme von Phosphorwasserstoff; es gelang aber nicht, einen reinen analysirbaren Körper zu isoliren.

V. Benzaldehyd — etwa 10 g — wurde in einen grossen Cylinder gebracht, mit Aether gefüllt und ein Gasgemenge aus Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Gase wurden vollständig absorbirt, und es schied sich ein in Aether nahezu unlöslicher, weisser, krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde zur Analyse vielfach mit Aether gewaschen und getrocknet, wobei sich ein schwacher Geruch von Benzaldehyd bemerkbar machte. Der Körper krystallisirt in feinen Nadelchen, die den Schmelzpunkt 153° besitzen;

er löst sich leicht in heissem Alkohol und Chloroform, ist in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; in heissem Wasser löst er sich nur schwer und fällt beim Erkalten in kleinen Nadeln aus.

Das Benzaldehydproduct enthält im Gegensatz zu den Verbindungen des Phosphorwasserstoffes mit den Aldehyden der Fettreihe keine Salzsäure, demungeachtet ist die Einleitung von Salzsäure zur Bildung des Körpers erforderlich. Er setzt sich zusammen aus vier Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Phosphorwasserstoff, wie folgende Analysen darthun:

0.3787 g Substanz lieferten 1.0088 g Kohlendioxyd und 0.1901 g Wasser.

0.2077 g Substanz ergaben 0.0482 g Magnesiumpyrophosphat.

0.5658 g Substanz = 0.1310 g Magnesiumpyrophosphat.

	Ber. für $(C_6H_5COH)_4PtH_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	73.27	72.98	—	»
H	5.89	5.57	—	»
P	6.76	6.47	6.49	»

VI. Metanitrobenzaldehyd liefert mit Phosphorwasserstoff und Salzsäure einen pulverigen Körper, dessen Zusammensetzung dem vorher erwähnten ganz analog ist. Das Reactionsproduct ist unlöslich in Alkohol, dasselbe wurde von beigemengtem, unangegriffenem Metanitrobenzaldehyd durch Auswaschen mit heissem Alkohol, in welchem der Körper schmilzt, gereinigt. Auch in diesem Körper sind vier Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Phosphorwasserstoff in Verbindung getreten.

0.2077 g Substanz lieferten 16 cem feuchten Stickstoff bei 740 mm und 12° und 0.1539 g Substanz ergaben 12.1 cem feuchten Stickstoff bei 759 mm und 20°.

	Ber. für $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COH} \end{smallmatrix})_4PH_3$	Gefunden	
		I.	II.
N	8.77	8.90	8.98 pCt.

VII. Zimmtaldehyd absorbiert Phosphorwasserstoff und Salzsäure gleich stark wie Benzaldehyd; in diesem Falle ist eine äusserst starke Verdünnung unbedingt erforderlich, da man sonst nur eine Schmiere erhält. Es scheidet sich ein in Aether unlöslicher, schwach gelb gefärbter Körper in grosser Menge aus. Sobald die Reaction einmal eingeleitet ist, entweicht keine Spur von Phosphorwasserstoff. Der Körper löst sich bei gelindem Erwärmen in Alkohol, krystallisirt jedoch aus dieser Lösung nicht aus. Das Product wurde mit Aether gewaschen, auf Thonteller getrocknet und der Analyse unterworfen. Die Resultate mehrerer Analysen bewiesen, dass kein einheitlicher Körper entstanden war. Offenbar lag ein Gemenge eines Reactionsproductes von Zimmtaldehyd und Salzsäure einerseits und Zimmt-

aldehyd und Phosphorwasserstoff andererseits vor, hierfür spricht noch, dass sich beim Behandeln mit Wasser Salzsäure abspaltet und der Geruch von Zimmtaldehyd auftritt. Durch Reiben mit Wasser gelingt es nicht, die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen.

VIII. Salicylaldehyd nimmt Phosphorwasserstoff und Salzsäure auf; es entsteht eine syrupartige Masse, die zur weiteren Untersuchung nicht geeignet erscheint.

Um die Resultate unserer Untersuchungen mit den Aldehyden kurz zusammenzufassen, erwähnen wir

1. Phosphorwasserstoff wirkt auf Aldehyde nicht ein, wird aber von diesen absorbiert, wenn zu gleicher Zeit ein Halogenwasserstoff eingeleitet wird. Die Absorption geht vollständiger vor sich, wenn die betreffenden Aldehyde sich in stark ätherischer Verdünnung befinden.

2. Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich mit einem Molekül Phosphorwasserstoff und einem Molekül Halogenwasserstoff, die der aromatischen Reihe haben, wie es scheint, zu ihrer Bildung neben Phosphorwasserstoff die gleichzeitige Einleitung eines Halogenwasserstoffes nöthig, addiren aber denselben nicht.

3. Die Phosphorverbindungen der aliphatischen Aldehyde besitzen einen widrigen Geruch und lösen sich in Wasser unter Zersetzung, die der aromatischen Reihe sind in Wasser nahezu unlöslich und besitzen gar keinen Geruch. Sämmtliche sind in Aether schwer löslich beziehungsweise unlöslich.

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Ketonsäuren.

Unter den Ketonsäuren wählten wir zu unseren Versuchen zunächst eine α -Ketonsäure, und zwar die am leichtesten zugängliche Brenztraubensäure. Während bei den Aldehyden eine blosse Anlagerung von Phosphorwasserstoff stattfindet, verläuft bei der Brenztraubensäure die Reaction in ganz anderer Weise, indem hier eine Condensation zwischen drei Molekülen der Ketonsäure und einem Moleküle Phosphorwasserstoff unter Austritt von drei Molekülen Wasser stattfindet. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Reine Brenztraubensäure wurde stark mit Aether verdünnt in einen Cylinder gebracht, Phosphorwasserstoff und ein starker Salzsäurestrom durchgeleitet. Sämmtlicher Phosphorwasserstoff wurde absorbiert und es schied sich ein sehr voluminöser, weisser Körper in

feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Da derselbe in Aether sehr wenig löslich ist, so wurde der Körper mit Aether gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0.2117 g Substanz lieferten 0.3432 g Kohlendioxyd und 0.0780 g Wasser.

0.2531 g Substanz ergaben 0.1131 g Magnesiumpyrophosphat, 0.5252 g Substanz = 0.2348 g Magnesiumpyrophosphat, 0.4798 g Substanz = 0.2146 g Magnesiumpyrophosphat.

	Ber. für $C_9H_9O_6P$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	44.26	44.21	—	— pCt.
H	3.69	4.00	—	— »
P	12.69	12.49	12.50	12.50 »

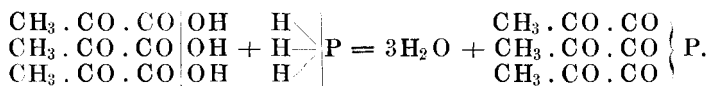
Der Körper ist fast unlöslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, löst sich indess leicht in Ammoniak und Natronlauge, scheidet sich jedoch unter Zusatz von Säuren nicht wieder aus. Die Lösung des Körpers in Ammoniak, aus welcher das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt ist, giebt mit Metalloxyden keine Verbindungen, mit Silbernitrat fällt schwarzes Phosphorsilber aus. Bei vollkommener Verdunstung der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt ein Syrup. Das Brenztraubensäureproduct widersteht der Oxydation mit salpetriger Säure, mit Kaliumpermanganat wird dasselbe vollkommen zerstört. Beim Erhitzen sublimirt der Körper ohne zu schmelzen. Das Sublimat besteht aus langen, dünnen Fäden und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der ursprüngliche Körper, welches aus folgenden analytischen Daten ersichtlich ist.

I. 0.1043 g der sublimirten Substanz lieferten 0.0472 g Magnesiumpyrophosphat.

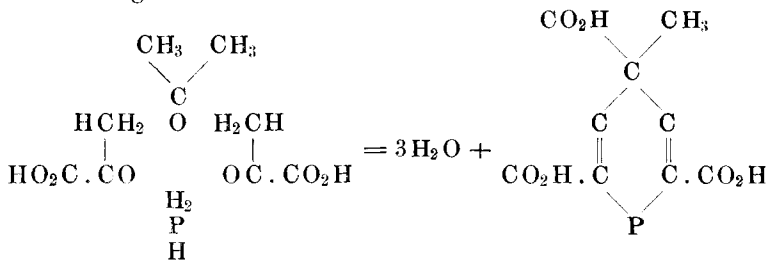
II. 0.1070 g der sublimirten Substanz ergaben 0.0490 g Magnesiumpyrophosphat.

	Ber. für $C_9H_9O_6P$	Gefunden	
		I.	II.
P	12.69	12.64	12.80 pCt.

Mit der Frage der Constitution des Körpers sind wir noch beschäftigt und können zur Zeit noch nicht angeben, ob die Reaction in der Weise verlaufen ist, dass die drei Wasserstoffatome des Phosphorwasserstoffes sich mit drei Hydroxylen der Carboxylgruppen von drei Molekülen Brenztraubensäure vereinigt haben:



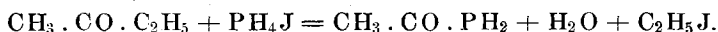
Oder ob eine Ringbildung eingetreten ist, wie es folgendes Schema zeigt:



Ausser der Brenztraubensäure beschäftigten wir uns auch mit der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Lävulinsäure. Hier findet die Einwirkung viel schwieriger statt; das Reactionsproduct ist ein Oel, welches unter Zersetzung destillirt und welches wir auch nicht näher untersucht haben.

Das Studium der Tribrombrenztraubensäure, der Phenylglyoxyssäure und anderer Ketonsäuren wird uns Aufschluss über die Constitution des Brenztraubensäureproductes geben.

Mit Ketonen und Carbonsäureäthern konnten wir keine positiven Resultate erzielen. Wir liessen Phosphorwasserstoff auf Aceton unter verschiedenen Bedingnissen einwirken, in der Kälte, in der Wärme und unter Anwendung wasserentziehender Mittel, es war jedoch keine Absorption wahrnehmbar. Girard ¹⁾ hat durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Aceton ein undestillirbares Oel erhalten, das er als ein Gemisch von $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3\text{PH}_4\text{J}$ und $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4\text{PH}_4\text{J}$ hinstellt. Auch Essigäther und Oxaläther zogen wir in den Kreis unserer Untersuchungen, ohne indessen eine Einwirkung von Phosphorwasserstoff beobachtet zu haben. Wir modificirten den Versuch auch in der Weise, dass wir die verschiedenen Säureester mit Jodphosphonium in zugeschmolzenem Rohre auf 150° erhitzen, in der Hoffnung, die Reaction würde uns zu den, den Säureamiden correspondirenden Phosphorverbindungen führen:



Beim Oeffnen der Röhre entwichen gewaltige Mengen von Phosphorwasserstoff, der Inhalt derselben bestand aus Aethyljodid und Essigsäure, resp. Oxalsäure.

Aachen, im Januar 1888.

¹⁾ A. chim. phys. s. VII. t. II, p. 50.