

mit einer $\frac{1}{100}$ normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natron titirt.

Nach diesem Verfahren erhielt ich beispielsweise bei chlorhaltigen Substanzen statt 57.65 pCt. nur 55.5 und 56 pCt. Chlor, bei bromhaltigen anstatt 46.51 pCt. = 45.87, 45.56, 45.11, 46.11, 46.01 pCt. Brom.

Aachen, im September 1888.

538. J. Messinger und C. Engels: Ueber die Einwirkung von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf Aldehyde und Keton-säuren.

(Zweite Mittheilung.)

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

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Wir erwähnten am Schlusse unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand einer Verbindung von der Formel $C_9H_9O_6P$, die wir durch Einleiten von Phosphorwasserstoff und Salzsäure in eine ätherische Lösung von Brenztraubensäure erhielten. Die Ausbeute ist fast eine quantitative, wenn man anfangs einen starken Strom Salzsäure durch das Gemisch gehen lässt, und Phosphorwasserstoff nur langsam einleitet; die Phosphorwasserstoffblasen werden dann vollständig absorhirt und gelangen nicht an die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, so kann das weitere Einleiten unterbrochen oder gemässigt werden.

Die Verbindung lässt sich auffassen als entstanden aus drei Molekülen Brenztraubensäure und einem Molekül Phosphorwasserstoff, unter Austritt von drei Molekülen Wasser. In Bezug auf die Constitution der Verbindung stellten wir in unserer ersten Abhandlung die Vermuthung auf, dass dieselbe entweder ein tertiäres Phosphid sei, oder dass, ähnlich wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure, Pyridinderivate entstehen, so auch hier eine Ringbildung stattgefunden habe. Um die Frage nach der Constitution der Verbindung zu entscheiden, haben wir dieselbe einem eingehenderen Studium unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 326.

Die Verbindung hat weder saure noch basische Eigenschaften. Sie löst sich in Alkalien, jedoch unter Zersetzung, und kommt auf Zusatz von Säuren nicht wieder zum Vorschein. In Säuren ist sie in der Kälte unlöslich; beim Erhitzen findet Zersetzung statt. Nur in Eisessig löst sie sich in der Wärme ohne Zersetzung und fällt beim Erkalten unverändert in langen Nadeln aus. Versuche, aus der essig-sauren Lösung zu Salzen zu gelangen, hatten kein Ergebniss; auch eine Aetherificirung des Körpers liess sich nicht vornehmen. Er wurde in absolutem Alkohol gelöst und Salzsäure eingeleitet; die Substanz wurde hierbei zerstört unter Ausscheidung von rothem Phosphor.

Um zu entscheiden, ob die Verbindung Hydroxylgruppen enthalte, wurde der Versuch gemacht, die Acetyl- oder Benzoylgruppe einzuführen. Der Körper wurde längere Zeit mit Eisessig am Rückflusskühler erhitzt, wobei er in Lösung ging. Nach dem Erkalten krystallisirte in langen Nadeln ein Körper aus, der durch die Analyse und Eigenschaften sich als unverändertes Product erwies.

Benzoylchlorid zerstört die Verbindung unter Ausscheidung von Phosphor. Auch ein Bromproduct herzustellen gelang nicht. Der Körper wurde in Schwefelkohlenstoff suspendirt und Brom hinzugefügt; weder in der Kälte noch beim Erhitzen am Rückflusskühler fand eine Einwirkung statt. Wir schlossen dann die Substanz mit Brom in ein Rohr ein und erwärmten auf 150° ; die Verbindung liess sich unverändert wieder gewinnen.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und zwar wird Brenztraubensäure regenerirt und Phosphorwasserstoff wird frei. Die gebildete Brenztraubensäure wurde durch Phenylhydrazin nachgewiesen; die Hydrazonbrenztraubensäure schmolz bei 182° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol konnte der Schmelzpunkt nicht höher gefunden werden. Um zu constatiren, wie viele Moleküle Brenztraubensäure bei der Zersetzung eines Moleküles der Verbindung $C_9H_9O_6P$ entstehen, wurde eine abgewogene Menge in einen bis zur Hälfte mit Wasser gefüllten $\frac{1}{2}$ Liter-Kolben, mit Rückflusskühler, gebracht und etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt, bis alle Nadelchen verschwunden und kein Entweichen von Phosphorwasserstoff mehr zu bemerken war. Dann wurde Phenylhydrazin zugegeben, und die gebildete Hydrazonbrenztraubensäure abfiltrirt, im Luftbade getrocknet und gewogen. Da Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Wasser zum Theil sich in Brenzweinsäure verwandelt, so wurde diese im Filtrate mit Kalilauge durch Titration bestimmt. Bei einigen andern Versuchen wurde sofort die gesammte Säure durch Titration bestimmt, wobei natürlich keine genauen Resultate erhalten werden konnten, da ja ein Gemisch von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure vorlag. Unter der Annahme, dass aus einem Molekül $C_9H_9O_6P$, drei Moleküle Brenztraubensäure entstehen, musste ergeben:

| Substanz | Hydrazon- brenztraubensäure | | Brenztrauben- säure |
|-----------|--------------------------------|------------|------------------------|
| 1.1043 g | 2.4168 g | entspricht | 1.1947 g |
| Gefunden | <u>1.6238 »</u> | » | <u>0.8027 »</u> |
| Differenz | 0.7930 g | » | 0.3920 g |

1 ccm Titrirflüssigkeit enthält 0.0419 g Kaliumhydroxyd und entspricht 0.04938 g Brenzweinsäure; verbraucht wurden 5.3 ccm, entsprechend 0.262 g Brenzweinsäure.

| | |
|---------------------------------------|-------------------------|
| 0.392 g Brenztraubensäure entsprechen | 0.294 g Brenzweinsäure. |
| Gefunden | <u>0.262 »</u> » |
| Differenz | 0.032 g |

Bei directer Titration ergab sich:

0.5668 g Substanz verbrauchten 73 ccm Kalilauge, 1 ccm = 0.00419 g Kaliumhydroxyd entspricht 0.00658 g Brenztraubensäure 0.8872 g Substanz = 12.7 ccm; 1 ccm 0.0419 g Kaliumhydroxyd entsprechend 0.0658 g Brenztraubensäure.

| | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 0.5668 g Substanz entsprechen | 0.6133 g Brenztraubensäure. |
| Gefunden | <u>0.4796 »</u> |
| Differenz | 0.1337 g |

| | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 0.8343 g Substanz entsprechen | 0.9599 g Brenztraubensäure. |
| Gefunden | <u>0.8343 »</u> |
| Differenz | 0.1256 g |

Die Möglichkeit, dass aus einem Molekül der Verbindung $C_9H_9O_6P$ sich weniger als drei Moleküle Brenztraubensäure bilden, ist durch diese Zahlen vollständig ausgeschlossen.

Von grosser Wichtigkeit war es für die Bestimmung der Constitution der Verbindung, zu untersuchen, ob die Ketonsauerstoffe an der Reaction theilnehmen, resp. ob sie in der fertigen Verbindung noch vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Hydrazonbrenztraubensäure in derselben Weise wie die Brenztraubensäure der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure unterworfen. Falls die Ketonsauerstoffe keine Rolle spielten, hofften wir, dass ein dem Brenztraubensäureproducte analoger Körper resultiren würde, in welchem an Stelle der drei Sauerstoffatome drei Phenylhydrazinreste treten. Hydrazonbrenztraubensäure wurde in Aether suspendirt und Phosphorwasserstoff und Salzsäure längere Zeit eingeleitet; jedoch fand keine Einwirkung statt. Da Aether nur in geringer Menge Hydrazonbrenztraubensäure löst, so wurde eine erwärmte alkoholische Lösung benutzt; nach langem Einleiten liess sich der Körper wieder gewinnen. Da dieser Versuch den Schluss zuliess, dass die Ketonsauerstoffe mit in Reaction treten, liessen wir Phenylhydrazin auf die Verbindung $C_9H_9O_6P$ einwirken. Eine abgewogene Menge derselben wurde mit drei Molekülen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung versetzt. Es trat eine

Erwärmung ein und die vorher in Alkohol unlösliche Verbindung ging in Lösung. Bei nicht zu viel Alkohol erstarrte diese plötzlich zu einem dichten Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf dem Tonteller abgepresst und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist schneeweiss und zeigt den Schmelzpunkt 132° .

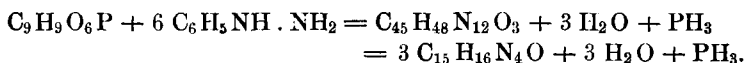
In Aether nahezu unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, besser in warmem; ziemlich leicht löslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol. Die Analysen liessen erkennen, dass drei Moleküle Phenylhydrazin eingetreten waren, aber ohne Austritt von Wasser: $C_9H_9O_6P + 3 C_6H_5NH.NH_2$.

- I. 0.1047 g Substanz ergaben 0.2170 g Kohlendioxyd und 0.1156 g Substanz lieferten 0.0650 g Wasser.
 II. 0.1633 g Substanz = 0.0300 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.3285 » » = 0.0613 » »
 III. 0.2297 » » = 0.0428 g » »
 I. 0.2042 » » lieferten 26.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 735 mm Barometerstand.
 II. 0.1181 g Substanz lieferten 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 10.5° und 730 mm Barometerstand.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-------------------------|----------|-------|--------|
| | für $C_{27}H_{33}O_6NP$ | I. | II. | III. |
| C | 57.04 | 56.90 | — | — pCt. |
| H | 5.81 | 6.16 | — | — » |
| P | 5.45 | 5.13 | 5.21 | 5.20 » |
| N | 14.79 | 14.66 | 14.77 | — » |

Bei der Darstellung des vorherbeschriebenen Körpers machte sich bei einem Ueberschusse von Phenylhydrazin und zu starker Erwärmung ein Phosphin- oder Phosphorwasserstoffgeruch bemerkbar; es schien also, dass Phenylhydrazin auch noch eine tiefer gehende Wirkung auf das Brenztraubensäureproduct ausüben könne. Wir versetzten daher die Verbindung $C_9H_9O_6P$ mit reinem Phenylhydrazin im Ueberschuss; es löst sich darin mit Leichtigkeit. Bei gelindem Erwärmen tritt eine äusserst lebhaftere Reaction ein, indem ein Gas in reichlicher Menge entweicht. Das Gas wurde in Silbernitratlösung geleitet und charakterisirte sich durch einen schwarzen Niederschlag, sowie durch seinen Geruch als Phosphorwasserstoff. Das entweichende Gas wurde auch auf Kohlensäure untersucht, da wir eine tiefgehende Zerstörung vermutheten; jedoch war diese nicht vorhanden. Nach Beendigung der Reaction und Erkalten hinterblieb eine zähe, gelb gefärbte Flüssigkeit; diese wurde in warmem Alkohol gelöst, und nach dem Erkalten schieden sich prachtvolle, seidenglänzende Blättchen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus warmen Alkohol ganz farblos erhalten wurden. In diesem reinen Zustande schmelzen sie bei 162° ; in

kalttem Alkohol und Aether wenig löslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Die Darstellung dieses Körpers gelang auch in der Weise, dass das zuerst genannte Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf den Brenztraubensäurekörper $C_9H_9O_6P + 3 C_6H_5.NH.NH_2$ in Alkohol gelöst und weiter mit Phenylhydrazin behandelt wurde. Auch erhielten wir den Körper bei einem der Versuche, die durch Kochen mit Wasser aus einem Molekül $C_9H_9O_6P$ entstehende Brenztraubensäure quantitativ zu bestimmen, indem wir, um die Umwandlung von Brenztraubensäure in Brensweinsäure zu verhüten, schon vor dem Erhitzen etwas Phenylhydrazin dem Wasser zufügten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir schön ausgeprägte rhombische Tafeln. Die Analysen ergaben, dass zu einem Molekül $C_9H_9O_6P$, sechs Moleküle Phenylhydrazin getreten waren, unter Austritt von drei Molekülen Wasser und einem Molekül Phosphorwasserstoff.

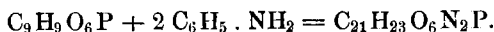


Die Resultate der Analysen sind folgende:

- I. 0.1854 g Substanz gaben 0.459 g Kohlensäure und 0.1367 g Substanz lieferten 0.0745 g Wasser.
- II. 0.1853 g Substanz ergaben 33.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15.1° und 744.5 mm Barometerstand.
- III. 0.1252 g Substanz ergaben 22.7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 746 mm Barometerstand.

| | Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 67.16 | 67.51 | — pCt. |
| H | 5.95 | 6.05 | — » |
| N | 20.89 | 20.66 | 20.54 » |

Wie Phenylhydrazin, so liefert auch Anilin mit dem Brenztraubensäurekörper eine Verbindung. Derselbe wurde in Alkohol suspendirt und tropfenweise Anilin zugefügt; es fand eine Erwärmung statt und beim Umschütteln ging er in Lösung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei; die Krystalle wurden abgepresst, einmal aus warmem Alkohol umkrystallisirt und zeigten dann ein schönes, weisses Aussehen und den Schmelzpunkt 158°. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig in kaltem, besser in warmem Alkohol. Die Analysen ergaben gegen unser Erwarten, dass nicht drei Moleküle, sondern nur zwei Moleküle Anilin an ein Molekül des Körpers $C_9H_9O_6P$ getreten waren.



- I. 0.1863 g Substanz = 0.3993 g Kohlendioxyd und 0.209 g Substanz lieferten 0.111 g Wasser.

- I. 0.1932 g Substanz = 0.0500 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.2560 » » = 0.0670 » »
 III. 0.3138 » » = 0.0807 » »
 I. 0.2826 » » ergaben 16.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
 752 mm Barometerstand.
 II. 0.3294 g Substanz ergaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und
 748 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2O_6P$ | Gefunden | | |
|--|----------|------|--------|
| | I. | II. | III. |
| C 58.60 | 58.45 | — | — pCt. |
| H 5.35 | 5.89 | — | — » |
| P 7.21 | 7.23 | 7.31 | 7.19 » |
| N 6.51 | 6.55 | 6.76 | — » |

Durch Anwendung eines Ueberschusses von Anilin und starkes Erwärmen gedachten wir, wie beim Phenylhydrazin eine weitergehende Einwirkung zu erzielen. Wir brachten den Körper in reines Anilin und erhitzen zum Sieden; kein Geruch von Phosphorwasserstoff machte sich bemerkbar, und es hinterblieb nach dem Erkalten der vorher beschriebene Körper. Die Ausbeute an Anilinproduct bei dieser Bildungsweise ist eine quantitative; 5 g Substanz lieferten 8 g reines Anilinproduct.

Ein Theil des Anilinproductes wurde in Alkohol gelöst, ein anderer in Aether suspendirt und Salzsäure eingeleitet. Falls sich Anilin nur angelagert, liess sich erwarten, dass sich salzsaures Anilin bilden und der ursprüngliche Körper regenerirt würde. Dies geschah jedoch nicht; die Substanz zersetzte sich, rother Phosphor wurde abgeschieden und in der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirten schöne phosphorfreie Nadelchen aus, deren wir nur in geringer Menge habhaft werden konnten. Eine Stickstoffbestimmung ergab 9.86 pCt.

Auch ein Diamin, Toluylendiamin, wurde in alkoholischer Lösung mit dem Körper $C_9H_9O_6P$ zusammengegeben. Es bildet sich unter Erwärmung ein krystallinischer Körper, der bei 178° unter Zersetzung schmilzt und schon einige Grade vorher sich bräunt. Er ist ähnlich, wie das Anilinproduct zusammengesetzt, indem auf 1 Molekül $C_9H_9O_6P$, zwei Moleküle $C_7H_{10}N_2$ kommen.

- I. 0.2908 g Substanz ergaben 0.0625 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.3620 g » » 0.0822 g » »

| Ber. für $C_9H_9O_6P + 2C_6H_5$ | Gefunden | |
|---------------------------------|----------|-----------|
| | I. | II. |
| P 6.35 | 6.05 | 6.34 pCt. |

Nachdem sich gezeigt, dass Anilin nicht in der Weise zur Einwirkung auf den Brenztraubensäurekörper gebracht werden kann, dass Phosphorwasserstoff unter Austritt von Wasser entweicht, wurde das

Anilinproduct mit Phenylhydrazin versetzt. Schon beim Stehen machte sich der Phosphorwasserstoffgeruch bemerkbar und prachtvolle Nadelchen krystallisirten aus. Dieselben wurden durch Abpressen auf dem Tonteller von der anhaftenden Lauge befreit; aus Alkohol umkrystallisirt schmolzen sie bei 169° . Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{23}N_5O_2$.

- I. 0.1249 g Substanz = 0.3184 g Kohlendioxyd und 0.1026 g Substanz = 0.0551 g Wasser.
 II. 0.0898 g Substanz = 0.2300 g Kohlendioxyd und 0.0466 g Wasser.
 I. 0.1160 g Substanz = 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 737 mm Barometerstand.
 II. 0.1015 g Substanz = 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 732 mm Barometerstand.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|--------------------------|--|----------|------------|
| | für $C_{24}H_{23}N_5O_2$ | | I. | II. |
| C | 69.73 | | 69.53 | 69.85 pCt. |
| H | 5.56 | | 5.96 | 5.76 » |
| N | 16.96 | | 17.18 | 17.22 » |

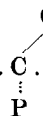
Constitution der Verbindung $C_9H_9O_6P$.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Annahme, dass ein ringförmiges Gebilde vorliege, gänzlich ausgeschlossen. Die Verbindung müsste dann eine ausgesprochene Säure sein, und die leichte Zersetzung und Wiedergewinnung von Brenztraubensäure beim Kochen mit Wasser wäre nicht zu erklären. Es bleibt dann zu erwägen, ob der Körper ein tertiäres Phosphid ist $(CH_3 \cdot CO \cdot CO)_3P$, oder ob sich ein intermediäres Product gebildet in der Art, dass der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffes sich mit den drei Ketonsauerstoffen zu Hydroxylgruppen verbindet und dann zwischen den benachbarten Hydroxyl- und Carboxylgruppen ein Wasseraustritt erfolgt.

Intermediäres Product: $(CH_3 \cdot C \cdot (OH) \cdot COOH)_3$.



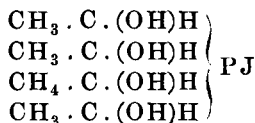
Nach Austritt von 3 Molekülen Wasser: $(CH_3 \cdot C \cdot CO)_3$.



Gegen die erste Auffassung spricht zunächst der Umstand, dass Hydrazonbrenztraubensäure mit Phosphorwasserstoff keine Verbindung giebt; ferner der Umstand, dass andere Säuren, wie Oxalsäure und Benzoësäure sowie deren Aether nicht beim Einleiten von Phosphorwasserstoff Säurephosphide gaben. Die zweite Auffassung steht in Uebereinstimmung mit der Ansicht Girard's¹⁾ über die Constitution

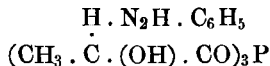
¹⁾ Ann. chim. phys. [VI] II.

der Verbindungen, die er durch Einwirkung von Jodphosphonium auf die Aldehyde erhalten, und deren entsprechende Chlor- und Bromderivate wir in unserer ersten Abhandlung¹⁾ besprochen. Er giebt z. B. dem Tetrahydroxäthylidenphosphoniumjodid auf Grund seiner Untersuchungen die Constitution

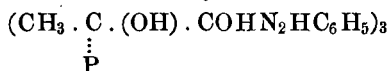


Die Bildung von Brenztraubensäure lässt sich nach beiden Formeln erklären. Sowie die Amide sich beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Säure zerlegen, so kann man ein entsprechendes Verhalten bei den Phosphiden erwarten; nach der zweiten Formel würde sich durch Aufnahme von Wasser zunächst das intermediäre Product $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H})_3$ und aus diesem unter Entweichen von Phosphorwasserstoff Brenztraubensäure bilden.

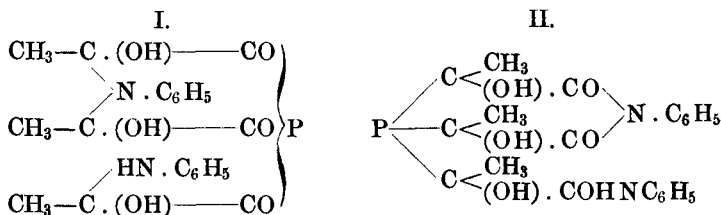
Die erste Einwirkung von Phenylhydrazin wäre nach der ersten Annahme so aufzufassen, dass Phenylhydrazin an den Ketonsauerstoff tritt unter Bildung einer Hydroxylgruppe:



was nicht wahrscheinlich ist, da Phenylhydrazin auf Ketonsauerstoff meistens unter Wasseraustritt einwirkt. Nach der zweiten Auffassung würde die Einwirkung in ähnlicher Weise vor sich gehen, wie Phenylhydrazin oder Anilin auf Säureanhydride einwirkt:



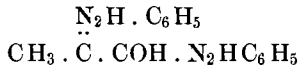
Die entsprechende Einwirkung von Anilin, von welchem nur zwei Moleküle angreifen, würde zu den Formeln führen:



Um das zweite phosphorfreie Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin nach der ersten Auffassung zu erklären, muss man annehmen,

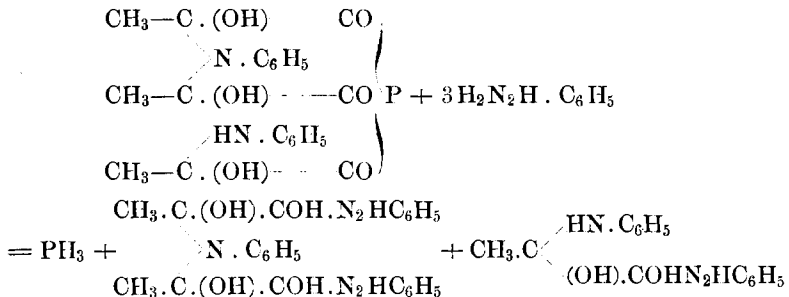
¹⁾ Diese Berichte XXI, 326.

dass drei Wasserstoffe sich mit Phosphor zu Phosphorwasserstoff vereinigen und die drei Phenylhydrazinreste an die Carbonylgruppe treten, und dass zugleich an den ursprünglichen Ketongruppen ein Wasseraustritt erfolgt:

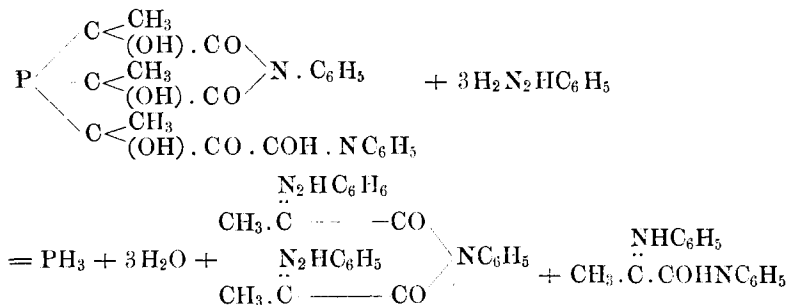


Einfacher, jedoch zu derselben Formel führend, ist der Vorgang bei der zweiten Annahme. Phenylhydrazin entzieht den Hydroxylgruppen den Sauerstoff, unter Austritt von Wasser und Phosphorwasserstoff wird frei.

Wohl nicht zu erklären ist bei der ersten Auffassung das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf das Anilinproduct von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$. Die Reaction müsste in folgender Weise verlaufen:



Das erste dieser Producte würde nach Austritt von zwei Molekülen Wasser die geforderte Zusammensetzung haben, doch ist nicht einzusehen, wie ein solcher Wasseraustritt erfolgen könnte. Dagegen gelangt man ohne Schwierigkeit bei der zweiten Auffassung zu einem Körper $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$, indem man Phenylhydrazin in derselben Weise wirkend denkt, wie es schon vorher bei dem phosphorfreien Phenylhydrazinproduct erwähnt wurde:



Der erste dieser Körper ist der, den wir untersucht; der zweite, der bei derselben Reaction entstehen müsste, ist uns entgangen.

Aus dem Gesagten lässt sich wohl der Schluss ziehen, dass das Einwirkungsproduct von Phosphorwasserstoff auf Brenztraubensäure nicht als ein Phosphid aufzufassen ist. Wir schlagen für die eben beschriebenen Körper folgende Namen vor:

1. $C_9H_9O_6P$ = Phosphortrihydrobrenztraubensäure.
2. $C_{27}H_{33}O_6N_6P$ = Phosphortrihydrobrenztraubensäurehydrazid.
3. $C_{21}H_{23}N_2O_6P$ = Phosphortrihydrobrenztraubensäuredianilid.
4. $C_{15}H_{16}N_4O$ = Hydrazonbrenztraubensäurehydrazid.
5. $C_{24}H_{23}N_5O_2$ = Dihydrazonbrenztraubensäureanilid.

Dass Lävulinsäure bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure ein Oel liefert, welches sich nicht destilliren lässt und zur Untersuchung wenig einladet, haben wir bereits früher constatirt. Auf Acetessigester wirkt Phosphorwasserstoff nicht ein, auch nicht, wenn gleichzeitig Salzsäure eingeleitet wurde. Ohne Einwirkung bleibt ferner Phosphorwasserstoff auf Benzoylcarbonsäure, die in Aether gelöst und gleich wie Brenztraubensäure behandelt wurde. Dagegen absorbirt Tribrombrenztraubensäure, die wir in den Kreis der Betrachtung zogen, um zu constatiren, ob die Methylgruppen der Brenztraubensäure bei der Bildung der Phosphortrihydrobrenztraubensäure an der Reaction theilnehmen, in reichlicher Menge Phosphorwasserstoff unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach längerem Einwirken setzt sich am Boden eine ölige Flüssigkeit ab. Dieselbe wurde mittelst des Scheidetrichters abgehoben und wiederholt gewaschen. In derselben zeigten sich Krystalle, die sich als Phosphortrihydrobrenztraubensäure erwiesen, durch Analyse und Bildung des Phosphortrihydrobrenztraubensäureanilids. Diese Bildung erklärt sich so, dass aus Tribrombrenztraubensäure und Phosphorwasserstoff zunächst Brenztraubensäure und Phosphortribromid entstanden und Phosphorwasserstoff auf die gebildete Brenztraubensäure in der bekannten Weise eingewirkt hat:



Die Hauptmenge des Oeles war ein Additionsproduct von Aether und Bromwasserstoff, welches wir in der ersten Mittheilung erwähnten; phosphorige Säure wurde auch in derselben nachgewiesen, entstanden aus Phosphortribromid und der Feuchtigkeit des Aethers.

Aachen, im September 1888.