

- p*- und *m*-Kaliumsalz krystallisieren mit H_2O ,
p- und *m*-Silbersalz krystallisieren mit H_2O ,
o- und *m*-Bariumsalz krystallisieren mit $2H_2O$,
o- und *m*-Kupfersalz krystallisieren mit $6H_2O$,
o- und *m*-Nickelsalz krystallisieren mit $6H_2O$.

Dagegen haben die Natrium-, Magnesium-, Zink- und Kobaltsalze der drei Xylol-sulfosäuren einen verschiedenen Krystallwassergehalt. Die neun *p*- und *o*-xylol-sulfosäuren Metallsalze zeigen keine Übereinstimmung im Krystallwassergehalt.

Schon früher sind die neun Metallsalze der *p*-Xylol-selenosäure mit den entsprechenden Salzen der *p*-Xylol-sulfosäure verglichen und für die Mg-, Zn-, Ag-, Ni- und Co-Salze Übereinstimmung des Krystallwassergehaltes festgestellt worden, während der Krystallwassergehalt der K-, Ag-, Cu- und Co-Salze der *o*-Xylol-selenosäure und der *o*-Xylol-sulfosäure der gleiche ist.

Dagegen enthalten nur die Cu-Salze der *m*-Xylol-selenosäure und der *m*-Xylol-sulfosäure gleichviel Krystallwasser, — eine Tatsache, die etwas dafür sprechen könnte, daß das Selenoxyl in der *m*-Xylol-selenosäure eine andere Stellung einnimmt als das Sulfoxyl in der *m*-Xylol-sulfosäure.

208. Paul Nylén:

Beitrag zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen.

(Eingegangen am 5. Mai 1924.)

I. Die Reaktion zwischen Natriumphosphit und chlor-essigsäurem Natrium.

Die Alkalisalze der arsenigen Säure reagieren bekanntlich mit Alkyljodid in Wasser-Alkohol-Lösung unter Bildung von Alkylarsinsäuren. Diese von G. Meyer 1883 entdeckte und später von mehreren Forschern¹⁾ studierte Reaktion hat sich als der einfachste Weg zur Darstellung dieses Verbindungstypus erwiesen. Schon vor mehreren Jahren hat L. Ramberg²⁾ gefunden, daß sich chlor-essigsäures Natrium in analoger Weise glatt und nahezu quantitativ mit Natriumarsenit umsetzt und dabei Arson-essigsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$, gibt. Da mich Prof. Ramberg zu einer Untersuchung über analoge Phosphorverbindungen anregte, lag es am nächsten, die Umsetzung zwischen Salzen der Chlor-essigsäure und der phosphorigen Säure zu studieren.

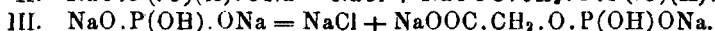
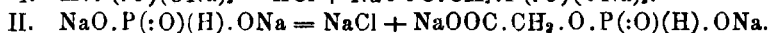
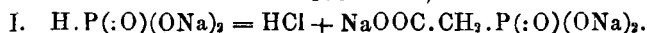
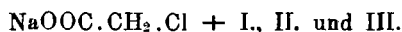
Für die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Salze sind zwei Formeln vorgeschlagen, die symmetrische sogenannte Enol-Form $P(OH)_3$, mit 3-wertigem Phosphor und die asymmetrische Aldol-Form $O:PH(OH)_2$, mit 5-wertigem Phosphor, und man ist bekanntlich ziemlich allgemein geneigt, ein tautomeres Gemisch beider Formen, in dem die Aldol-Form überwiegt, anzunehmen³⁾. Diese Aldol-Form des Natriumphosphits hat

¹⁾ Literatur siehe bei Palmer, Am. Soc. 45, 3023 [1923].

²⁾ Privatmitteilung. Inzwischen hat Palmer, l. c., eine Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht.

³⁾ vergl. besonders Arbusow, M. 38, 161, 293, 687 [1906]. Die bekannte Koordinationsformel von Werner $\begin{bmatrix} O & O \\ & P \\ O & H \end{bmatrix} H_2$ ist in gewissem Sinne mit der Aldol-Form vergleichbar.

theoretisch zwei Möglichkeiten, mit Chlor-essigsäure zu reagieren (siehe unten Formel I und II). Nach I entsteht eine wahre Phosphinsäure mit Bindung zwischen Phosphor und Kohlenstoff, nach II ein Monoester der phosphorigen Säure. Abgesehen von komplizierteren Reaktionen führt auch die Enol-Form als dritte Möglichkeit auf einen Monoester, aber mit 3-wertigem Phosphor, der aller Wahrscheinlichkeit nach mit Oxydationsmitteln nachweisbar wäre:



In allen drei Fällen wird natürlich gleichzeitig Chlor-essigsäure zu Glykolsäure hydrolysiert. Orientierende Versuche ergaben, daß äquivalente Mengen von Natriumphosphit und Na-Chlor-acetat in Wasserlösung auf 100° erhitzt derart reagieren, daß ein Teil Phosphit in die 5-wertige, mit Jod nicht oxydierbare Form übergeführt wird⁴⁾, die keine Fällung mit Magnesiamixtur gibt und keine Phosphorsäure sein kann.

Es wurde wegen der unten näher besprochenen Eigentümlichkeiten eine Reihe von Umsetzungen unter variierenden Bedingungen ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Hauptresultate niedergelegt.

Art und Menge der reag. Stoffe		Mol.-Konz.	Umsetzung der H_3PO_3 in %
1 Mol. H_3PO_3	1 Mol. $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	—	0 ⁵⁾
1 „ „	1 „ „	2	0
1 „ Na_2HPO_3	1 „ „	2	9
1 „ „	1 „ $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	1—2	30—48
1 „ „	1 „ $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	2	53
1 „ „ ⁶⁾	1 „ $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	2	46—57
1 „ „	2 „ „	1.5	33
1 „ „ ⁶⁾	2 „ „	1.5	35
1 „ K_2HPO_3	1 „ $\text{KOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	2	20

In allen Fällen, den ersten ausgenommen, wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Die angeführten Prozente der Umsetzung beziehen sich auf eingetretenes Gleichgewicht, was nach 2—5 Stdn. der Fall war. Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die Reaktion in saurer Lösung sehr unvollständig, die beste Ausbeute erhält man in bicarbonat-alkalischer Lösung.

Zahlreiche Versuche, die zu erwartende Phosphon-essigsäure aus der Lösung zu isolieren, scheiterten, stets wurde früher oder später im Laufe der Operationen die phosphorige Säure zurückgewonnen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die gebildete 5-wertige Phosphorverbindung sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung in phosphorige Säure zerlegt wird. Aus folgender Tabelle geht hervor, daß die phosphorige

⁴⁾ Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Titrieren der nicht in Reaktion getretenen H_3PO_3 mit Jod in bicarbonat-alkalischer Lösung nach Boyer und Bauzil, Journ. pharm. chim. [7] 18, 321 (C. 1919, II 720), bestimmt. Diese Methode liefert immer zuverlässige Werte mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 0.5\%$.

⁵⁾ Krystallisierte wasserfreie Säuren. Reaktion unter Zersetzung und HCl-Entwicklung tritt erst bei etwa 180° ein, wobei H_3PO_3 zu H_3PO_4 oxydiert wird.

⁶⁾ NaHCO_3 während des Erhitzens allmählich zugesetzt, so daß die Lösung ange-nähert neutral gehalten wurde.

Säure in stark alkalischer oder saurer Lösung nahezu quantitativ zurückgebildet wird. Die Angaben der Tabelle beziehen sich auf 5 ccm Reaktionslösung⁷⁾.

zugeetzte Säure oder Lauge	Zersetzungs-		Zersetzung der unbek. Verb. in %
	Zeit	Temp.	
2 ccm konz. HCl	4 Stdn.	15°	17.6
10 » 4-n. H ₂ SO ₄	4 »	15°	20
10 » » »	2 »	100°	95
10 » 10 % HAc	2 »	100°	1
10 » 0.5-n. NaOH	2 »	100°	99
5 » 0.1-n. »	2 »	100°	4

Schon diese leichte von H⁺ und OH⁻ beeinflusste Zersetzlichkeit macht es sehr unwahrscheinlich, daß die Reaktion nach Formel I verläuft, da zu erwarten ist, daß die Phosphon-essigsäure eine ziemlich stabile Verbindung ist. Ein entscheidender Beweis für diese Behauptung war folgender Versuch: Es wurde eine Mischung, die dem Reaktionsergebnis von I entsprechen würde, mit 40 Mol-Proz. reiner Phosphon-essigsäure (siehe unten, Teil II) 60 Mol-Proz. phosphoriger Säure, 50 Mol-Proz. Glykolsäure und entsprechenden Mengen Natriumchlorid und freier Säure, hergestellt. Diese Mischung verändert sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht, ihr Titer gegen Jod bleibt unverändert.

Bei den Versuchen, die unbekannt Phosphorverbindung aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, habe ich die phosphorige Säure meistens zu Phosphorsäure oxydiert und diese mit Magnesiamixtur gefällt. Als vorzügliches Oxydationsmittel fand ich Wasserstoffsperoxyd in essigsaurer Lösung mit etwas Jodkalium versetzt. H₂O₂ allein wirkt nicht oxydierend, wohl aber nach Zusatz von $\frac{1}{300}$ Mol. KJ auf 1 Mol. H₃PO₃. Die H₂O₂-Lösung wird allmählich zugesetzt, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet. Nach Abfiltrieren des Mg(NH₄)PO₄ erhält man eine Lösung, die, mit den üblichen Metallsalzen geprüft, nur mit Eisenchlorid eine Fällung gibt. Dieses Ferrisalz ist eine schmutzgelbe flockige Masse, die durch Dekantieren und Auswaschen chlorfrei wird; es enthält Phosphor und Kohlenstoff. Die quantitative Analyse von Substanz verschiedener Darstellung gab sehr wechselnde Werte für das Verhältnis P:C⁸⁾.

Wenn man das Ferrisalz mit Natronlauge umsetzt, erhält man nach Abfiltrieren oder Zentrifugieren des Eisenhydroxyds eine farblose Lösung, die jedoch weitgehend in phosphorige Säure hydrolysiert ist. So wurde z. B. in einem Versuch sehr sorgfältig und schnell gearbeitet: Das Ferrisalz wurde durch kräftiges Rühren in Wasser suspendiert, dann unter fortwährendem Rühren eine verd. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugetropft. Letzteres war notwendig, um das kolloidal gelöste Eisenhydroxyd zu fällen. Dann wurde sogleich filtriert und auf phosphorige Säure untersucht. Es zeigte sich, daß nicht weniger als 40 % der totalen Phosphormenge aus phosphoriger Säure bestanden.

⁷⁾ enthält. 44.9 % des gesamten Phosphors in 5-wertiger Form und den Rest als H₃PO₃.

⁸⁾ Möglicherweise läßt sich dies durch teilweise Zersetzung in der sauren Lösung erklären; FeCl₃ muß nämlich im Überschuß zugesetzt werden.

Es blieb nichts anderes übrig, als die Zersetzungsprodukte zu fassen. Die C-haltige Komponente erwies sich als Glykolsäure (Analyse des K-, Ca- und Cu-Salzes), die P-haltige als phosphorige Säure (Schmp. 74—76°).

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Umsetzung zwischen den Natriumsalzen der phosphorigen und der Chlor-essigsäure zu einem Monoester der phosphorigen Säure führt, Glykolsäure-phosphit. Weiters ist es wegen des Verhaltens gegen Jod und andere Oxydationsmittel, z. B. Br, Hg Cl₂, wahrscheinlich, daß die phosphorige Säure hierbei in ihrer Aldol-Form auftritt (Reaktionsformel II).

Einige solche Monoalkylester der phosphorigen Säure waren schon vorher bekannt, sind aber auf anderem Wege erhalten worden. Athyl- und isoamylphosphorige Säure hat Wurtz⁹⁾ aus Phosphortrichlorid und dem entsprechenden Alkohol erhalten. Carré¹⁰⁾ gibt an, daß Glycerin und Glykol sich direkt beim Erhitzen auf 125° mit phosphoriger Säure teilweise umsetzen. Er folgte der Reaktion durch Titrieren mit Alkali und fand, daß der Titer, mit Phenolphthalein als Indicator, abnahm. Daraus zieht er den Schluß, daß die Säure in ihrer Aldol-Form mit Glycerin reagiert. Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, ob diese Abnahme der Acidität parallel mit der Abnahme an phosphoriger Säure (wie gewöhnlich durch Titrieren mit Jod bestimmt) verläuft. Ich kann, nach Wiederholung der Versuche Carrés, seine Angaben nicht bestätigen. Carré findet nach 20-stdg. Erhitzen auf 125° eine maximale Umsetzung von 60%. Ich fand unter denselben Bedingungen¹¹⁾ eine kaum merkbare Abnahme der Acidität (höchstens 5%, Umschlag unscharf), gleichzeitig ist die Menge der phosphorigen Säure um ca. 15% vermindert.

Auch das Verhalten der Glykolsäure zu phosphoriger Säure wurde geprüft. Ein Gemisch von Glykolsäure und phosphoriger Säure in molekularen Mengen wurde mehr als 20 Stdn. auf 125° erhitzt, wobei sich durch Titrieren mit Jod kein Anzeichen einer Reaktion bemerken ließ. Zusatz von 10% konz. Schwefelsäure¹²⁾ ändert die Resultate nicht.

In diesem Zusammenhange möchte ich auch einen Versuch über die Einwirkung von Methyljodid auf Natriumphosphit erwähnen. Auger¹³⁾ hat schon früher solche Versuche angestellt, wobei er jedoch Alkali im Überschuß anwandte. Sie ergaben ein negatives Resultat, er konnte keine Veresterung nachweisen. Molare Mengen von Methyljodid und Natriumphosphit werden mit Wasser und Alkohol versetzt, bis man eine homogene, ca. 0.35-molare Lösung erhält. Nach einmonatigem Verweilen im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur waren ca. 9% der phosphorigen Säure in die 5-wertige, durch Jod nicht oxydierbare Form übergeführt. 3—5-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 95—100° erhöht die Umsetzung auf etwa 50%. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien auf dem Wasserbade wird jedoch die phosphorige Säure schnell und quantitativ zurückgebildet. Daraus geht hervor, daß die Reaktion analog mit der vorher erwähnten zwischen Chlor-essigsäure und Natriumphosphit ist: Es entsteht keine Methylphosphinsäure, sondern ein Methylester der phosphorigen Säure, der sehr leicht verseifbar ist.

⁹⁾ A. 58, 72 [1846]. ¹⁰⁾ C. r. 133, 882 [1901].

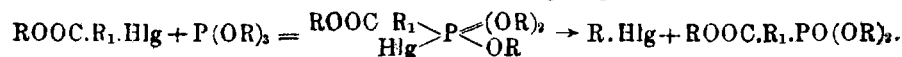
¹¹⁾ Das angewandte Glycerin war durch Vakuum-Destillation gereinigt.

¹²⁾ In diesem Falle wurde nur auf 100° erhitzt. Bei dieser Temperatur findet keine Oxydation der phosphorigen Säure durch die Schwefelsäure statt. Erst über 130° tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Die Angaben in manchen Lehr- und Handbüchern sind in diesem Punkte irreführend.

¹³⁾ C. r. 139, 639 [1904].

II. Phosphon-carbonsäuren¹⁴⁾.

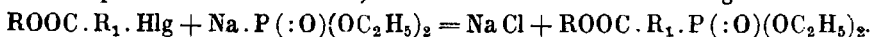
Durch Behandlung gewisser chlor-haltiger Kondensationsprodukte von Phosphortrichlorid und Aceton mit Wasser und Salpetersäure erhielt Michaelis¹⁵⁾ als erste Verbindung von obigem Typus, der im Molekül gleichzeitig je ein Carboxyl- und Phosphon-Radikal enthält, die β -Phosphon- α -methyl-propionsäure. Dann zeigten Arbusow und Dunin¹⁶⁾, daß sich Triäthylphosphit beim Erhitzen mit monohalogen-substituierten Estern der Fettsäuren unter Bildung von Estern der Phosphon-carbonsäuren kondensiert. Auf seine umfassenden Studien über die Eigenschaften der Trialkylphosphite gestützt¹⁷⁾, formuliert Arbusow den Vorgang folgendermaßen:



Er erhielt die Ester nach Vakuum-Destillation als farblose Flüssigkeiten, löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ihre Verseifung hat er nicht untersucht.

Beim Wiederholen dieser Versuche erhielt ich mit Chlorkohlensäureester und Chlor-essigsäureester die zu erwartenden Verbindungen in recht guter Ausbeute. Beim α -Brom-propionsäure-ester war die Ausbeute sehr schlecht, und bei β -Jod-propionsäure-ester erhielt ich in geringer Menge eine Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 142—146°, während Arbusow einen Sdp.₁₂ 167° findet. Die Untersuchung dieser Verbindung wurde wegen Materialmangels unterbrochen.

Die Darstellung des nach dieser Methode erforderlichen Triäthylphosphits¹⁸⁾ ist sehr umständlich, und die Ausbeute sowohl an Triäthylphosphit als an der schließlichen Verbindung läßt oft sehr zu wünschen übrig. Ich ging daher zu einer Methode über, die Michaelis und Becker¹⁹⁾ zur Darstellung von Äthylphosphinsäure-diäthylester angegeben haben: Diäthylphosphit, dem wir nach den Untersuchungen Arbusows die Aldol-Form zuschreiben, reagiert mit Natrium in Äther-Lösung, wobei der Wasserstoff durch Natrium substituiert wird. Durch doppelte Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen entsteht daraus der Phosphon-carbonsäure-ester, in welchem C direkt an P gebunden ist:



Milobedzki²⁰⁾ ist in seiner letzten Arbeit zu dem Schlusse gekommen, daß die Metallverbindungen des Diäthylphosphits 3-wertigen Phosphor enthalten. Dann muß die Reaktion mit z. B. $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in zwei Phasen verlaufen, zuerst Addition, dann Abspaltung von NaCl, also analog

¹⁴⁾ Für das Radikal $-\text{PO}(\text{OH})_2$ habe ich in Analogie mit Arson-, Sulfon-, Nitro- usw. den Namen Phosphon eingeführt. Für dieses Radikal wird auch das Wort »Phosphinsäure« gebraucht, besonders in Zusammensetzungen mit Alkyl. Diese Bezeichnung scheint mir jedoch für viele Verbindungen dieses neuen Typus mit Carboxyl nicht vorteilhaft, vielmehr ziehe ich statt »Essigsäure-phosphinsäure« oder »Methan-carbonsäure-phosphinsäure« Phosphon-essigsäure vor.

¹⁵⁾ B. 18, 906 [1885]. ¹⁶⁾ M. 46, 295 (C. 1914, I 2156). ¹⁷⁾ C. 1906, II 748, 1639.

¹⁸⁾ Es wurde sowohl die von Arbusow als die von Milobedzki und Sachnowski, C. 1918, I 911, angegebene Methode angewandt. Letztere dürfte vorzuziehen sein, hat jedoch den Nachteil, daß man nicht mit größeren Mengen arbeiten kann. Arbusows Methode erfordert große Mengen absol. Alkohol und absol. Äther, die zwar wiedergewonnen werden, aber sehr stark verunreinigt sind.

¹⁹⁾ B. 30, 1006 [1897]. ²⁰⁾ Chemik Polski 15, 89 [1917].

der oben besprochenen Reaktion von Arbusow. Diese aber erfordert Erhitzen auf ca. 140° , jene über Natrium-diäthylphosphit hingegen muß unter Kühlung in Äther-Lösung und unter langsamem Zutropfen des Esters ausgeführt werden. Es ist bei der Auffassung Milobedzkis schwer zu verstehen, daß der Ersatz von Äthyl durch Natrium eine so große Veränderung der Reaktionsbedingungen zur Folge haben sollte²¹).

Es zeigte sich nun, daß die Reaktion mit Chlorkohlensäure- und Chlor-essigsäure-estern normal nach obiger Formel verläuft. Ich erhielt mit diesen in ziemlich guter Ausbeute Flüssigkeiten, die mit den nach Arbussows Methode dargestellten identisch waren.

Bei den Estern der α -Brom-propionsäure und α -Brom-buttersäure verläuft die Reaktion anomal. Es konnten bei der Vakuum-Destillation keine Phosphonderivate isoliert werden. Dagegen bildet sich neben reichlichen Mengen des Ausgangsmaterials eine farblose Flüssigkeit, die ohne bestimmten Siedepunkt bei 75 — 125° unter 9 mm Druck übergeht. Diese Flüssigkeit hat die interessante Eigenschaft, sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung zu oxydieren: Wenn man eine Vakuum-Vorlage an der Luft öffnet, steigt die Temperatur an der Oberfläche nach einigen Minuten über 50° . Die Analyse verschiedener Fraktionen nach Destillation mit Fraktionieraufsatz gab wechselnde Werte, 11 — 13.4% P. Die Natur dieser eigentümlichen Verbindung, die nicht Trialkylphosphin sein kann, ist bis jetzt nicht aufgeklärt.

Charakteristik der Phosphon-carbonsäure-Derivate.

Der Phosphon-essigsäure-triäthylester ist außerordentlich schwer vollständig zu verseifen. Beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Alkalilauge (3 Mol. NaOH auf 1 Mol. Ester) werden nur zwei Äthylgruppen abgespalten, die Abspaltung der dritten erfordert ein wenigstens 2-stdg. Erhitzen auf 140 — 160° im Einschmelzrohr. Die Verbindung gleicht in dieser Hinsicht dem Monoester der Phosphorsäure. Man kann mit guten Gründen annehmen, daß diese Äthoxylgruppe an Phosphor gebunden ist, was übrigens durch eine besondere Untersuchung bestätigt wurde.

Es wurde $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{P}(\text{:O})(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$ dargestellt und in alkalischer Lösung verseift, bis die Alkalität der Lösung nicht mehr abnahm. Analyse des Silberosalzes ergab, daß eine Äthylgruppe im Molekül vorhanden ist. Umlagerung ist ausgeschlossen, ich habe nämlich auch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{P}(\text{:O})(\text{OH})_2$ dargestellt, das andere Löslichkeitsverhältnisse als obiger durch Verseifung erhaltener Monoester zeigte.

Die freie Phosphon-essigsäure stellt farblose, rhombische oder prismatische Krystalle vom Schmp. 142 — 143° (korr.) dar. Sie ist unter gewissen Feuchtigkeitsverhältnissen hygroskopisch, in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Die Säure ist wie die Alkylphosphinsäuren, sehr beständig; gegen alle Reduktionsmittel ist sie vollkommen resistent. Mit Thymolphthalein als Indicator läßt sie sich als 3-basische Säure titrieren. Das Vorhandensein von 3 Hydroxylgruppen ist übrigens durch Analyse von Salzen und anderen Derivaten sichergestellt. Die neutralen, mit Ausnahme der Alkalisalze, sind in Wasser schwer löslich.

Der Phosphon-ameisensäure-triäthylester wird beim Kochen mit Wasser oder Säuren quantitativ in Kohlensäure und phosphorige Säure gespalten. Die entsprechende freie Säure ist also nicht existenzfähig, und

²¹. Siehe auch einige Beobachtungen über Natrium-diäthylphosphit im experimentellen Teil.

wir haben hier ein Beispiel der wohlbekannten Erscheinung, daß die Anhäufung benachbarter negativer Gruppen die Stabilität einer Verbindung herabsetzt.

Bei alkalischer Verseifung mit Natronlauge entsteht hauptsächlich das Trinatriumsalz der Phosphon-ameisensäure, das sich durch großes Krystallisationsvermögen auszeichnet. Daneben tritt Hydrolyse in phosphorige und Kohlensäure auf. Außerdem habe ich eine eigentümliche Umwandlung in eine Verbindung mit 5-wertigem Phosphor beobachtet. Diese geht beim Kochen mit Säuren nicht in phosphorige Säure über und gibt keine Fällung mit Magnesiamixtur. Die Menge variiert bedeutend mit der Laugenmenge und den übrigen Versuchsbedingungen. Trotz zahlreicher Versuche, ihre Natur aufzuklären, kann ich hier nur die Vermutung aussprechen, daß sie der Monoester der Phosphorsäure ist, der durch Oxydation der eben abgespaltenen Phosphon-Radikale in statu nascendi gebildet wird.

Der Triäthylester der α -Phosphon-propionsäure, dargestellt nach Arbusows Methode, wird ebenso beim Verseifen teilweise in phosphorige Säure gespalten. Doch habe ich nach Entfernen der letzteren über das Bleisalz obige Säure in freier Form erhalten können. Sie bildet wie das entsprechende Essigsäure-Derivat eine feste, krystallinische 3-basische Säure.

Natrium-diäthylphosphit reagiert in Äther-Lösung sehr energisch mit Säurechloriden und halogensubstituierten Ketonen. Die Reaktionen geben aber nicht die zu erwartenden Verbindungen mit unveränderter Carbonylgruppe, und zwar reagieren die Säurechloride auf andere Weise als die Halogenketone. Acetylchlorid gibt z. B. in guter Ausbeute eine Flüssigkeit vom Sdp. $181-182^{\circ}$ mit höherem Gehalt an Phosphor als die erwartete Verbindung enthalten würde, 18,9 % P statt 17,2 %; Chlor-aceton dagegen eine Flüssigkeit vom Sdp. $110-111^{\circ}$ mit 15,2 % P statt 16 %.

Die Untersuchung wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt, und ich möchte mir das Studium dieses Gebietes vorbehalten. Noch nicht abgeschlossene Versuche liegen u. a. über das Verhalten von Na- und Ag-Diäthylphosphit gegen Jod und über die Darstellung der dem Glykokoll analogen Phosphorverbindung vor.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Diäthylphosphit.

Versuche, wasserfreies Natriumphosphit mit Diäthylsulfat zu verestern, gaben negatives Resultat, beim Erhitzen trat bei $130-140^{\circ}$ heftige Reaktion unter starker Gasentwicklung und Schäumen ein. Wahrscheinlich wird hierbei das Natriumphosphit vom Sulfat oxydiert.

Die beste Darstellungsmethode ist die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf absol. Alkohol. Diese ist schon früher von mehreren Forschern²²⁾, aber nur in allgemeinen Zügen und nicht einwandfrei erwähnt worden, weshalb hier mein endgültiger Arbeitsgang angeführt wird.

In einem Claisen-Kolben von 500 ccm Inhalt werden etwa 250 g absol. Alkohol eingewogen. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung und Rühren läßt man aus einem Tropftrichter, der in den seitlichen Tubus eingesetzt ist, die berechnete Menge Phosphortrichlorid (1 Mol. PCl_3 auf 3 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) langsam zutropfen. Während dieser Operation, die mindestens 4 Stdn. in Anspruch nimmt, leitet man durch das Seitenrohr einen Kohlensäure-Strom ein. Die Kohlensäure und

²²⁾ Railton, A. 92, 348 [1854], Wichelhaus, A. Suppl. 6, 263 [1868] (Geuther. A. 224, 274 [1884]), Sachs und Levitsky, C. 1903, II 22, Arbusow, C. 1906, II 1648.

die gebildete Salzsäure entweichen durch das Führungsrohr des Rührers. Dann verbindet man den Kolben mit einer Wasserstrahlpumpe, wobei reichliche Mengen von Salzsäure entweichen. Nach etwa 2 Stdn. wird in Kohlensäure-Atmosphäre unter vermindertem Druck destilliert. Die Ausbeute an reinem chlorfreien Produkt nach 2 Vakuum-Destillationen beträgt 60–70% der Theorie. Korr. Sdp.₁₀ 71–71.5°. Der reine Ester ist im Gegensatz zu älteren Angaben geruchlos.

Natrium-diäthylphosphit.

Diäthylphosphit wird in absol. Äther gelöst, und in die Lösung werden allmählich dünne Scheiben metallisches Natrium eingetragen. Neben Wasserstoff entweichen, besonders wenn die Reaktion heftiger verläuft, übelriechende giftige Phosphine, die Schwefelsäure zu Schwefel reduzieren. Das Zurückdrängen dieser Nebenreaktion ist mir nicht gelungen, und es ist oft von unkontrollierbaren Umständen abhängig, ob die Natriumverbindung aus der Lösung krystallisiert.

Einmal krystallisierte die Verbindung sehr schön in Nadeln. Diese wurden abfiltriert, schnell mit absol. Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kautschuk aufbewahrt.

0.0840 g Sbst. verbr. 29.52 ccm 0.5024-n. Na OH.

$C_4H_{10}O_3NaP$ (160). Ber. P 19.4. Gef. P 19.5²³).

Eigentümlich ist das Verhalten gegen Wasser und Jod. Die Verbindung ist an der Luft zerfließlich, in Wasser ist sie sehr leicht löslich. Die Lösung reagiert alkalisch gegen Methylrot und behält diese alkalische Reaktion auch bei längerem Kochen. Jod in Äther-Lösung wird momentan entfärbt, dagegen verbraucht die Substanz beim Titrieren in wäßriger Lösung nach der oben erwähnten Methode kaum merkbare Jodmengen.

0.1261 g verbrauchten, sogleich mit Jod titriert, 0.29 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, entsprechend 0.4% 3-wertigem Phosphor. In einem zweiten Versuch mit nicht ganz reiner Substanz (18.9% P) wurde die Wasserlösung längere Zeit auf 100° erhitzt und dann mit Jod titriert, wobei 1.5% 3-wertiger Phosphor gefunden wurden.

Phosphon-essigsäure-triäthylester.

Von den oben erwähnten zwei Darstellungsmethoden möge hier die zweite etwas näher erläutert werden.

Ein 3-fach tubulierter, mit etwa 200 ccm absol. Äther beschickter Kolben, wird mit Kohlensäure gefüllt, worauf aus einem Tropftrichter Diäthylphosphit, mit dem gleichen Volumen absol. Äther gemischt, zugetropft wird. Gleichzeitig wirft man nach und nach ein paar Scheiben Natrium in den Kolben. Man geht von molaren Mengen der beiden Stoffe aus und bearbeitet auf einmal höchstens 1 Mol. Zur vollständigen Lösung des Natriums ist es oft nötig, auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler zu erwärmen. Nach dem Erkalten wird die berechnete Menge Chlor-essigsäure-äthylester, mit Äther verdünnt, in die Reaktionsmischung unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren²⁴) zugetropft und dann zur vollständigen Umsetzung auf dem Wasserbade etwa 1 Stde. gekocht. Die milchige Suspension wird darauf zentrifugiert, wobei sich Natriumchlorid absetzt. Aus der klaren farblosen Lösung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die bei 135–145° unter 8–10 mm Druck übergehende Flüssigkeit (Ausbeute ca. 50% der Theorie) wird

²³) Bei Analyse auf Phosphor habe ich die von Neumann, H. 37, 115 [1903], 48, 32 [1909], angegebene Methode angewandt: Oxydation der Substanz mit Salpetersäure-Schwefelsäure, Fällern der Phosphorsäure als Molybdat und Titrieren mit 0.5-n. Na OH. Mit den Modifikationen von Gregersen, H. 53, 455 [1907], und Iversen, Bio. Z. 104, 15 [1920], liefert nach meinen Erfahrungen diese Methode vorzügliche Resultate. Es wurde der empirische Faktor 0.5526 von Iversen benutzt.

²⁴) Rührvorrichtung mit Hg-Dichtung im mittleren Tubus des Kolbens.

durch eine zweite Destillation analysenrein erhalten. Korr. Sdp.₉₋₁₀ 140—141° (Arbusow gibt 149—150° bei 12 mm Druck an).

0.1815 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.1251 g H₂O.

C₈H₁₇O₅P (224). Ber. C 42.8, H 7.6, Gef. C 42.9, H 7.7.

P-Diäthylester des Phosphon-acetamids,
H₂N.CO.CH₂.PO(OC₂H₅)₂.

4 g des vorigen Esters werden mit 16 ccm konz. Ammoniak (entsprechend 12 Mol. NH₃ auf 1 Mol. Ester) versetzt. Nach 10-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einem weißen Krystallkuchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in heißem Äther und Benzol. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisiert und bildet dann lange, weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 78—80° (korr.).

0.1049 g Sbst. verbr. 30.49 ccm 0.5024-*n*. Na OH. — 0.1050 g Sbst. verbr. nach Kjeldahl 4.67 ccm 0.1133-*N*. Ba(OH)₂.

C₆H₁₄O₄NP (195). Ber. P 15.9, N 7.2, Gef. P 16.1, N 7.1.

P-Monoäthylester der Phosphon-essigsäure,
HOOC.CH₂.PO(OH)OC₂H₅.

1. Darstellung aus C₂H₅OOC.CH₂.PO(OC₂H₅)₂: Wenn man die Verseifung des Triesters durch Titrieren verfolgt, zeigt es sich, daß sowohl beim Kochen mit Natronlauge als mit verd. Salzsäure obiger 2-säuriger Ester entsteht. Die freie Säure bildet eine sirupöse Flüssigkeit und wurde daher in das Na- und Ag-Salz übergeführt.

NaOOC.CH₂.PO(OC₂H₅)ONa wird als leichte, glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen erhalten, wenn man nach Verseifung mit Natronlauge die Lösung konzentriert (I), kann aber auch durch Fällen mit Alkohol erhalten werden (II). Nach beiden Methoden ist es mit wenig Natriumcarbonat verunreinigt. Das Salz ist in kaltem Wasser etwas leichter löslich als in warmen.

0.3853 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.0973 g Sbst. verbr. 20.50 ccm 0.5024-*n*. Na OH.

C₄H₇O₅Na₂P (212.1). Ber. C 22.6, H 3.3, P 14.6, Gef. C 21.5, H 3.1, P 14.4.

AgOOC.CH₂.PO(OC₂H₅)OAg. Die Wasserlösung des Natriumsalzes gibt nur mit Silbernitrat Fällung, die übrigen Salze dieser Säure sind also in Wasser leicht löslich. Das Ag-Salz kann aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden und bildet dann farblose, wohl ausgebildete Nadeln.

0.1889 g Sbst.: 0.1415 g AgCl. — 0.1910 g Sbst.: 0.1431 g AgCl. — 0.2021 g Sbst. verbr. 29.68 ccm 0.5024-*n*. Na OH²⁵⁾.

C₄H₇O₅Ag₂P (381.9). Ber. Ag 56.5, P 8.1, Gef. Ag 56.4, 56.4, P 8.1.

2. Darstellung aus CH₃OOC.CH₂.PO(OC₂H₅)₂: Dieser Ester wurde auf analoge Weise wie das Triäthylderivat aus Methyl-chloracetat und Natrium-diäthylphosphit gewonnen. Farb- und geruchlose, in Wasser und organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit vom Sdp.₉ 131.5—132° (korr.).

0.1074 g Sbst. verbr. 28.56 ccm 0.5024-*n*. Na OH.

C₇H₁₅O₅P (210.2). Ber. P 14.8, Gef. P 14.8.

Dieser Ester wurde mit Natronlauge verseift und die erhaltene Lösung bis nahe zur Trockne eingedampft. Aus einer Lösung des abgeschiedenen Na-Salzes wurde das Ag-Salz gefällt und durch Umkrystallisieren gereinigt; es ist mit dem unter 1. beschriebenen identisch.

²⁵⁾ Um gute P-Werte zu erhalten, ist es notwendig, zuerst Ag als AgCl zu fällen.

0.1912 g Sbst.: 0.1436 g AgCl. — 0.1378 g Sbst. verbr. 20,20 ccm 0.5024-*n*. NaOH
 $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}_3 \text{Ag}_2$. Ber. Ag 58.7, P 8.4.
 $\text{AgOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \text{OAg}$. Ber. Ag 56.5, P 8.1. Gef. Ag 56.5, P 8.1.

C-Monoäthylester der Phosphon-essigsäure,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$.

Es wurde nach E. Fischers Veresterungsmethode gearbeitet: 3 g Phosphon-essigsäure kocht man 4 Stdn. mit 15 g 5-proz. Salzsäure in absol. alkohol. Lösung. Dann wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mehrere Tage im Vakuum-Exsiccator über Kali und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Er bildet eine schwach rosagefärbte, viscose Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol.

0.0885 g Sbst. verbr. 29.11 ccm 0.5005-*n*. NaOH. — 0.7005 g Sbst. verbr. beim Titrieren mit Phenolphthalein als Indicator 16.50 ccm 0.5005-*n*. NaOH.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{P}$ (168.1). Ber. P 18.5. Gef. P 18.2.
 Äquiv.-Gew. Ber. 84. Gef. 84.8.

Die neutrale Natriumsalzlösung der Säure gibt mit: Zn-, Mn-, Pb- und Ag-Salzen weiße Fällungen, die beim Kochen oder Stehen (Ag) krystallinisch werden. Mit Kupfersulfat entsteht eine blaue, voluminöse Fällung.

Das Ag-Salz ist, allerdings unter teilweiser Zersetzung, in kochendem Wasser löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in weißen Nadeln.

0.0749 g Sbst.: 0.0559 g AgCl. — $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{PAg}_2$ (381.9). Ber. Ag 56.5. Gef. Ag 56.2.

Phosphon-essigsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$.

Der Triäthylester dieser Säure wird zuerst mit schwacher (1-proz.) Salzsäure auf dem Wasserbade mindestens 5 Stdn. erhitzt, dann im Einschmelzrohr 2 Stdn. bei 140—160°. Die so erhaltene Lösung reduziert Quecksilberchlorid nicht, es hat also keine Spaltung in phosphorige Säure stattgefunden. Nach Eindampfen bis zur Trockne auf dem Wasserbade erstarrt die Säure beim Erkalten zu einem festen, krystallinischen Kuchen, ein Vorgang, der mit kräftiger Wärmeentwicklung verbunden ist. Die Säure wurde gewöhnlich durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Sie kann auch²⁶⁾ aus Wasser durch Abdunsten im Exsiccator oder an der Luft krystallisieren, dann tritt sie in schönen, glasklaren Prismen oder Rhomben vom Schmp. 142—143° (korr.) auf. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Unter gewissen Feuchtigkeitsverhältnissen, besonders im Sommer, ist die Säure hygroskopisch, sie zerfließt dann nach etwa einem Tag zu einer klaren Lösung. Die große Stabilität der Säure ist schon oben besprochen worden. Beim Erhitzen im Vakuum wird sie, ohne destillierbare Produkte zu geben, bei ca. 280° unter Gasentwicklung zersetzt.

Über die Dissoziation der Säure sei hier nur Folgendes erwähnt: Das Dinatriumsalz reagiert gegen Lackmus sauer; mit Thymolphthalein, nicht aber Phenolphthalein, als Indicator läßt sie sich als 3-basische Säure titrieren:

0.6036 g Sbst. verbr. 25.35 ccm 0.5106-*n*. NaOH. — Äquiv.-Gew. Ber. 46.7. Gef. 46.8.

0.2670 g Sbst.²⁷⁾: 0.1662 g CO_2 , 0.0829 g H_2O . — 0.3971 g Sbst.: 0.2528 g CO_2 , 0.1257 g H_2O . — 0.0978 g Sbst.²⁷⁾ verbr. 21.85 ccm 0.5023-*n*. NaOH. — 0.0966 g Sbst. verbr. 38.05 ccm 0.5106-*n*. NaOH.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{P}$ (140.1). Ber. C 17.1, H 3.6, P 22.2. Gef. C 17.0, 17.4, H 3.5, 3.5, P 21.9, 22.2.

²⁶⁾ nur wenn die Säure rein ist.

²⁷⁾ nicht umkrystallisiert, direkt durch Eindunsten der Lösung nach der Verseifung erhalten.

Phosphon-acetyltrichlorid, $\text{ClOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{POCl}_2$.

Nur die Behandlung der freien Säure mit Phosphorpentachlorid führte zum Ziele: 11 g Phosphon-essigsäure werden in einem Claisen-Kolben nach und nach mit 50 g Phosphorpentachlorid (entsprechend 3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Säure) versetzt. Die Reaktion beginnt bei gelindem Erhitzen unter Gasentwicklung, gegen Ende erhitzt man etwas höher, bis alles zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst ist. Dann wird das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert und der nunmehr braungefärbte Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält ca. 9 g Flüssigkeit vom Sdp.₃ 102—103°, was einer Ausbeute von ca. 50% entspricht. Im Destillationskolben erhält man große Mengen harziger Produkte als Rückstand.

Bei einer zweiten Destillation nahm ich zur Analyse eine Zwischenfraktion auf, die aber nicht vollkommen rein war. Destillation im Hochvakuum, Sdp. 79—80° bei 1—2 mm Druck, verbesserte die Analysenwerte nicht.

Das Chlorid bildet frisch destilliert eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren schnell gelb bis braun färbt. Sie hat einen schwachen, an Phosphorpentachlorid erinnernden Geruch, ist schwerer als Wasser und wird von diesem langsam zersetzt.

0.1531 g Sbst.: 0.3278 g AgCl. — 0.1173 g Sbst. verbr. 31.36 ccm 0.5024-n. NaOH.
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{P} \cdot \text{Cl}_3$ (195.4). Ber. Cl 54.4, P 15.9. Gef. Cl 53.1, P 14.8.

Trianilid der Phosphon-essigsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Eine Lösung von 1.9 g obigen Chlorids in absol. Äther wird in eine Äther-Lösung von 7 g Anilin langsam eingetropft, wobei sich unter Wärmeentwicklung ein fester Stoff ausscheidet. Bei Zusatz von Wasser erhält man eine halb feste Masse, die abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wird. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Verbindung lange, farblose Nadeln vom Schmp. 187—188° (korr. 191.5—192.5°). Sie ist in warmem Alkohol, Äther und Benzol löslich, in Wasser unlöslich.

0.1699 g Sbst. verbr. 25.90 ccm 0.5005-n. NaOH. — 0.1940 g Sbst. verbr. nach Kjeldahl 13.64 ccm 0.1133-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_3\text{P}$ (365.2). Ber. P 8.5, N 11.5. Gef. P 8.4, N 11.2.

Das Tri-*p*-toluidid der Phosphon-essigsäure wird analog dem Anilid aus *p*-Toluidin und Chlorid dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es schöne farblose Nadeln vom Schmp. 185—187° (korr. 190—192°).

0.1515 g Sbst. verbr. 20.97 ccm 0.5005-n. NaOH. — 0.1674 g Sbst.: 15.05 ccm N (21°, 762 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3\text{P}$ (407.3). Ber. P 7.6, N 10.3. Gef. P 7.6, N 10.2.

Durch Behandeln von Trichlorid in Äther-Lösung mit Ammoniak, Hydrazinhydrat oder Äthylanilin konnte ich keine krystallisierbaren Produkte erhalten.

C-Hydrazid der Phosphon-essigsäure.

Wenn man den Triäthylester der Phosphon-essigsäure mit Hydrazinhydrat kocht, wird nur die Carbäthoxylgruppe in Hydrazid übergeführt, die Äthoxylgruppen beim Phosphor werden dagegen verseift (sie addieren dann wenigstens teilweise unter Salzbildung Hydrazin). In dieser Hinsicht erinnert das Phosphon-Radikal an die Sulfonsäuren, deren Ester schon in der Kälte von Hydrazinhydrat verseift werden²⁸⁾.

²⁸⁾ Curtius und Lorenzen, J. pr. [2] 58, 160 [1898].

Phosphon-essigsäure-triäthylester wird mit Überschuß an Hydrazinhydrat mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Entfernen des Hydrazinhydrats im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt der Rückstand zu einem strahligh krystallinischen Kuchen. Ist an der Luft etwas hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Ather und Benzol unlöslich. Die Wasserlösung wirkt kräftig reduzierend und gibt mit konz. Salzsäure eine weiße Fällung, die sich beim Kochen löst und beim Erkalten wieder sehr schön in Würfeln krystallisiert. Die Analyse dieses Chlorids verschiedener Herkunft gab jedoch sehr wechselnden Chlorgehalt. Ebenso gab die Analyse der Rohprodukte keinen Einblick in die Zusammensetzung (Verhältnis P:N=1:4.3).

Wenn man obiges krystallinische Produkt, in Wasser gelöst, mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd behandelt, scheiden sich gelbe Stoffe aus, die jedoch keinen Phosphor enthalten und die entsprechenden Azinderivate sind. (Sie geben keine Schmelzpunkts-erniedrigung mit den nach Curtius und Jay²⁹⁾ dargestellten Benzalazin und *o*-Oxybenzalazin.

Dagegen erhält man das Aceton-Derivat, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}.\text{NH}.\text{OC}.\text{CH}_3$. $\text{PO}(\text{OH})_2$, folgendermaßen:

Obiges Hydrazid wird mit überschüssigem Aceton am Rückflußkühler gekocht und das Aceton dann durch Eindampfen entfernt. Der Rückstand ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich und kann durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol aus Wasser gereinigt werden. Bildet weiße Nadeln, die bei 185—186° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Wasserlösung reagiert sauer und kann mit Methylrot als 1-basische Säure titriert werden. Die gegen Phenolphthalein schwach basische Alkalisalzlösung gibt nur mit Silbernitrat Fällung. Diese ist anfänglich weiß, färbt sich aber bald infolge Reduktion schwarz.

0.1135 g Sbst. verbr. 31.50 ccm 0.5234-*n*. Na OH — 0.1936 g Sbst.: 26.0 ccm N (18°, 733 mm). — 0.2309 g Sbst. verbr. beim Titrieren mit Methylrot als Indicator 11.45 ccm 0.1030-*n* Na OH.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$ (194.2). Ber. P 16.0, N 14.4. Gef. P 16.0, N 14.8.
Äquiv.-Gew. Ber. 194.2. Gef. 195.7.

Salze der Phosphon-essigsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Monohydronatriumsalz, das Monohydroammoniumsalz und das Dihydrokalinmsalz wurden bei freiwilligem Verdunsten aus konz. Lösungen als wohlausgebildete Krystalle erhalten.

Das neutrale Calciumsalz entsteht als flockige Fällung, wenn man das Dinatriumsalz mit einem Überschuß von Calciumchlorid versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Fällung nach etwa 15 Min. krystallinisch, im Mikroskop ziemlich gut ausgebildete Rhomben oder Würfel. Zur Analyse wurde die Substanz bei 160° getrocknet.

0.1169 g Sbst. verbr. 31.59 ccm 0.5106-*n*. Na OH. — 0.2212 g Sbst.: 0.2156 g CaSO_4 .
 $\text{Ca}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P})_2 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 15.1, Ca 29.2. Gef. P 15.3, Ca 28.7.

Das entsprechende neutrale Bariumsalz ist in Darstellung und Eigenschaften dem Calciumsalz analog.

0.1865 g Sbst. bei 160° getrocknet: 28.18 ccm 0.5106-*n*. Na OH. — 0.2263 g Sbst.: 0.2233 g BaSO_4 .

$\text{Ba}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P})_2 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 8.8, Ba 58.5. Gef. P 8.7, Ba 58.1.

Versuche, saure Bariumsalze darzustellen, gaben Produkte, die kein einfaches Verhältnis P:Ba zeigten.

²⁹⁾ J. pr. [2] 39, 44 [1879].

Monohydrokupfersalz: 1 g der Säure wird in wäßriger Lösung mit 1 g Kupferoxyd (Pulver, Kahlbäums »Zur Elementaranalyse«) gekocht, wobei ein Teil des Oxyds in Lösung geht. Aus dieser Lösung krystallisierten nach einem Tage blaue Krystalle, die lufttrocken analysiert wurden.

0.5562 g Sbst.: 0.1838 g Cu_2S , verbr. 120.65 ccm 0.5234-n. NaOH.

$\text{Cu C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 13.1, Cu 26.8. Gef. P 12.5, Cu 26.4.

Neutrales Kupfersalz: Kupfersulfat gibt mit einer Wasserlösung von Dinatriumsalz keine Fällung, wohl aber eine flockige blaue mit dem Trinatriumsalz (erhalten durch Neutralisation von 1 Mol. Säure mit 3 Mol. NaOH). Diese Fällung wird in Essigsäure gelöst. Erwärmt man die erhaltene Lösung, so scheiden sich blaue Krystalle (im Mikroskop kleine Würfel) aus, die lufttrocken analysiert wurden.

0.1623 g Sbst. verbr. 27.96 ccm 0.5200-n. NaOH. — 0.6631 g Sbst.: 0.2078 g Cu.

$\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 10.2, Cu 31.3. Gef. P 9.9, Cu 31.3.

Das tertiäre Mangansalz ist für diese Säure sehr charakteristisch. Mangansulfat, im Überschuß zu dem Dinatriumsalz gesetzt, gibt bei Zimmertemperatur keine Fällung. Schon bei gelindem Erhitzen entsteht aber sogleich eine zuerst flockige Fällung, die bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade glänzend-krystallinisch wird. Im Mikroskop schön ausgebildete Rhomben, schwer löslich in Wasser. Kann nicht ohne Zersetzung wasserfrei erhalten werden. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.1747 g Sbst. verbr. 34.84 ccm 0.5106-n. NaOH. — 0.3019 g Sbst.: 0.2343 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Mn}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 11.5, Mn 30.1. Gef. P 11.3, Mn 30.0.

Das Zinksalz wird genau analog dem vorigen gewonnen. Mikroskopische, zu größeren Aggregaten vereinigte Würfel.

0.1790 g Sbst. (bei 160° getrocknet) verbr. 39.35 ccm 0.5234-n. NaOH. — 0.2029 g Sbst. (ebenso): 0.1874 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Zn}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P})_2 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 12.7, Zn 40.2. Gef. P 12.7, Zn 39.6.

Bei Darstellung des neutralen Bleisalzes wurde dem von Adlers und Stähler³⁰⁾ für Bleiphosphat angegebenen Verfahren gefolgt. Eine kochende Lösung von Bleiacetat wird im Überschuß zu einer ebenfalls kochenden Lösung des Dinatriumsalzes der Phosphon-essigsäure gegossen. Die gebildete amorphe Fällung wird ausgewaschen und bei 160° getrocknet. Ist in 10-proz. Essigsäure unlöslich.

0.1726 g Sbst.: 0.1748 g Pb SO_4 , verbr. 21.13 ccm 0.5005-n. NaOH.

$\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P})$ (895.4). Ber. P 6.9, Pb 69.4. Gef. P 6.8, Pb 69.1.

Das tertiäre Silbersalz scheidet sich als weiße, krystallinische Fällung beim Versetzen von Dinatriumsalz mit Silbernitrat aus. Die Fällung wird dekantiert, filtriert und im Dunkeln getrocknet.

0.2163 g Sbst. verbr. 26.37 ccm 0.5005-n. NaOH. — 0.2229 g Sbst.: 0.2072 g AgCl.

$\text{Ag}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P}$ (460.7). Ber. P 6.7, Ag 70.3. Gef. P 6.8, Ag 70.0.

Das sekundäre Silbersalz krystallisiert beim Einengen von Lösungen, erhalten sowohl durch Versetzen von Mono- oder Dinatriumsalz mit Silbernitrat als auch durch Neutralisieren der freien Säure mit Silberoxyd (2 Mol. Säure auf 1 Mol. Ag_2O). Schön ausgebildete, rhombische Tafeln, in Wasser leicht löslich.

0.1977 g Sbst. verbr. 28.87 ccm 0.5106-n. NaOH und gaben 0.1598 g AgCl.

$\text{Ag}_2\text{II C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{P}$ (353.8) Ber. P 8.8, Ag 61.0. Gef. P 8.2, Ag 60.8.

Phosphon-ameisensäure-triäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Diese Verbindung wurde durch Umsetzen von Chlorkohlensäureester sowohl mit Triäthylphosphit als mit Natrium-diäthylphosphit dargestellt, in letzterem Falle nach der bei dem Essigsäure-Derivat angegebenen Methode. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50—60%, der Theorie, auf das Diäthylphosphit bezogen. Geruchlose und farblose Flüssigkeit vom Sdp. 122.5—123° (korr.). (Arbusow gibt 138.2° bei 12.5 mm Druck an.)

³⁰⁾ B. 42, 2261 [1909].

0.1237 g Sbst. verbr. 31.83 ccm 0.5200-*n*. NaOH.

$C_7H_{15}O_5P$ (210.2). Ber. P 14.8. Gef. P 14.8.

P-Diäthylester des Phosphon-formamids,
 $H_2N.CO.PO(OC_2H_5)_2$.

Man löst 4 g des vorigen Esters in ca. 150 ccm absol. Alkohol, der vorher mit getrocknetem Ammoniak gesättigt ist. Die Lösung wird 2 Wochen bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Dann wird auf dem Wasserbade eingeeengt und der beim Erkalten krystallinisch werdende Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Bildet dann zentimeterlange, glänzend weiße Nadeln vom Schmp. 134—135° (korr.) (merkwürdigerweise beträchtlich höher als sein nächstes Homologe, das Acetamid-Derivat). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in warmen Benzol und Äther.

0.1060 g Sbst. verbr. 32.54 ccm 0.5004-*n*. NaOH. — 0.2168 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 762 mm).

$C_5H_{12}O_4NP$ (181.2). Ber. P 17.1, N 7.7. Gef. P 17.0, N 7.4.

Hydrolyse des Phosphon-ameisensäure-triäthylesters: In der untenstehenden Tabelle sind die Resultate einer Reihe quantitativer Versuche über die Zersetzung des Esters unter verschiedenen Bedingungen wiedergegeben. Nr. 1 bezieht sich auf die Verseifung mit reinem Wasser, Nr. 2 mit Säure, die übrigen mit Alkali, wobei die Ziffern in der dritten Kolonne angeben, wieviel Mol. NaOH auf 1 Mol. Ester angewendet wurden. In allen Versuchen ist die Verseifung durch 3—4-stdg. Kochen am Rückflußkühler durchgeführt. Nr. 3 und 4 sind unmittelbar nach dem Kochen mit Alkali auf phosphorige Säure analysiert (wie gewöhnlich Jodtitration), 5—8 sind nach dem Kochen mit Alkali angesäuert und erst nach weiteren mehrstündigen Kochen auf phosphorige Säure analysiert. Die Kohlensäure wurde in der Hauptsache nach Fresenius-Classen³¹⁾ bestimmt.

Nr.	Mol.-Konz. des Esters	Verseifungsmittel	Mol.-Proz. H_2PO_3	Mol.-Proz. CO_2
1	0.4	Wasser	98.5	99
2	0.2	0.3 % H_2SO_4	99.0	99.3
3	0.5	3 Mol. NaOH	38	—
4	0.4—1	4 » »	14—28	—
5	0.4	4 » »	89.5	98.3
6	0.24—0.3	4 » »	64—94 ³²⁾	98.5—99.9
7	0.2—0.4	5 » »	92—96 ³²⁾	—
8	0.3	6 » »	75.8	99.4

Bei der alkalischen Verseifung wird die Carboxylgruppe vollständig als Carbonat abgespalten, man erhält aber entgegen der Erwartung keine äquivalente Menge phosphoriger Säure; ein Teil der letzteren ist in 5-wertige Form übergegangen, ihre Menge ist aber, wie die Tabelle zeigt, sehr schwankend. Versuche, diese unbekannt Verbindung, nach Entfernen der phosphorigen Säure, mit Metallsalzen zu fällen, waren negativ. Aus einigen besonderen Versuchen ergab es sich, daß das tertiäre Natriumsalz der Phosphon-ameisensäure beim Kochen mit Alkalien nicht in diese 5-wertige Form übergeführt wird.

Phosphon-ameisensaures Natrium, $NaOOC.PO(ONa)_2$.

Bei der Verseifung krystallisiert aus der Lösung, wenn sie etwa 0.5-molar und darüber ist, beim Erkalten obige Verbindung sehr schön in farblosen Rhomben oder Prismen. Zur Analyse wird es einmal aus Wasser

³¹⁾ Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Bd., S. 326 (7. Aufl.).

³²⁾ während des Kochens Wasserstoff eingeleitet.

umkrystallisiert. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, verwittern aber sehr schnell an der Luft, so daß die Bestimmung des Krystallwassergehaltes schwankende Werte ergibt (55—45% H_2O). Das Salz verliert beim Erhitzen auf 110° sein gesamtes Wasser. In saurer Lösung wird das Salz in Kohlensäure und phosphorige Säure zerlegt, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell und quantitativ beim Kochen. In alkalischer Lösung ist es ziemlich beständig, so z. B. werden bei 2-stdg. Erhitzen mit 5-n. NaOH auf dem Wasserbade nur 10% in phosphorige Säure übergeführt. Es reagiert gegen Thymolphthalein neutral, gegen Phenolphthalein alkalisch.

0.4994 g Sbst.: 0.1144 g CO_2 , 0.0015 g H_2O . — 0.2830 g Sbst.: 0.2610 g NaCl. — 0.1095 g Sbst. verbr. 30.85 ccm 0.5201-n. NaOH.

CO_5Na_3P (192). Ber. C 6.2, H 0.0, Na 35.9, P 16.2. Gef. C 6.2, H 0.03, Na 36.3, P 16.2.

Zink-Phosphonformiat: Wenn man das Natriumsalz mit Zinksulfat versetzt, entsteht keine Fällung. Nach etwa einem Tage krystallisiert aber das Zinksalz in warzenförmigen Aggregaten von mikroskopischen Nadeln. Einmal ausgeschieden, ist es in Wasser schwer löslich. Wird lufttrocken analysiert.

0.1411 g Sbst. verbr. 23.28 ccm 0.5200-n. NaOH. — 0.3391 g Sbst.: 0.2338 g $Zn_2P_2O_7$.
 $Zn_3(CO_5P)_2 + 12H_2O$. Ber. P 9.4, Zn 29.8. Gef. P 9.5, Zn 29.6.

Mangan-Phosphonformiat: Das Trinatriumsalz gibt mit Mangansulfat eine flockige Fällung, die jedoch bei Zusatz einiger Tropfen 10-proz. Essigsäure in Lösung geht. Aus der Lösung krystallisieren nach einigen Tagen schwach rosa gefärbte kleine Würfel, die zu sternförmigen Bildungen vereinigt sind.

0.1287 g Sbst. verbr. 22.41 ccm 0.5200-n. NaOH. — 0.3140 g Sbst.: 0.2115 g $Mn_2P_2O_7$.
 $Mn_3(CO_5P)_2 + 12H_2O$. Ber. P 9.9, Mn 26.3. Gef. P 10.0, Mn 26.1.

Kupfer-Phosphonformiat wurde analog dem vorigen Salze dargestellt. Krystallisiert in gut ausgebildeten Würfeln.

0.1721 g Sbst. verbr., 32.00 ccm 0.5200-n. NaOH. — 0.5944 g Sbst.: 0.1919 g Cu.
 $Cu_3(CO_5P)_2 + 8H_2O$. Ber. P 10.7, Cu 32.8. Gef. P 10.7, Cu 32.3.

Blei-Phosphonformiat wurde aus Trinatriumsalz und Bleiacetat (in kochendem Wasser gelöst) als krystallinische Fällung erhalten. Unlöslich in 10-proz. Essigsäure.

0.2230 g Sbst. (bei 170° getrocknet) verbr. 27.64 ccm 0.5200-n. NaOH und gaben 0.2345 g $PbSO_4$.

$Pb_3(CO_5P)_2$. Ber. P 7.2, Pb 71.6. Gef. P 7.1, Pb 71.8.

Silber-Phosphonformiat, dargestellt durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, bildet weiße, mikroskopische Nadeln.

0.2317 g Sbst. verbr. 28.34 ccm 0.5200-n. NaOH. — 0.2334 g Sbst.: 0.2247 g AgCl.
 Ag_3CO_5P . Ber. P 7.0, Ag 72.5. Gef. P 7.0, Ag 72.5.

α -Phosphon-propionsäure, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot PO(OH)_2$.

Der Triäthylester dieser Säure wurde nach Arbusow aus α -Brom-propionsäure-äthylester und Triäthylphosphit dargestellt. Sdp._{10.5} 130.5 — 132.5° , Ausbeute sehr schlecht. Zersetzt sich beim Aufbewahren, besonders die unreinen Fraktionen, unter Braunfärbung.

Bei der Verseifung dieses Esters mit Wasser tritt teilweise Zersetzung zu phosphoriger Säure ein. So z. B. waren nach 2-stdg. Erhitzen auf 100° 34% des Esters in phosphorige Säure umgewandelt. Die Menge der letzteren nimmt beim Erhitzen auf 140 — 160° ab, wahrscheinlich infolge Oxydation zu Phosphorsäure.

Größere Mengen des Esters, auch unreine Fraktionen, werden mit Wasser bei 140 — 150° erhitzt, die gebildete phosphorige Säure mit Wasserstoffsperoxyd und Jodkalium oxydiert (siehe oben) und die Phosphorsäure dann mit Magnesiummischung ausgefällt. Das Filtrat gab kräftige Fällung nur

mit Bleiacetat. Das Bleisalz wird abfiltriert, ausgewaschen und bei 150° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2375 g Sbst. verbr. 26.50 ccm 0.5100-n. NaOH. — 0.2995 g Sbst.: 0.2866 g PbSO₄.
 $Pb_3(C_3H_4O_5P)_2 + 1.5 H_2O$. Ber. P 6.5, Pb 65.4. Gef. P 6.3, Pb 65.4.

Dieses Bleisalz wird in Wasser aufgeschlämmt, die Säure mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand krystallisiert nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure zu einer klebrigen, sehr hygroskopischen Masse. Diese wird auf einen Tonteller gepreßt, dann mit Äther digeriert und schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Schmilzt sehr unscharf bei 75—95°. Gibt keine Fällung mit Quecksilberchlorid.

0.1109 g Sbst. verbr. 38.58 ccm 0.5106-n. NaOH.

$C_3H_7O_5P$ (154.1). Ber. P 20.1. Gef. P 19.6.

Das tertiäre Silbersalz erhält man, wenn man die neutrale Alkalilösung der Säure mit Silbernitrat fällt, als weiße, krystallinische Fällung.

0.2173-g. Sbst.: verbr. 25.11 ccm 0.5106-n. NaOH. — 0.3003 g Sbst.: 0.2702 g AgCl.

$Ag_3C_3H_4O_5P$ (474.7). Ber. P 6.5, Ag 68.2. Gef. P 6.5, Ag 67.7.

Auch das analoge Mangansalz, durch Fällung mit MnSO₄ erhalten, wurde analysiert. Der Prozentgehalt stimmte für Phosphor sehr gut mit dem berechneten überein, für Mangan wurden aber zu niedrige Werte erhalten.

Upsala, Medizin.-chem. Institut d. Universität, April 1924.

204. Wilhelm Traube und Willi Lange:

Über die bei der Umsetzung der konzentrierten Schwefelsäure mit Calciumfluorid sich abspielenden Reaktionen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Mai 1924.)

Nachdem früher gezeigt worden war¹⁾, daß beim Zusammentreffen von konz. Schwefelsäure mit Flußsäure unter Entstehung von Fluorsulfonsäure ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung: $H_2SO_4 + HF \rightleftharpoons F.SO_3H + H_2O$ sich ausbildet, konnte es nicht zweifelhaft sein, daß bei der üblichen Darstellungsweise der Flußsäure aus konz. Schwefelsäure und Flußspat sich Fluorsulfonsäure als Zwischenprodukt bilden mußte. Daß dem in der Tat so ist, davon kann man sich leicht überzeugen; man kann aus einem bei Zimmertemperatur frisch hergestellten Gemisch äquimolekularer Mengen von Schwefelsäure und Calciumfluorid die alsbald entstandene Fluorsulfonsäure sowohl in Gestalt ihres schwer löslichen Nitronsalzes als auch des viel leichter löslichen Kaliumfluorsulfonats isolieren.

Versuchsreihe 1. a. Ein Gemisch von 5 g 93.7-proz. Schwefelsäure und von 4 g gepulvertem Flußspat wurde nach halbstündigem Stehen in überschüssiges wäßriges Ammoniak eingetragen und darauf die Fluorwasserstoff- und die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Zusatz von Kalk aus der Lösung entfernt. Das Filtrat von den Kalksalzen wurde durch einen Kohlendioxidstrom von dem Rest des Calciums befreit und das Filtrat vom Calciumcarbonat schließlich mit konz. Kalilauge versetzt. Hiernach schieden sich 0.6 g Kaliumfluorsulfonat als gallertartiger

¹⁾ W. Traube und E. Reubke, B. 54, 1618 [1921].