

Die zeichnerische Extrapolation von M auf unendliche Verdünnung (Abb. 3) ergab unzweideutig, daß das  $\text{NH}_3$ -Anlagerungsprodukt in der Lösung die einfachen Moleküle  $\text{B}_2\text{H}_6$  enthält.

Wenn M hier mit steigender Konzentration der Lösung scheinbar kleiner wird, so ist dies, wie in vielen ähnlich liegenden Fällen bei wäßrigen Lösun-

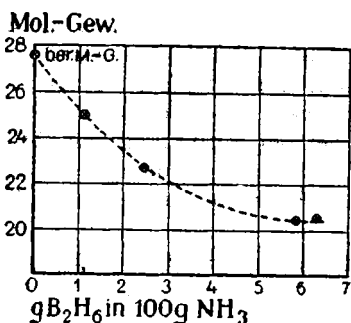


Fig. 3.

daß 1 Mol.  $\text{B}_2\text{H}_6$  in der Lösung etwa 10 Mol.  $\text{NH}_3$  bindet.

In der beschriebenen Form ausgeführt, kommt die tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmung den üblichen Verfahren an Genauigkeit mindestens gleich.

### 127. Allan Bernton: Über aliphatische Phosphinsäure-oxysäuren, I: Phosphinsäure-oxy-propionsäure.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 19. Februar 1925.)

Gelegentlich einer größeren, von Hrn. Prof. H. v. Euler veranlaßten Untersuchung, welche die Kupplung von Aminosäuren mit Phosphorsäure zum Gegenstand hat<sup>1)</sup>, habe ich es notwendig gefunden, zuerst die entsprechenden Oxysäuren darzustellen. Drei Phosphorsäure-Derivate, nämlich die der Ameisensäure, der Essigsäure und der Propionsäure, sind von P. Nylén<sup>2)</sup> durch Umsetzung von halogensubstituierten Säuren entweder mit Natriumdiäthyl- oder mit Triäthylphosphit dargestellt worden. Ich habe nun versucht, Oxysäuren darzustellen, und zwar mit anderer Methodik, und dabei gefunden, daß Conant<sup>3)</sup> eine Methode angegeben hat, die brauchbar sein dürfte. Anknüpfend an die alte Beobachtung von Fossek<sup>4)</sup>, der die Bildung der oxyäthyl-phosphinigen Säure aus Acetaldehyd und Phosphor-trichlorid studierte, haben Conant und Mitarbeiter mehrere Verbindungen von Phosphor-trichlorid mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen dargestellt. Nach diesen Arbeiten ist es sehr wahrscheinlich, daß die Methode für Aldehyd- und Ketogruppen allgemein ist. Darum habe ich sie an einer Ketosäure, der Brenztraubensäure, geprüft und dabei gefunden, daß diese Säure, wie vorauszusehen war, mit Phosphor-trichlorid bei Zusatz von Essigsäure eine Verbindung gibt, die sich als Phosphinsäure-

<sup>1)</sup> Bernton, B. 55, 3361 [1922].    <sup>2)</sup> B. 57, 1023 [1924].

<sup>3)</sup> Am. 1920—23. Conant und Mitarbeiter.    <sup>4)</sup> M. 7, 3 [1886].

oxy-propionsäure (Phosphinsäure- $\alpha$ -milchsäure)<sup>5)</sup> herausgestellt hat. Diese Säure, der die Konstitution  $(\text{HO})_2\text{P}(:\text{O}).\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{COOH}$  zuzuschreiben ist, krystallisiert in reinem Zustande leicht, aber schwer, wenn sie mit Brenztraubensäure und phosphoriger Säure verunreinigt ist. Sie schmilzt unter Zersetzung bei  $165-170^\circ$ , ist ziemlich hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht, in Essigsäure ziemlich leicht löslich, aber in Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Ebenso, wie dies Nylén für die Phosphon-essigsäure gefunden hat, ist auch meine Säure sehr beständig: sie kann mit Thymol-phthalein als dreibasische Säure titriert werden und gibt ein charakteristisches Mangansalz. Mit einem Überschuß von Anilin in alkohol. Lösung versetzt, gibt die Säure bei der Ausfällung mit Äther ein Tri-anilinsalz, das bei  $213^\circ$  schmilzt und mit *p*-Toluidin ein Di-*p*-toluidinsalz vom Schmp.  $210^\circ$ . Mit Phenylhydrazin entsteht das Triphenylhydrazinsalz, Schmp.  $184^\circ$ .

Diese Untersuchung wird mit anderen Ketosäuren, zunächst mit Mesoxal-säure, Acetessigsäure und Lävulinsäure, fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Phosphinsäure-oxy-propionsäure.

10 g (1 Mol.) Brenztraubensäure werden in einem weiten Reagenrohr mit 15.5 g (1 Mol.) Phosphortrichlorid versetzt und unter guter Kühlung, wobei große Mengen von Chlorwasserstoffgas entweichen, so lange umgeschwenkt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist. Nach 12 Stdn. werden 20.4 g (3 Mol.) Eisessig unter Kühlung allmählich zugesetzt, und die Flüssigkeit wird weitere 12 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wird alles in viel Wasser ausgegossen, der größte Teil des Wassers auf dem Wasserbade entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Destillation unter vermindertem Druck von Wasser und Chlorwasserstoffgas befreit. Die ölige Flüssigkeit wird dann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat aufbewahrt und erstarrt dann nach mehreren Tagen zu einem halbfesten Krystallbrei. Auf Ton gestrichen und getrocknet, enthalten die Krystalle noch phosphorige Säure oder Brenztraubensäure (Prüfung mit Quecksilberchlorid). Darum werden sie aus Eisessig umkrystallisiert und haben dann einen Schmelzpunkt von  $165-170^\circ$ . Ziemlich hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäure, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.112 mg Sbst.: 0.0516 g Molybdat. — 4.523 mg Sbst.: 0.0570 g Molybdat. — 5.149 mg Sbst.: 0.0646 g Molybdat.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{P}$  (170.1). Ber. P 18.25. Gef. P 18.23, 18.29, 18.22.

Die Säure kann mit Thymol-phthalein titriert werden.

0.2588 g Sbst. verbrauchten 43.1 ccm 0.1045-n. NaOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 57.5. Gef. Äquiv.-Gew. 56.7.

3.035 mg Sbst., in 1 ccm Wasser gelöst, hatten eine Acidität von pH 1.97.

Daraus berechnet sich:  $\text{K} = 16.2 \cdot 10^{-8}$ .

#### Salze der Phosphinsäure-oxy-propionsäure.

Tertiäres Mangansalz wurde nach Nylén dargestellt. Über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>5)</sup> Nach Nylén (loc. cit., S. 1027) könnte sie auch als Phosphon-oxy-propionsäure bezeichnet werden.

5.786 mg Sbst.: 0.0408 g Molybdat. — 183.887 mg Sbst.: 128.942 mg  $Mn_3P_2O_7$ . — 3.737 mg Sbst.: 2.630 mg  $Mn_3P_2O_7$ .

$(C_6H_4O_6P)_2Mn_3 + 3 H_2O$ . Ber. P 10.23, Mn 27.15. Gef. P 10.24, Mn 27.13, 27.23.

Das tertiäre Anilinsalz wurde dadurch erhalten, daß die Säure in absol. Alkohol gelöst und mit einem großen Überschuß von Anilin versetzt wurde. Nach einigen Minuten wurde das entstandene Salz mit viel Äther ausgefällt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Glänzende Blättchen, Schmp. 213°.

4.370 mg Sbst.: 0.358 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{11}H_{18}O_6N_3P$  (449.29). Ber. N 9.35. Gef. N 9.41.

Sekundäres *p*-Toluidinsalz wurde dadurch dargestellt, daß die Säure in 50-proz. Alkohol mit einer alkohol. Lösung von *p*-Toluidin versetzt und sich selbst überlassen wurde. Dabei schied sich ein glänzendes Krystallnadelchen aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 211°.

7.669 mg Sbst.: 0.479 ccm N (20°, 779 mm).

$C_{17}H_{26}O_6N_2P$  (384.26). Ber. N 7.29. Gef. N 7.30.

Bei der Lösung unter Erwärmung von Phosphinsäure-oxy-propionsäure in Überschuß von Phenylhydrazin krystallisiert beim Erkalten das Tri-phenylhydrazinsalz. Die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und hatten einen Schmelzpunkt von 184°.

3.513 mg Sbst.: 0.508 ccm N (18°, 771 mm).


$C_{21}H_{31}O_6N_3P$  (494.34). Ber. N 17.00. Gef. N 16.87.

Stockholm, Org.-chem. Laborat. d. Universität, im Februar 1925.

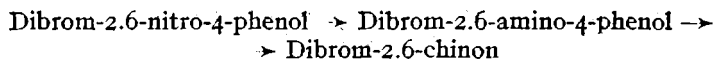
## 128. H. van Erp: Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate, II. Mitteilung: Chlor-chinon.

(Eingegangen am 17. Februar 1925.)

Cl

Das Chlor-chinon, O::O, wird, laut Angaben der Literatur, augenscheinlich noch immer nach der Methode von Levy und Schultz<sup>1)</sup> mit ihren beiden Phasen: Chinon → Chlor-hydrochinon → Chlor-chinon dargestellt. Von der Möglichkeit, durch Verwendung von Chlor-hydrochinon, das schon seit langem unter dem Namen „Adurol“ im Handel ist, als Ausgangsmaterial, die erste Phase zu umgehen, scheint man dagegen bisher keinen Gebrauch gemacht zu haben. Dieses Verfahren würde die Chlor-chinon-Darstellung erheblich abkürzen, sie allerdings aber kaum verbilligen, denn im Preise unterscheiden sich Chinon und Adurol nur wenig.

Vor ungefähr fünfzehn Jahren habe ich<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß Dibrom-2.6-chinon leicht und mit befriedigender Ausbeute nach dem Schema:



darstellbar ist, ohne daß hierbei die mittlere Stufe für sich abge sondert zu werden braucht. Als ich nun vor kurzem größere Quantitäten Chlor-chinon darzustellen hatte und hierbei die teuren Arbeitsmate-

<sup>1)</sup> A. 210, 138, 145 [1881].

<sup>2)</sup> vergl. A. 380, 260 [1911]; Soc. 103, 1416 [1913]; J. pr. [2] 92, 360 [1915]; A. 412, 291 [1917]; R. 39, 481 [1920]; J. pr. [2] 104, 83 [1922].

<sup>3)</sup> R. 30, 284 [1911].