

einem Tage vollständig. Das Semicarbazon bildete einen Brei sternförmig gruppierter, hellgelber Nadeln (1.7 g); beim Umkrystallisieren aus viel siedendem Aceton (für 1 g waren 350 ccm erforderlich) oder aus Xylol erhielten wir lange dünne Nadeln, die ohne zu schmelzen bei 243° verkohlten.

0.1687 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.1046 g Sbst.: 12.9 ccm N (trocken, 25°, 721 mm).

C₁₇H₁₅O₃N₃. Ber. C 66.02, H 4.85, N 13.59.
Gef. » 66.12, » 4.90, » 13.40.

Das Phenylsemicarbazon ist in Äther unlöslich, in Alkohol und Benzol auch in der Wärme schwer löslich. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfällt es in seine Komponenten.

404. Richard Willstätter und Eugen Sonnenfeld: Über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Phosphor und Sauerstoff.

(II. Mitteilung über Oxydations-Katalyse.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Theoretischer Teil.

Die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch gasförmigen Sauerstoff wird, wie wir vor kurzem gezeigt haben¹⁾, von Osmium bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt; gleichfalls, aber viel schwächer wirksam haben wir Tellur gefunden. Als wir darauf eine Anzahl von Metalloiden prüften, ob sie ähnlich wie das Osmium als Katalysatoren für die Anlagerung des molekularen Sauerstoffs zu reagieren vermögen, fanden wir den Schwefel unwirksam, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, den Phosphor wirksam. Allein die Reaktion der Olefine mit Sauerstoff bei Anwesenheit von Phosphor weicht wesentlich ab von der Oxydation unter Vermittlung des Osmiums.

Benzol und Phosphor reagieren mit Sauerstoff nicht, die Paraffine reagieren auch nicht. Die Olefine hingegen verbinden sich in glatter Reaktion mit Phosphor und Sauerstoff zu Olefin-phosphoroxiden, die bis jetzt unbekannt waren. Der Vorgang läßt sich mit schwammförmigem Phosphor und mit der Lösung einer ungesättigten Verbindung in Benzol oder Cyclohexan bei Ausschluß von Feuchtigkeit im Reagensglase verfolgen. In präparativem Maßstab erhält man die Additionsprodukte, indem die Lösungen der Äthylenderivate, mit Phos-

¹⁾ R. Willstätter und E. Sonnenfeld, B. 46, 2952 [1913].

phor versetzt, in einem Schüttelkolben mit dem Sauerstoffgasometer verbunden und bewegt werden.

Das Verhältnis, in welchem sich die Komponenten absättigen, wird auf folgende Weise ermittelt:

1. Durch die Analyse der Produkte; da sie hygroskopisch sind und da sie als Rohprodukte analysiert werden müssen, stimmen die Analysen nur zum Teil scharf, zum Teil annähernd.

2. Das Olefin wird im Überschusse angewendet und nach der Bestimmung des absorbierten Sauerstoffs der übrig gebliebene Anteil durch Addition von Brom ermittelt.

3. Eine bestimmte Menge von Phosphor wird zusammen mit überschüssigem Olefin oxydiert; dann fügt man so lange weitere Anteile von Phosphor zu und mißt den Sauerstoffverbrauch, bis ein erneuter Zusatz von Phosphor keine Absorption mehr bewirkt. Die Beobachtung wird durch umgekehrte Anordnung des Versuches ergänzt: zur gegebenen Phosphormenge werden Anteile des Olefins eingetragen, bis keine Sauerstoffabsorption mehr zu erzielen ist.

Nach diesen Methoden wird übereinstimmend gefunden, daß die doppelte Bindung P_2O_4 addiert. Tetrahydro-benzol beispielsweise, mit dem die Reaktion eingehender untersucht worden ist, bildet eine Verbindung von der Zusammensetzung:



In gleichem Verhältnis entstehen die Additionsprodukte aus Amylen, Menthen, Pinen, ferner aus Zimtsäureester, Ölsäure und ihren Estern und aus ungesättigten Glyceriden. Eine Ausnahme macht bisher nur der Allylkohol, der mit Phosphor und Sauerstoff eine Verbindung von der Formel $(C_3H_5O)_2P_4O_6$ liefert. Bei einer größeren Zahl anderer ungesättigter Verbindungen (von Ketonen, Aldehyden und Alkoholen) haben wir die Reaktion bisher nur qualitativ beobachtet.

Die Geschwindigkeit der Reaktion weist einen Knickpunkt bei der Absorption von drei Atomen Sauerstoff auf, das vierte wird ungefähr sechsmal langsamer addiert. Die folgende Figur¹⁾ zeigt den Reaktionsverlauf an zwei Versuchen mit Tetrahydro-benzol, nämlich:

a) 6 g Cyclohexen mit 4.5 g P (d. i. 2 At.); ber. für 3 At. O: 2642, für 4 At. 3523 ccm; gef. 3490.

b) 3 g Cyclohexen mit 2.25 g P (d. i. 2 At.); ber. für 3 At. O: 1321, für 4 At. 1762 ccm; gef. 1770.

¹⁾ Die Störung in der Kurve a (bei 1570 ccm) rührt von erhöhtem Drucke nach Neufüllung des Gasometers her.

Der Versuch a ist in benzolischer Lösung, b in Cyclohexan ausgeführt worden. Die Geschwindigkeit ist vom angewandten Lösungsmittel abhängig; in Benzol, worin Phosphor sich leichter löst, ist sie etwa doppelt so groß wie in Cyclohexan.

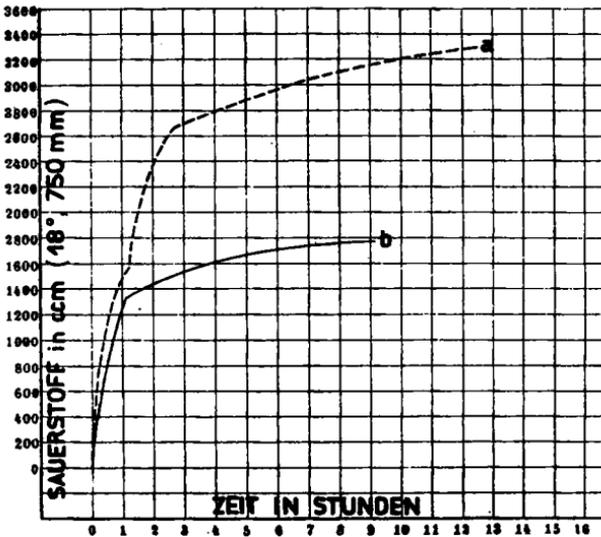


Fig. 1.

Unterbricht man die Reaktion z. B. von 1 Mol Cyclohexan mit 2 Atomen Phosphor nach Verbrauch von 3 Atomen Sauerstoff, so findet man nicht ein Gemisch von $C_6H_{10}P_2O_4$ mit einer anderen Phosphorverbindung oder mit Phosphor selbst, sondern Olefin und Phosphor sind in der ganzen berechneten Menge in Reaktion getreten. Ein Zwischenprodukt von der Formel $C_6H_{10}P_2O_3$ ist entstanden; es ist der gesättigten Verbindung ähnlich, aber weniger beständig, ein gelbliches, hygroskopisches Pulver. Dieselbe Beobachtung ist mit einigen anderen ungesättigten Körpern gemacht worden.

Die zwei Reihen von Verbindungen der Olefine, in welchen drei und vier Atome Sauerstoff auf zwei Atome Phosphor treffen, sind analog den Nitrositen und den Nitrosaten der Terpene zusammengesetzt. Wir schlagen vor, sie als Phosphorite und Phosphorate zu bezeichnen. Das Verhalten dieser Additionsprodukte, dem noch eingehendere Untersuchung gewidmet werden sollte¹⁾, fordert Formeln

¹⁾ Durch den Eintritt meines Mitarbeiters in den Militärdienst bin ich gezwungen worden, die Arbeit abzubrechen, ehe die Untersuchung der Spaltungen, welche die Phosphorate durch hydrolysierende und oxydierende Mittel erleiden, zum Abschlusse gediehen ist. Willstätter.

von Terpentinöl und anderen ätherischen Ölen, ferner auch von Chlor und von Schwefelwasserstoff die Verbrennung des Phosphors und sein Leuchten. Die Versuche von Graham schienen zu beweisen, daß diese negativen Katalysatoren bei ihrer Wirkung keine Änderung erfahren.

Schönbein¹⁾ hingegen hielt die Hemmung für eine Folge der Bindung eines positiven Katalysators der Phosphoroxydation durch die verzögernden Gase. Als einen spezifischen positiven Katalysator betrachtet er das Ozon, welches in hohem Grade das Leuchten begünstigt.

Soweit es sich um die Wirkung von Dämpfen der in unserer Arbeit geprüften, ungesättigten Verbindungen handelt, wird man die Verhinderung der Phosphor-Oxydation nicht mehr als negative Katalyse ansprechen dürfen. Die aus den Olefinen mit Phosphor und Sauerstoff entstehenden Phosphate und die bei Zutritt von Feuchtigkeit daraus gebildeten sekundären Reaktionsprodukte, zumeist harzartige Substanzen, sind durch ihre Beschaffenheit geeignet, den Phosphor zu verschmieren, d. h. in dünner Schicht an seiner Oberfläche zu haften und dem Sauerstoff den Zutritt zu wehren. Entfernt man diese Reaktionsprodukte vom Phosphor, wie es unter den für die Gewinnung der Phosphate zweckmäßigen Bedingungen geschieht, so erfolgt die Absorption des Sauerstoffs mit großer Geschwindigkeit und quantitativ.

Zur medizinischen Anwendung der Phosphoröle.

Die Reaktion der ungesättigten Körper mit Phosphor und Sauerstoff kann im Hinblick auf die medizinische Anwendung der Phosphoröle auch praktisches Interesse bieten. Die Auflösung des Phosphors in Olivenöl, Mohnöl oder Lebertran ist in die Therapie der Rachitis und Osteomalacie eingeführt²⁾ und sie ist auch für die Behandlung der Tetanie und neuerdings der Epilepsie vorgeschlagen worden³⁾. Die Literatur über die Wirkung der Phosphoröle ist aber voll von Widersprüchen. Um diese zu lösen, ist es notwendig, künftig einige Umstände zu berücksichtigen, welche für die Wirkung der Phosphoröle von großer Bedeutung sein können: das Alter der Phosphoröle, die Möglichkeit des Luftzutritts in der Zeit von der Bereitung bis zur Verwendung und die chemische Natur des angewandten Öles.

Die Phosphoröle, die zur Prüfung oder zum Gebrauche gelangten, können von zweierlei Art gewesen sein: sie waren entweder reine Lösung des Phosphors oder sie haben den Phosphor zu mehr oder

¹⁾ J. pr. [1] 36, 247, 379 [1845].

²⁾ Wegner, Virchows Arch. 55, 11 [1872]; Kassowitz, Zeitschr. Klin. Med. Bd. 7 [1884].

³⁾ Leubuscher, D. med. Wochenschr. 1913, 494.

weniger großem Teile¹⁾, je nach dem Alter, der Gelegenheit zur Sauerstoffaufnahme und der Reaktionsfähigkeit des betreffenden Öles, in der Form von Phosphoraten enthalten; die Lösungen in Mohnöl gehören beispielsweise zu den weniger haltbaren, die in Olivenöl zu den haltbareren. Es wird von Wert sein, die Wirkung der reinen Auflösungen des Phosphors in den Ölen und die der fertig oxydierten zu vergleichen; die entstehenden Phosphate sind nun in reinem Zustand für die pharmakologische Prüfung zugänglich geworden.

Zur Geschichte.

Es wäre unverständlich, wenn die Vereinigung der Olefine mit Phosphor und Sauerstoff der Aufmerksamkeit der Chemiker bisher gänzlich entgangen sein sollte. In der Tat finden sich in der Literatur wenigstens einige Beobachtungen über das Verhalten von Lösungen des Phosphors in Terpentinöl, allein die Angaben über die Zusammensetzung der entstehenden Produkte sind nicht zutreffend und die Ausdehnung der Reaktion ist nicht erkannt worden.

Die erste Andeutung über diese Reaktion veröffentlichte im Jahre 1840 L. Jonas²⁾; er erwähnte, daß interessante Verbindungen von Phosphor mit Terpentinöl und Citronenöl durch Auflösen des Phosphors in den Ölen in verschlossenem Gefäße erhalten werden; die ganze Menge des Öles erstarre zu einer wallrat-ähnlichen Masse.

30 Jahre später teilen Köhler und Schimpf³⁾ Darstellung und Eigenschaften einer »terpentin-phosphorigen Säure« mit. In gewöhnliches Terpentinöl, das auf 40° erwärmt ist, tragen sie nach und nach Phosphor ein und schütteln damit. Beim Erkalten scheidet sich Phosphor und ein Teil der Verbindung als krystallinische wallrat-ähnliche Masse aus, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lasse und die sich an der Luft in eine harzige Masse verwandle. Das Produkt hat saure Eigenschaften, seinem Bariumsalz wird die Formel $C_{70}H_{15}PO_2Ba$ zugeschrieben.

Daß Terpentinöl mit Phosphor bei Gegenwart von Sauerstoff Verbindungen eingeht, erwähnen auch C. von Than und F. Molnár⁴⁾.

¹⁾ Die analytische Literatur über die Phosphoröle enthält zahlreiche Irrtümer; unter den vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden für den freien Phosphor in den Ölen halten wir allein diejenige von H. Enell (Pharm. Ztg. 1905, 602) für brauchbar. Nach Enell wird der Phosphor mit Jod bei Gegenwart von Wasser zur phosphorigen Säure oxydiert und diese titrimetrisch bestimmt; in einer zweiten Ölmenge, gleichfalls in wäßriger Suspension, wird die ursprüngliche Acidität des Öles ermittelt und von der phosphorigen Säure abgezogen. Nach dieser Methode fand Enell in Phosphorölen erhebliche Mengen gebildeter Säure.

²⁾ A. 34, 238 [1840]. ³⁾ J. 1871, 242. ⁴⁾ B. 22, Ref. 170 [1889].

S. Minovici¹⁾ beschreibt genauer einen Niederschlag, der sich aus der Lösung von Phosphor in Terpentinöl bei Gegenwart von Luft-sauerstoff bildet, eine paraffin-ähnliche Masse, nach dem Trocknen auf Ton ein Pulver, dessen Analyse annähernd für die Formel eines »monoterpentinigen Phosphits«, $C_{10}H_{16}PO(OH)_2$, stimmt.

E. Sieburg²⁾ spricht in einer pharmakologischen Untersuchung die Verbindung als eine »terpenolunterphosphorige Säure« an von der

Formel $P \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{=} \\ \text{O} \\ \text{---} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \end{matrix}$ und teilt mit, daß sie im Tierkörper zu Terpenol-phosphorsäure oxydiert werde.

Ohne die älteren Angaben zu berücksichtigen, gibt A. Colson³⁾ eine Beschreibung des Vorganges, welchen er an der Lösung von Phosphor in Terpentinöl beobachtet. Er nennt die Reaktion »Semi-katalyse«, da ohne den Phosphor das Terpentinöl sich nicht oxydiere, während zum Unterschied von den eigentlichen katalytischen Erscheinungen hier der Phosphor sich verändere. Nach Colson scheidet die Lösung des Phosphors einen bald quark-artigen, bald kolloidalen, riechenden Niederschlag aus.

Mit den Angaben von Colson stehen unsere Beobachtungen in Widerspruch. Nach Colson soll die Substanz in Wasser unlöslich sein und von Wasser nicht zersetzt werden und auf Lackmus nicht sauer reagieren; ihre Zusammensetzung wird mit der gewiß unrichtigen Formel angegeben: $(C_{10}H_{16}O_2)_2PO_4H_3$.

Während Colson betont, daß immer zwei Moleküle des Kohlenwasserstoffs zusammen mit einem Atom Phosphor oxydiert zu werden scheinen, haben wir festgestellt, daß umgekehrt ein Pinenmolekül sich mit zwei Phosphoratomten verbindet. Die im Folgenden beschriebenen Phosphorate haben den Charakter von Säureanhydriden, durch Einwirkung von Wasser liefern sie sogleich Säuren.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsanordnung. Die Einwirkung des Phosphors verläuft so lebhaft, daß es nicht erforderlich ist, ihn in seiner ganzen Menge gelöst anzuwenden. Größere Stücke von Phosphor müssen aber vermieden werden, da sie von unlöslichem Additionsprodukt umhüllt und der Reaktion entzogen werden. Besonders geeignet ist schwammförmiger Phosphor. Um diese feine Verteilung zu erzielen, tragen wir dünne Stangen von Phosphor in warmes Wasser ein (z. B. 25 g in 100 ccm) und schütteln kräftig bis zum Erkalten.

¹⁾ C. 1904, II, 654.

²⁾ Bio. Z. 43, 280 [1912].

³⁾ C. r. 146, 817 [1908].

Vor der Anwendung saugt man die Suspension auf der Nutsche ab und wäscht rasch mit Aceton, dann mit Äther nach. Durch die Verdunstung des Äthers kühlt sich der Phosphor derart ab, daß er einige Minuten vor Entzündung geschützt ist. Man füllt ihn rasch in ein tariertes Wägegglas, das teilweise mit dem für den Versuch anzuwendenden Verdünnungsmittel gefüllt ist.

Für präparative Zwecke dient Benzol oder Petroläther als Lösungsmittel, Cyclohexan bei analytischen Versuchen, wenn z. B. überschüssiges Olefin mit Brom titriert werden soll.

Um die Bildung der neuen Phosphorverbindungen im kleinen zu beobachten, übergießt man den Phosphorschwamm in einem Reagensglase, welches ein Chlorcalciumrohr trägt, mit dem durch Benzol verdünnten Olefin und läßt nach gelindem Erwärmen unter Luftzutritt stehen. In einigen Stunden pflegen sich schöne weiße Nadelchen, 3—4 mm lang, auszuschcheiden, die bei Zutritt von Feuchtigkeit zerfließen.

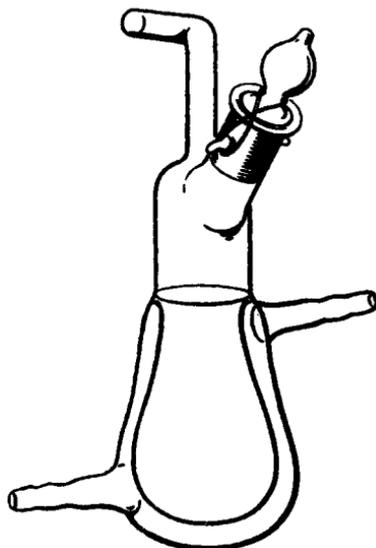


Fig. 2.

Zur Gewinnung größerer Mengen der Phosphate führen wir die Reaktion in der hier abgebildeten Schüttelbirne und in dem früher beschriebenen¹⁾ einfachen Schüttelapparate aus, der zu gleicher Zeit etwa vier Kolben bewegt. Wir haben die Birne mit einem Kühlmantel für fließendes Wasser ausgestattet, um zu verhüten, daß sich die Reaktion bis zur Entzündung der Substanz steigert. Für die Einführung des Phosphors dient ein Tubus mit gut eingeschliffenem Stopfen, der dem Überdruck während des Prozesses standhalten muß; es ist gut, den Stopfen mit Siegelack zu dichten, damit er nicht beim Schütteln gelockert wird.

Nach beendeter Absorption des Sauerstoffs wird der Schüttelkolben evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Es ist nur dadurch möglich, Explosionen zu verhüten, welche beim Öffnen des Apparates durch die Oxydation von an die Wand geschleuderten kleinen Partikeln eingeleitet würden.

¹⁾ R. Willstätter und E. Sonnenfeld, B. 46, 2955 [1913].

Cyclohexen-phosphorat, $C_6H_{10}P_2O_4$.

Schüttelkolben von 150 ccm Inhalt wurden mit 11.9 g Tetrahydrobenzol, das mit dem Drei- bis Vierfachen an Benzol verdünnt war, und mit 9 g Phosphor (entsprechend 2 Atomen) beschickt und mit den als Sauerstoffbehälter dienenden Meßzylindern verbunden. Dann schüttelten wir so lange, bis nach Verbrauch des für 4 Atome Sauerstoff berechneten Volumens von 7017 ccm (18° , 750 mm¹) die Absorption des Gases zum Stillstand kam; dies war in 36 Stunden erreicht.

Das Reaktionsprodukt aus vier Kolben ist auf die Nutsche gebracht und so rasch als möglich mit Benzol, dann mit niedrigsiedendem Petroläther gewaschen worden. Die Ausbeute (116 statt 120.5 g) war, abgesehen von den mechanischen Verlusten, quantitativ.

Für die Analysen sind alle diese Phosphorverbindungen unter Anwendung von überschüssigem Olefin gewonnen worden.

Die Zusammensetzung der exsiccatorgetrocknen Substanz stimmte mit genügender Annäherung für die Formel des Phosphorates. Für die Bestimmung des Phosphors (nach Carius) wurde die Substanz im Wäggläschen sofort mit Magnesiumoxyd bedeckt.

0.2428 g Sbst.: 0.3014 g CO_2 , 0.1028 g H_2O . — 0.3058 g Sbst.: 0.3797 g CO_2 , 0.1288 g H_2O . — 0.1648 g Sbst.: 0.1718 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_6H_{10}P_2O_4$. Ber. C 34.59, H 4.84, P 29.82.
Gef. > 33.86, 33.87, > 4.70, 4.68, > 29.04.

Andere Versuche unterbrachen wir an dem Punkte, da die Absorptionsgeschwindigkeit scharf zu sinken begann; der Sauerstoffverbrauch und die Zusammensetzung des Produktes entsprachen nun der Formel $C_6H_{10}P_2O_3$.

0.1589 g Sbst.: 0.1749 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1974 g Sbst.: 0.2202 g $Mg_2P_2O_7$.
 $C_6H_{10}P_2O_3$. Ber. P 32.30. Gef. P 31.68, 31.10.

In welchen Mengen man die Komponenten zusammenbringen mag, die Vereinigung des Olefins mit dem Phosphor erfolgt in demselben Verhältnis. Um es zu bestimmen, verarbeiteten wir z. B. 6 g Cyclohexen, verdünnt durch 20 ccm Cyclohexan, mit 2.25 g Phosphor, d. i. 1 Atom P für 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs. Die Reaktion stand nach 9 Stunden still nach Absorption von 1770 ccm Sauerstoff, während das Verhältnis P_2O_4 1754 erforderte; drei Viertel des Gases waren schon nach der ersten Stunde verbraucht. Das noch unveränderte Tetrahydrobenzol wurde nach dem Abfiltrieren vom Additions-

¹) Auf diese Bedingungen wurden die Beobachtungen gewöhnlich umgerechnet.

produkt mit Brom bestimmt; wir fanden 2.92 g, also ziemlich genau die Hälfte der angewandten Substanz.

Als wir in einem folgenden Versuch die Komponenten im Verhältnis $C_6H_{10}:P_2$ reagieren ließen, konnte am Schluß keine Spur von Olefin in der filtrierten Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Das Cyclohexen-phosphorat bildet ein schwach gelbliches krystallinisches Pulver; es ist hygroskopisch und es riecht unangenehm phosphinartig infolge der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit. Beim Erhitzen verwandelt sich die Substanz unter starkem Aufblähen in eine feste weiße Masse von schaumartiger Struktur. Der Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens sehr abhängig, er wird meistens bei etwa 160° gefunden.

In Wasser löst sich das Phosphorat unter Zischen und starker Wärmeentbindung, ähnlich verhält es sich gegen die Alkohole, dagegen ist es unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Bei der Einwirkung des Wassers tritt hauptsächlich eine Esterphosphorsäure auf, die von den Produkten weitergehender Zersetzung durch Aussalzen mit Ammoniumchlorid getrennt werden kann. Sie ist eine gummi-ähnliche Substanz; beim Erwärmen, langsamer in der Kälte, reduziert sie ammoniakalische Silberlösung. Ihre Erdalkalisalze sind in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem, sie scheiden sich als seifenartige Substanzen beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösungen aus.

Durch Behandlung mit Salpetersäure wird zuerst Oxydation des Phosphorats, dann Hydrolyse bewirkt. Dabei entsteht neben einer organischen Phosphinsäure freie Phosphorsäure und zwar fast diejenige Menge, welche der Hälfte des gebundenen Phosphors entspricht.

Wir trugen in 40—45-prozentige Salpetersäure 1.2 g Substanz unter guter Kühlung ein. Nach der heftigen Reaktion verdünnten wir die Flüssigkeit ungefähr aufs Achtfache und erwärmten sie auf dem Wasserbade. Zur Bestimmung der freien Phosphorsäure neutralisierten wir die erkaltete Lösung mit Ammoniak und fällten sie mit Magnesiamischung in der üblichen Weise, jedoch in der Kälte, da die Lösung der Phosphinsäure sonst zu sehr schäumt; ihr Magnesiumsalz bleibt bei genügender Verdünnung vollständig gelöst.

Nach 15 Minuten langem Erhitzen fanden wir schon fast ebensoviel freie Phosphorsäure (nämlich P_2O_5 gef. 29.29 anstatt der für die Hälfte des Phosphors berechneten 34.13 %) wie nach stundenlangem Erwärmen (nach 1 Stunde gef. 30.08, nach 3 Stunden 29.87 P_2O_5).

Aus der Lösung läßt sich die Phosphinsäure in der Form ihres unlöslichen amorphen Bleisalzes ausfällen. Dieses enthielt 55.70 % Pb (0.5628 g Subst. gaben 0.4589 g $PbSO_4$), was etwa für die Formel einer Cyclohexenyl-phosphinsäure stimmen würde (ber. für $C_6H_9PO_3Pb$ 56.40 % Pb).

Phosphorate von Menthen, Pinen und Amylen.

Wir ließen Sauerstoff und Phosphor auf überschüssiges Menthen einwirken, indem wir 6.91 g des Kohlenwasserstoffs, gelöst in 25 ccm Cyclohexan, zusammen mit 1.55 g Phosphor (d. i. 1 Atom P für $C_{10}H_{18}$) oxydierten. Die Sauerstoffabsorption war nach $1\frac{1}{2}$ Stunden vollständig, sie betrug 1270 ccm (18° , 750 mm) anstatt der für P_2O_4 berechneten 1210 ccm. Nach dem Abfiltrieren des Phosphorats bestimmten wir das unangegriffene Menthen und fanden 3.66 g anstatt 3.46 g. Die Formel $C_{10}H_{18}P_2O_4$ des Phosphorats ist dadurch festgestellt.

Das Produkt ist ein gelblich-weißes Pulver, es ist weniger hygroskopisch als die Cyclohexen-Verbindung und es wird unter mäßiger Wärmeentwicklung durch Wasser hydrolysiert. Dabei fällt die entstehende Estersäure zum großen Teil aus und entzieht sich dadurch der weitergehenden Spaltung. Sie erfordert etwa 33 Tle. Wasser zur Lösung.

Bei der Zersetzung durch Salpetersäure wird genau die Hälfte des Phosphors als freie Phosphorsäure gefunden. Da das Magnesiumsalz der entstehenden Phosphinsäure sehr schwer löslich ist, muß die Fällung der Phosphorsäure in sehr verdünnter Lösung vorgenommen werden.

Wir trugen a) 1.3517 g, b) 1.3674 g Sbst. in 20 ccm 45-prozentiger Salpetersäure ein, verdünnten auf 500 ccm und erwärmten 1 Stunde bzw. 2 Stunden lang; gef. 0.5610 und 0.5856 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 26.47 und 27.32 % P_2O_5 , während für die halbe Phosphormenge 26.88 % berechnet sind.

Mit Pinen (Terpentinöl von Schimmel & Co.) wurde der Versuch gleichfalls unter Anwendung der Hälfte von der für $C_{10}H_{16}P_2O_4$ berechneten Menge des Phosphors (nämlich 1.55 g P für 6.8 g Pinen) angesetzt. Nach dem Verbrauch der theoretischen Sauerstoffmenge in gegen 2 Stunden war noch eine weitere, indessen ganz langsame Absorption des Gases zu beobachten, die von der Autoxydation des Terpentinöls herrührte. Die Bestimmung des überschüssigen Pinens gelang mit Hilfe von Brom nicht gut, weil das Ende der Addition nicht scharf genug zu erkennen war.

Wir haben deshalb den Versuch wiederholt und nach beendeter Reaktion von neuem 1.55 g Phosphor eingetragen. Darauf wurden abermals 1230 ccm Sauerstoff rasch absorbiert. Somit ist bestätigt, daß auch vom Pinen nur 1 Mol. von 2 Atomen Phosphor verbraucht wird.

Das Pinen-phosphorat ist eine schwach gelbliche, krystallinische Substanz. Es ist auffallend hygroskopisch, an der Luft zer-

fließt es in einigen Minuten. Sein Geruch ist nicht unangenehm, er erinnert an Fichtenharz.

Amylen. Als das Trimethyl-äthylen (3.5 g) mit der zwei Atomen entsprechenden Phosphormenge (3.10 g) in Cyclohexan-Lösung oxydiert wurde, erfolgte in 5 Stunden Absorption von 2420 ccm (18°, 750 mm), d. i. die für $C_3H_{10}P_2O_4$ theoretische Sauerstoffmenge. Die vom Phosphorat abfiltrierte Flüssigkeit verbrauchte zur Sättigung nur eine kleine Menge Brom (3.97 ccm *n*-Lösung), die einem Gehalt von 0.11 g Amylen entsprach.

Der Versuch ist mit der gleichen Menge von Kohlenwasserstoff und mit der halben von Phosphor wiederholt worden. Der Sauerstoffverbrauch bis zum Ende der Reaktion betrug die Hälfte (beobachtet 1230 ccm). Beim Evakuieren der Schüttelbirne und beim Absaugen des Reaktionsproduktes verliert man natürlich viel von dem leichtflüssigen Olefin, so daß der Nachweis von 1.07 g unverändertem Amylen durch Titration mit Brom (anstatt 1.75 g) genügend genau war.

Verhalten des Allylkohols.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des unter den üblichen Bedingungen entstehenden Produktes macht der Allylkohol eine Ausnahme.

Bei einigen Versuchen wurden 2.90 g Allylkohol, verdünnt mit 25 ccm Benzol¹⁾, bei Gegenwart von 1.55 g Phosphor oxydiert; die Komponenten befanden sich also im Verhältnis $C_3H_6O : P_1$. Während für die Formel $(C_3H_6O)_2P_2O_4$ 1210 ccm Sauerstoff erforderlich wären, betrug die Absorption, die nach 4 $\frac{1}{2}$ Stunden zum Stillstand gelangte, nur 910 bzw. 900 ccm (für P_2O_3 ber. 907 ccm). Das Filtrat von dem gebildeten Additionsprodukt enthielt unveränderten Allylkohol, aber er läßt sich in dieser Lösung nicht glatt bestimmen.

Das Verhältnis der Komponenten ging aus folgendem Versuche hervor.

Wiederum 2.9 g Allylkohol wurden zusammen mit 3.10 g Phosphor (P_2 für 1 Mol C_3H_6O) angewandt; die Absorption betrug 1290 ccm (ber. 1210 ccm für $(C_3H_6O)_2P_4O_6$).

Nach dem Ablauf der Reaktion trugen wir in die Birne zwei weitere Male je 1.45 g Allylkohol ein. Auf den ersten Zusatz hin wurden wieder 600 ccm (die Bildung von $(C_3H_6O)_2P_4O_6$ fordert 605) Sauerstoff aufgenommen, nach dem letzten Eintragen erfolgte keine Absorption mehr.

Die hierdurch festgestellte Formel $(C_3H_6O)_2P_4O_6$ der Phosphorverbindung ist durch die Analyse bestätigt worden.

¹⁾ Cyclohexan war hier nicht anwendbar, da das Phosphorat darin in eigentümlicher Weise aufquillt.

0.2913 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.1842 g H₂O. — 0.29985 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.1397 g H₂O. — 0.3648 g Sbst.: 0.4245 g Mg₂P₂O₇ (nach Carius).
 C₉H₁₃O₉P₄. Ber. C 27.39, H 4.60, P 31.49.
 Gef. » 27.56, 27.84, » 5.12, 5.17, » 31.41.

Das Phosphorat ist schneeweiß und krystallinisch und viel weniger hygroskopisch als die oben angeführten Verbindungen. Zum Unterschied von jenen ist es in Alkohol unlöslich. In Wasser löst es sich bei einigem Kochen, wobei ein widerlicher Phosphingeruch auftritt.

Phosphorate von ungesättigten Säuren, Estern und Glyceriden.

Zimtsäureester reagiert ebenso lebhaft wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Wir beschickten den Schüttelkolben mit 1.55 g Phosphor und 8.805 g Zimtsäureester (d. i. 1 Mol für 1 At. P) in 25 ccm Cyclohexan. Die Oxydation brauchte den Phosphor vollständig auf, den Ester nur zur Hälfte. Die Bestimmung des übrig gebliebenen Zimtsäureesters durch Brom ergab 54% der angewandten Substanz.

Die Sauerstoffabsorption betrug (in 5 Stunden) 1230 ccm, während die Formel C₁₁H₁₂O₂.P₂O₄ 1210 ccm forderte.

Ölsäure. 14.11 g der Säure, in 35 ccm Cyclohexan mit 1.55 g Phosphor (also 1 At. für 1 Mol) versetzt, verbrauchten 1270 ccm Sauerstoff, während die Formel C₁₈H₃₄O₂.P₂O₄ 1210 ccm erwarten ließ. Von der Ölsäure sollten nach der Theorie 50% übrig geblieben sein und 45% wurden im Filtrat gefunden.

Bei diesem Versuch hat es eine Stunde gedauert, bis die Reaktion begann, dann verlief sie rapid, in weiteren 30 Minuten waren $\frac{3}{4}$ des erforderlichen Gases, in 1 $\frac{1}{2}$ Stunden die ganze Menge absorbiert.

Dieser träge Reaktionsbeginn ist auch dem Ölsäureester und den Ölen eigentümlich.

Das Ölsäure-Phosphorat ist ein amorphes Pulver, das mit überschüssiger Ölsäure eine salbenartige Masse bildet.

Von den Ölen soll ein trocknendes (Mohnöl) und ein nicht trocknendes (Olivenöl) als Beispiel angeführt werden; entsprechend der Autoxydierbarkeit des ersteren verläuft auch die Einwirkung von Phosphor und Sauerstoff rascher.

Der Phosphor wurde entsprechend den Jodzahlen der beiden Öle (136 und 82.8) und zwar im Verhältnis von nur 1 At. P:J₂ angewandt. Es hat sich aber gezeigt, daß die Phosphorat-Bildung äquivalent der Bindung von Halogen erfolgt.

Mohnöl. 5 g des Öles, verdünnt mit 45 ccm Benzol, + 1.55 g Phosphor. Die Absorption begann nach 75 Minuten, sie erforderte 12 Stunden und betrug 1300 anstatt ber. 1210 ccm.

Das Produkt bildete eine Gallerte, die sich beim Eintragen in Petroläther in ein hellbräunliches Pulver verwandelte; es war ziemlich hygroskopisch und es löste sich klar in siedendem Wasser unter Entwicklung von etwas Phosphin. In Alkohol löslich, in Aceton unlöslich.

Olivenöl. Angewandt 7.8 g in 40 ccm Benzol mit 1.55 g Phosphor. Am ersten Tage reagierte das Gemisch mit dem Sauerstoff nicht, während der folgenden zwei Tage verbrauchte es 1050 anstatt der berechneten 1210 ccm.

Das Reaktionsprodukt war ein bernsteingelbes Harz von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Phosphorat des Mohnöls.

Nachtrag zur Oxydation mit Hilfe von metallischem Osmium.

Für die Oxydation von Olefinen durch gasförmigen Sauerstoff war die Kontaktsubstanz durch Erhitzen von Osmium-ammoniumchlorid im Wasserstoffstrom bereitet worden. Viel wirksamer ist kolloidales Osmium, das man als Organosol durch Einpressen von Acetylen in die Lösung der Osmiumsäure in wenig Aceton gewinnt¹⁾.

Wenn der Geruch nach Osmiumtetroxyd verschwunden ist, hat man eine dunkelgraue Lösung, die nach kurzem Saugen an der Pumpe frei von Acetylen ist; sie verträgt es, mit Wasser, Alkohol, Eisessig u. a. verdünnt zu werden.

Für die früher beschriebene Oxydation von 10 g Tetrahydro-benzol genügt statt der angegebenen 0.5 g Pulver die Anwendung von 2 mg kolloidalen Osmiums. Zum Regenerieren oxydiert man das Metall mit Wasserstoffsuperoxyd, worin kolloidales, überhaupt fein verteiltes Osmium spielend löslich ist; die erhaltene Osmiumsäure wird mit Aceton versetzt und wieder mit Acetylen behandelt.

Bei der Reaktion von Tetrahydro-benzol, Menthen, Limonen und anderen ungesättigten Verbindungen mit Sauerstoff bei Gegenwart von Osmium erwiesen sich die primären Oxydationsprodukte, die Moloxyde, als nicht beständig; es ist merkwürdig, daß dennoch nicht selten genau die molekularen Sauerstoffmengen verbraucht werden. So haben 9.4 g Menthen bei gewöhnlicher Temperatur sowie bei 60° bis zum Stillstand der Reaktion 1650 ccm verbraucht (18°, 750 mm; ber. für 1 Mol 1646).

¹⁾ Vergl. O. Makowka, B. 41, 943 [1908].