

hydrinen und umgekehrt von den Imidohydrinen zu den Imidoäthern würde gelangen können. Die Prüfung dieser Verhältnisse führte zu Ergebnissen, welche in der Hauptsache den Erwartungen entsprechen.

Aus dem Glycolimidoäthyläther liess sich dasselbe bei 160 - 161° schmelzende Isomere des Glycolamids gewinnen, wie aus dem Glycolsäurenitril.

Da ich das Studium dieser Reactionen gemeinsam mit Hrn. Dr. Steiner unternommen habe, will ich über die Ergebnisse in einer besonderen Abhandlung berichten. Dieselben sind in der Inaugural-Dissertation des Hrn. Dr. Steiner (Hannover 1896) bereits niedergelegt.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass ich ferner, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Plinke, Isomere verschiedener Säureamide hergestellt und untersucht habe. Dieselben stehen zu den betreffenden Säureamiden in demselben Verhältniss, wie das vorstehend beschriebene zum Glycolamid.

In die Untersuchung sind auch die Acidamine einbezogen worden, als deren Repräsentant Engel¹⁾ das Lactamin durch Erhitzen von milchsaurem Ammon im Ammoniakstrom auf 95—105° darstellte und ihm

die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}$ beilegte.

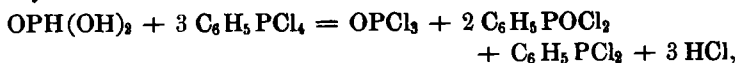
Hannover, Königl. Techn. Hochschule.

179. A. Michaelis und Th. Becker: Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

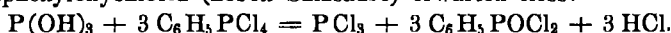
Die Constitution der phosphorigen Säure ist trotz zahlreicher Arbeiten über dieselbe noch immer nicht völlig aufgeklärt. Im Jahre 1876 glaubte der Eine²⁾ von uns, die unsymmetrische Formel $\text{HPO}(\text{OH})_2$ sicher nachgewiesen zu haben. Es wurde damals festgestellt, dass durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure Phosphoroxychlorid, Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid neben Salzsäure entstehen:



¹⁾ Compt. rend. 98, 575.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 312.

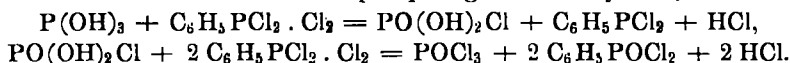
während die symmetrische Formel $P(OH)_3$ Phosphortrichlorid und Phosphenyloxychlorid (neben Salzsäure) erwarten liess:



Es ging diesem Beweis aber so wie allen, die sich auf Umsetzungsbeziehungen stützen: durch andere Auslegung der Gleichungen wurde er hinfällig. Man konnte auch annehmen, dass das Phosphenyltetrachlorid zunächst wie freies Chlor wirke, indem es in dies und Phosphenylchlorid zerfalle:



und dies freie Chlor dann die phosphorige Säure oxydire¹⁾:



Wir haben nun in anderer Weise die Constitution der genannten Säure festzustellen gesucht, indem wir die Säure in Aethylphosphinsäure überführten. Es ist schon früher ein ähnlicher Versuch von C. Zimmermann²⁾ mit dem sogenannten Phosphorigsäureäthylester ausgeführt worden. Zimmermann zeigte, dass diesem Ester sicher die Constitution $P(OC_2H_5)_3$ und nicht $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$ zukommt, da derselbe durch Verseifung nicht Aethylphosphinsäure und Alkohol, sondern phosphorige Säure und Alkohol liefert und in einer Sauerstoffatmosphäre glatt in Phosphorsäureäthylester $OP(OC_2H_5)_3$ übergeht. Diese Thatsache beweist aber nichts bezüglich der Constitution der phosphorigen Säure selbst, da der Ester $P(OC_2H_5)_3$ nicht aus dieser Säure, sondern aus Phosphortrichlorid und Natriumalkoholat erhalten wird. Die phosphorige Säure steht zu diesem Ester in einem ähnlichen Verhältniss wie die (hypothetische) schweflige Säure zum Schwefligsäureäthylester; erstere hat die Constitution $H.SO_2.OH$, während der Ester, der aus dem Chlorid $SOCl_2$ entsteht, $SO(OC_2H_5)_2$ constituirt ist.

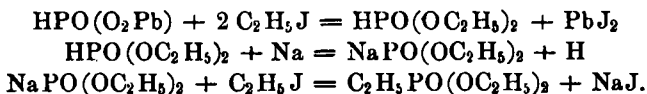
Aus der phosphorigen Säure selbst oder deren Salzen ist bis jetzt überhaupt kein Ester erhalten worden, nur aus dem Anhydrid P_2O_3 oder P_4O_6 erhielten Thorpe und North³⁾ den sauren Ester $(C_2H_5)_2PO_3H$. Wir haben nun, von dem Bleisalz $PbPO_3H$ der Säure ausgehend, vermittels Jodäthyl denselben Ester $(C_2H_5)_2PO_3H$ erhalten. Auf diesen Ester liessen wir nun in ätherischer Lösung metallisches Natrium einwirken und setzten zu dem erhaltenen weissen Salz Jodäthyl. Es wurde auf diese Weise ein Ester von constantem Siedepunkt und der Zusammensetzung $(C_2H_5)_3PO_4$ erhalten, der von dem Phosphorigsäureäthylester $P(OC_2H_5)_3$ ganz verschieden war, in-

¹⁾ Geuther, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. (2) 3, 2. Suppl. S. 116; Jahresber. f. Chem. 1876, 200, 206.

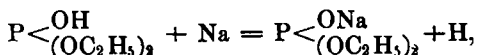
²⁾ Ann. d. Chem. 175, 1; diese Berichte 1874, 289.

³⁾ Chem. Soc.-Journ. 1890, 634; auch Thorpe und Tutton das. S. 545.

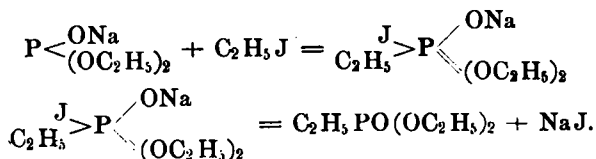
dem er nicht mehr wie dieser eine Quecksilberchloridlösung reducirte. Er erwies sich dagegen völlig identisch mit dem in anderer Weise (aus dem Chlorid $C_2H_5POCl_2$) dargestellten Aethylester der Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$. Es gelingt also leicht, die phosphorige Säure von ihrem Bleisalz aus in Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$ überzuführen. Daraus geht aber (wenn man bei einfach und glatt verlaufenden Reactionen nicht ganz willkürlich molekulare Umlagerungen annehmen will) nothwendig hervor, dass die phosphorige Säure die Constitution $HPO(OH)_2$ besitzt, indem die Umsetzungen nach den Gleichungen verlaufen:



Gegen diese Auffassung der Reaction liesse sich einwenden, dass zuerst das Salz $PONa(OC_2H_5)_2$ entstehe:



dass dieses Salz alsdann Jodäthyl addire und nun eine Abspaltung von Jodnatrium eintrete:



Es wird jedoch in einer besonderen Abhandlung gezeigt werden, dass Aethoxylderivate des dreiwertigen Phosphors, wie z. B. $P(OC_2H_5)_3$ wohl Jodmethyl unter bestimmten Bedingungen (Erhitzen auf über 200°), aber nicht mehr oder doch nur sehr unvollständig Jodäthyl (ebenfalls nur bei hoher Temperatur) zu addiren vermögen. Es ist daher eine solche Aufnahme von Jodäthyl von einem Salz $P \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{<} \\ (OC_2H_5)_2 \end{array}$ in glatter Weise bei Wasserbadtemperatur ganz ausgeschlossen.

Experimenteller Theil.

Phosphorigsäure-Diäthylester, $(C_2H_5)_2PO_3H$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1 Mol. phosphorigsaures Blei und 2 Mol. Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren etwa 60 Stunden lang auf 175° erhitzt bzw. so lange, bis der Rohrinhalt gelbroth gefärbt war. Das phosphorigsaure Blei wurde aus dem Ammoniumsalz erhalten, das aus reiner, krystallisirter phosphoriger Säure durch Lösen in Wasser, Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit

und Verdunsten der Lösung im Exsiccator im trocknen, krystallisirten Zustande dargestellt wurde.

Die wässrige Lösung desselben wurde unter Umrühren in eine Lösung von essigsäurem Blei gegossen, welche etwas mehr, als die dem angewandten Ammoniumsalz entsprechende Menge an Bleisalz enthielt. Der entstandene Niederschlag von phosphorigsäurem Blei wurde zuerst durch häufiges Decantiren mit heissem Wasser und zuletzt durch Absaugen vollständig ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet und das erhaltene staubtrockne Pulver im Exsiccator aufbewahrt. Das angewandte Jodäthyl wurde ebenfalls vorher mit Chlorcalcium getrocknet.

Die mit diesen absolut reinen und trocknen Materialien beschickten Glasröhren öffneten sich nach dem Erkalten unter starkem Druck. Der Inhalt wurde mit absolutem Aether ausgezogen, filtrirt und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb so eine dickliche Flüssigkeit, welche in einer verdünnten Kohlensäureatmosphäre (bei 15 mm) destillirt wurde, wobei zuerst etwas unverändertes Jodäthyl, dann bei 80 bis 85° der gesuchte Ester überging, während stets etwas phosphorige Säure zurückblieb, die durch Feuchtigkeit der Luft oder eine secundäre Reaction (welche auch durch den in den Glasröhren vorhandenen Druck angezeigt wird) gebildet war. Der Ester wurde dann nochmals in einer Kohlensäureatmosphäre unter gewöhnlichem Druck destillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 34.78, H 7.97, P 22.46.
 Gef. » » 35.02, 34.59, » 8.27, 8.34, » 22.21.

Der Ester bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle, bei 184 bis 185° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Das spec. Gewicht desselben ist 1.0555 bei 20.5°. Die durch Zersetzung des Esters mit Wasser entstehende Lösung reducirt Quecksilberchloridlösung leicht.

Der Ester ist mit dem von Thorpe und North¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorigsäureanhydrid auf Alkohol erhaltenen völlig identisch.

Aethylphosphinsäureäthylester, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$

20 g des Phosphorigsäurediäthylesters wurden allmählich vermittelst eines Scheidetrichters zu einer dem Wasserstoff des angewandten Esters entsprechenden Menge fein zerschnittenen metallischen Natriums, welches sich in einem Kölbchen unter absolutem Aether befand, hinzugefügt.

Das Kölbchen war durch einen Vorstoss mit einem am anderen Ende durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler ver-

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 1890, 634.

bunden. Schon nach Verbrauch von etwa 5 g Ester hatte sich die Reaction so gesteigert, dass der Aether ins Sieden gerieth und es begann sich eine weisse krystallinische Masse auszuscheiden, deren Menge nach Zusatz der ganzen Menge des Esters zunahm. Zuletzt wurde das Ganze zur Vollendung der Reaction einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann, nach dem Erkalten, die berechnete Menge (ganz trocknen) Jodäthyls hinzugefügt. Das Jodalkyl wirkt nur langsam ein, so dass man die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen muss. Die ätherische Lösung wird alsdann von Jodnatrium abfiltrirt, der Aether verdunstet und der Rückstand in einer Kohlensäureatmosphäre bei 20 mm Druck destillirt. Es geht dabei zuerst etwas Jodäthyl, dann bei 90—95° der Ester über, der aber noch Spuren von Jodäthyl enthält, von denen er durch wiederholte Destillation zu befreien ist. Einige Tropfen des Esters in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, dürfen keine Trübung auf Zusatz von salpetersaurem Silber geben. Der Ester entsprach der Formel $(C_2H_5)_3PO_3$:

Analyse: Ber. für Procente: C 43.37, H 9.03, Br 18.67.
 Gef. » » 43.15, » 9.37, » 18.80.

Er bildete eine wasserhelle, angenehm nach Aepfeln riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.025 bei 21° und siedete bei 198° unter gewöhnlichem Druck. Der Ester ist in wenig Wasser nur theilweise, in viel Wasser völlig löslich, indem eine Flüssigkeit entsteht, welche Quecksilberchlorid nicht reducirt und mit Magnesiumgemisch keinen Niederschlag giebt, also frei von phosphoriger Säure und Phosphorsäure ist.

Er unterscheidet sich also wesentlich von dem von Railton¹⁾ zuerst erhaltenen, von Zimmermann²⁾ und Jaehne³⁾ näher untersuchten Phosphorigsäureester, der ebenfalls die Zusammensetzung $(C_2H_5)_3PO_3$ besitzt. Derselbe siedet bei 191°, hat ein spec. Gewicht von 1.075, riecht völlig anders und giebt mit Wasser eine Lösung, die Quecksilberchloridlösung beim Erwärmen stark reducirt. Auch wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen des Esters setzt, scheidet sich Calomel und zwar sofort in reichlicher Menge aus. Dadurch unterscheiden sich beide Ester sehr charakteristisch, da, wie gesagt, der von uns erhaltene, mit Wasser zersetzt, keine Spur von Calomel aus der Quecksilberchloridlösung ausscheidet.

In dem Phosphorigsäureäthylester ist der Phosphor nur lose gebunden, so dass man denselben leicht durch Erhitzen mit Brom und

¹⁾ Ann. d. Chem. 92, 348.

²⁾ Ann. d. Chem. 175, 10.

³⁾ Ann. d. Chem. 256, 272.

Wasser im zugeschmolzenen Rohr quantitativ in Phosphorsäure überführen kann. Als wir unseren Ester in gleicher Weise behandelten oder denselben mit Salpetersäure im zugeschmolzenem Rohr erhitzen, erhielten wir stets viel zu geringe und mit der Erhitzungstemperatur der Glasröhre wechselnde Mengen von Phosphorsäure. Quantitativ liess sich diese erst durch Erhitzen des Esters mit Kalk im Sauerstoffstrom (nach Brügelmann) bestimmen.

Danach konnte man mit Sicherheit annehmen, dass weder Phosphorigsäure- noch Phosphorsäure-Aethylester vorlag, sondern Aethylphosphinsäureäthylester gebildet worden war. Um dies jedoch noch weiter zu bestätigen, haben wir den (noch nicht bekannten) Aethylphosphinsäureäthylester in anderer Weise dargestellt, um ihn mit dem aus dem Diäthylphosphorigsäureester erhaltenen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke gingen wir von dem von Michaelis¹⁾ dargestellten Aethylchlorphosphin $C_2H_5PCl_2$ aus, führten dies durch Zuleiten von Chlor in das Tetrachlorid und letzteres wiederum durch Schwefeldioxyd in das Aethylchlorphosphin oder Aethylphosphinsäurechlorid $C_2H_5POCl_2$ über, das eine bei 175 bis 178° siedende Flüssigkeit darstellt. Aus diesem erhielten wir nun durch Einwirkung von Natriumalkoholat den gesuchten Ester, indem wir alkoholfreies Natriumalkoholat mit trockenem Aether übergossen und allmählich das Chlorid aus einem Scheidetrichter hinzutropfen liessen. Nach Beendigung der sehr lebhaft verlaufenden Reaction wurde die ätherische Flüssigkeit durch Decantiren und Filtriren von dem Kochsalzschlamme getrennt, der Aether abdestillirt und der Rückstand bei 20 mm in einer Kohlensäureatmosphäre destillirt.

Es wurde so ein Ester erhalten, der denselben Siedepunkt und nahezu dasselbe spec. Gewicht besass, wie der aus dem Diäthylphosphorigsäureester dargestellte und dessen wässrige Lösung ebenfalls weder Quecksilberchloridlösung reducirte, noch Magnesiumgemisch fällte. Die Reinheit des nach dieser Methode erhaltenen Esters ist natürlich abhängig von der Reinheit des angewandten Aethylchlorphosphins; enthielt dies noch Chlorür oder Phosphoroxchlorid, so ist der Ester mit Aethylphosphinigsäureester oder Phosphorsäureester verunreinigt.

Analyse: Ber. Procente:	C 43.37,	H 9.03,	P 18.67.
Gef. » »	» 42.78,	» 9.07,	» 18.15.

Danach kann kein Zweifel bestehen, dass der aus dem Diäthylphosphorigsäureester erhaltene Ester von der Zusammensetzung $(C_2H_5)_3PO_3$ in der That mit dem Aethylphosphinsäureäthylester $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$ identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2174.

Es ist uns also zum ersten Male gelungen, aus der phosphorigen Säure in ähnlicher Weise Aethylphosphinsäure zu erhalten, wie man aus der schwefligen Säure Aethylsulfosäure erhält und somit auch die Constitution beider Säuren auf die gleiche Basis zu stellen.

Rostock, 14. April 1897.

**180. A. Michaelis und P. Graentz: Ueber die Thionyl-
derivate der aliphatischen Diamine.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Der Eine¹⁾ von uns hat in einer ausführlichen Abhandlung gezeigt, dass sich in die primären Amine der verschiedensten Art an Stelle zweier Wasserstoffatome das Radical Thionyl einführen lässt. Auch bei den Diaminen der aromatischen Reihe ist dies von Buntrock²⁾ nachgewiesen, indem dieser in der *p*- und *o*-Reihe wohlcharakterisirte Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} N:SO \\ N:SO \end{matrix}$ erhielt. Solche Dithionylamine waren dagegen in der aliphatischen Reihe noch nicht bekannt. Um festzustellen, ob dieselben überhaupt existiren und wenn dies der Fall, ob dieselben ebenso leicht veränderlich sind wie die der aliphatischen Monamine, haben wir die Einwirkung von Thionylchlorid sowie von Thionylanilin auf Aethylen- und Trimethyldiamin, sowie auf die salzsauren Salze dieser Basen untersucht.

Thionyläthylendiamin, $SO:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:SO$.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige wasserfreie Aethylendiamin wurde aus dem käuflichen Präparat erhalten, indem dies zunächst mit festem Aetzkali getrocknet und dann die abgegossene Base mit einem Ueberschuss von metallischem Natrium versetzt wurde. Sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr erfolgte, wurde vorsichtig im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei die anfangs flüssige Abscheidung allmählich fest wurde und dann das Aethylendiamin abdestillirt. Das Destillat wurde nochmals in gleicher Weise mit Natrium behandelt. Bei erneuter Destillation wurde nunmehr ein ganz wasserfreies, bei 116.5° siedendes Product erhalten, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die bei 8.5° schmolz.

¹⁾ Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 173.

²⁾ Dasselbst S. 259.