

die chemische Wirkung des Wassers hervorgebracht, indem das blaue Dihydrat sich vor der Lösung erst in das hellrote Hexahydrat $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ verwandelt. Dasselbe gilt auch für solche mit starken optischen Veränderungen verbundenen Lösungsvorgänge, bei denen die betreffenden Hydrate im festen Zustande nicht isoliert werden können; wie denn auch nach allgemeiner Auffassung das Jod in seiner sehr verdünnten gelben wäßrigen Lösung als ein dem Chlor-Hydrat ähnliches Jod-Hydrat enthalten ist. Und obgleich die meisten Hydratationen optisch hypsochrome Vorgänge sind, so gibt es doch auch bathochrome Hydratationen, wie den Übergang des farblosen, wasser-freien Kupfersulfats in sein blaues Hydrat. Diesem letzterwähnten Vorgang sind also die hier behandelten bathochromen Hydratationen der wasserfrei durchlässigen Haloidsalze im Ultraviolett ganz analog. Eine solche Erklärung dieser Phänomene wird von v. Halban als „eine neue, widerspruchsvolle Annahme“ bezeichnet. Seine weitere, mir völlig unverständliche Behauptung, daß ich auch „für die elektrolitische Dissoziation solche Zugeständnisse (wie für die optischen Effekte der angeblichen Solvation) mache“, kann wohl nur auf einem Mißverständnis beruhen. Jedenfalls braucht seinem auf derartigen Behauptungen konstruiertem Satz, daß hiernach von meiner Theorie nichts mehr übrig bleibt“, nur das Ergebnis dieser Untersuchung gegenübergestellt zu werden: Die optischen Veränderungen der Alkalihaloide durch Wasser und die besonderen chemischen Effekte ihrer Lösungen lassen sich gleich denen der Halogenwasserstoffe chemisch einfach nur durch eine Verbindung der Hydrat-Theorie mit der der komplexen Stoffe erklären. Aber auch dann, wenn man sich auf den von v. Halban betonten und allgemein anerkannten Standpunkt stellt, daß zwischen seiner und meiner Auffassung in letzter Instanz die größere Zweckmäßigkeit bzw. der Erfolg entscheidet, genügt es, darauf hinzuweisen, daß v. Halban meiner Theorie der Säuren und Salze oder allgemeiner der Elektrolyte und Pseudo-elektrolyte (Pseudo-säuren und Pseudo-salze) eine andere Theorie bisher nicht gegenübergestellt hat.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. A. Weißberger spreche ich für seine wertvolle Mitarbeit meinen besten Dank aus.

185. Paul Nylén: Zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen, II.: Über β -Phosphon-propionsäure und γ -Phosphon-*n*-buttersäure.

(Eingegangen am 7. April 1926.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die drei ersten Glieder der Phosphon-carbonsäuren²⁾ berichtet, nämlich über die Phosphon-ameisensäure, die Phosphon-essigsäure und die α -Phosphon-propionsäure. Von diesen ist jedoch die Phosphon-ameisensäure nicht in freier Form, sondern nur in Salzen und Estern beständig.

Als Ausgangsmaterial für die Phosphon-carbonsäuren bzw. ihre Salze dienen die neutralen Ester, die ihrerseits auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen wurden: 1. durch Kondensation von Triäthylphosphit mit dem Äthylester der betreffenden halogen-substituierten Fettsäure, 2. durch Umsetzung von Natrium-diäthylphosphit mit den Halogen-fettsäureestern.

Zur Darstellung der höheren Homologen wurde ausschließlich die zweite, etwas modifizierte Methode angewandt, da sie bequemer in der Ausführung

¹⁾ B. 57, 1023 [1924].

²⁾ Als „Phosphon-carbonsäuren“ bezeichne ich solche Carbonsäuren, in denen ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe gegen das Radikal $-\text{P}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})_2$, für welches ich den Namen Phosphon vorgeschlagen habe, ausgetauscht ist.

ist und bessere Ausbeuten liefert. Das zur Synthese benötigte Natrium-diäthylphosphit wurde früher aus Diäthylphosphit und metallischem Natrium dargestellt; diese Reaktion verläuft aber sehr heftig, und trotz Arbeitens in verdünnter Ätherlösung und langsamen, zeitraubenden Vermischens entweichen immer übelriechende und, wie es scheint, giftige Nebenprodukte. Es zeigte sich nun, daß Natrium mit weit größerer Wärme-Entwicklung mit Diäthylphosphit als mit absol. Alkohol reagiert, und es erschien daher aussichtsvoll, die Synthese mit Hilfe von Natrium-alkoholat durchzuführen, wie dies gewöhnlich bei Synthesen mit Acetessigester und Malonester der Fall ist. Diese Vermutung wurde durch Versuche bestätigt. Alkohol-freies Natrium-alkoholat, in der Hauptsache nach Brühl dargestellt und in Ätherlösung suspendiert, löst sich beim Zutropfen von Diäthylphosphit sogleich unter Wärme-Entwicklung unter Bildung von Natrium-diäthylphosphit und Alkohol gemäß der Gleichung: $\text{H} \cdot \text{P} \text{O} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{Na} \cdot \text{PO} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird dann in üblicher Weise mit der Halogenverbindung umgesetzt. Diese Modifikation der Synthese gibt eine bessere Ausbeute als die alte Methode; beim Essigsäure-Derivat steigt die Ausbeute von ca. 45% auf über 60%.

Die zwei neuen Phosphon-carbonsäuren, über die hier berichtet wird, sind der früher beschriebenen Phosphon-essigsäure sehr ähnlich. Ihre neutralen Ester sind farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, die schwer vollständig zu verseifen sind, die dritte Alkylgruppe wird nur beim Erhitzen auf ca. 150° abgespalten. In Analogie mit dem Verhalten bei der Phosphon-essigsäure läßt sich behaupten, daß diese Alkylgruppe an Phosphor gebunden ist.

Die freien Säuren sind feste, sehr beständige Verbindungen. Sie sind in Wasser leicht löslich, jedoch nicht in so beträchtlicher Menge wie das Essigsäure-Derivat, und können daher leicht aus Wasser in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden. In der Tabelle auf S. 1122/3 sind die Werte einiger Löslichkeits-Bestimmungen in Wasser, ausgedrückt teils in Gewichtsprozenten, teils in Mol. Säure auf 100 Mol. Wasser, bei 0° und bei 20° angeführt. Die Schmelzpunkte zeigen eine gewisse Analogie mit denen der Fettsäuren: die Phosphon-propionsäure mit ungerader Zahl der C-Atome hat höheren Schmelzpunkt als ihre Nachbar-Homologen mit gerader Zahl. In der Fettsäure-Reihe liegen jedoch die Schmelzpunkte der Säuren mit gerader Zahl der C-Atome höher als die der beiden nächstliegenden; das Phosphon-Radikal spielt in dieser Hinsicht dieselbe Rolle wie eine CH₃-Gruppe.

Die Carboxylgruppe läßt sich in üblicher Weise esterifizieren, und man erhält dann die C-Monoäthylester als kryst. zweibasische Säuren, von denen das Propionsäure-Derivat sehr hygroskopisch und außerdem leicht verseifbar ist.

Die Löslichkeit der Salze der zweiwertigen Metalle Mg, Mn, Zn und teilweise auch Ba und Ca in Wasser scheint für alle Säuren dieses Verbindungs-Typus mit steigender Temperatur zu sinken. Auch bei der Stammsubstanz, der phosphorigen Säure, findet man diese Eigenschaft wieder, indem das Magnesiumsalz dieser Säure erst beim Erhitzen ausfällt. Dasselbe gilt auch

für die Arsinsäuren, und Dehn³⁾ hat dieses Verhalten benutzt, um die Äthylarsinsäure aus dem Meyerschen Reaktionsgemisch zu isolieren. Bei einigen Salzen der Phosphon-carbonsäuren erhält man beim Erhitzen ihrer Wasserlösung zuerst eine flockige Fällung, die bei fortgesetztem Erhitzen in eine krystallinische, auch bei Zimmertemperatur unlösliche Form übergeht. Als typisches Beispiel sei das Manganosalz der Phosphon-essigsäure angeführt.

Diese Löslichkeits-Verminderung ist bei dem Ba- und Ca-Salz der γ -Phosphon-*n*-buttersäure sehr auffällig und im Vergleich zur Stammsubstanz, der *n*-Buttersäure, sehr gesteigert. Beim Erhitzen einer Wasserlösung des Ba-Salzes zeigt sich erst bei ca. 90° eine Trübung, und bald darauf entsteht eine kräftige krystallinische Fällung. Wenn aber die Temperatur unter 80° sinkt, wird die Lösung wieder ganz klar. Die Umwandlung ist vollkommen reversibel und läßt sich beliebig oft wiederholen.

Beim Versuch, diese ausgeprägt diskontinuierliche Löslichkeits-Veränderung zu erklären, ist man zunächst geneigt, eine Umwandlung in ein schwerlösliches Hydrat mit anderem Wassergehalt als die bei niedriger Temperatur stabile Form anzunehmen. Es ist aber, wenigstens bei dem oben erwähnten Manganosalz der Phosphon-essigsäure, eine gesteigerte Hydrolyse unter Bildung von neutralem Salz bei Temperatur-Erhöhung nicht ausgeschlossen; die Frage wird später näher untersucht werden.

Die homologe Reihe, die hier vorliegt, bietet mit ihren dreibasischen unsymmetrischen Säuren von gemischtem organischen und anorganischen Charakter mancherlei Interessantes. Unter anderem könnte man prüfen, inwieweit Gesetzmäßigkeiten, die Ostwald⁴⁾, Wegscheider⁵⁾, Bjerrum⁶⁾ und andere bezüglich des Verhältnisses zwischen den Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren entwickelt haben, auch hier gelten. Die Bestimmung der drei Dissoziationskonstanten der Phosphon-carbonsäuren und der Methyl-phosphinsäure ist daher beabsichtigt, ebenso Neubestimmungen derselben Größen für die Phosphorsäure und die phosphorige Säure. Eine ausführliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Phosphon-carbonsäuren und ihrer Natriumsalze ist schon durchgeführt; die Resultate werden an anderem Orte veröffentlicht. Hier seien nur in Tabelle 1 die Mittelwerte der primären Dissoziationskonstanten, aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz berechnet, mitgeteilt. Das Verdünnungsgesetz war, wie bei der Phosphorsäure, angenähert erfüllt. Wie zu erwarten, hat die Phosphon-essigsäure eine größere Dissoziationskonstante als die Phosphorsäure ($K_1 = 0.8 \times 10^{-2}$), die γ -Phosphon-*n*-buttersäure hingegen eine kleinere; der Einfluß der negativen Carboxylgruppe macht sich also im letzten Falle nicht geltend.

Kinetische Untersuchungen über die Hydrolyse der Phosphon-ameisensäure und über die Reaktion zwischen Jod und Diäthylphosphit sind im Gange.

³⁾ Am. Soc. **33**, 138 [1905].

⁴⁾ Ph. Ch. **3**, 415 [1889], **9**, 558 [1892].

⁵⁾ M. **16**, 153 [1895], **23**, 287 [1902].

⁶⁾ Ph. Ch. **106**, 220 [1923].

Name der Säure	Formel der Säure	Siedepunkt des Triäthylesters bei 8—10 mm	Schmelzpunkt des P-Diäthylester-amids
Phosphon-ameisensäure	HOOC.PO(OH) ₂ *)	122,5 ^o	134 ^o
Phosphon-essigsäure	HOOC.CH ₂ .PO(OH) ₂	140 ^o	78 ^o
β-Phosphon-propionsäure	HOOC.CH ₂ .CH ₂ .PO(OH) ₂	149 ^o	61 ^o
γ-Phosphon-n-buttersäure	HOOC.CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .PO(OH) ₂	—	—

*) nicht existenzfähig.

Beschreibung der Versuche.

β-Phosphon-propionsäure-triäthylester, C₂H₅OOC.CH₂.CH₂.PO(OC₂H₅)₂.

Darstellung von Diäthylphosphit nach dem neuen Verfahren.

Eine gewogene Menge metallisches Natrium, nach Brühl⁷⁾ zerstäubt, wird nach dem Erkalten in einem 3-fach tubulierten Kolben, dessen einer Seitentubus einen Rückflußkühler trägt, mit absol. Äther überschichtet. Dann wird die dem Natrium äquivalente Menge absol. Alkohol zutropft. Anfangs kühlt man den Kolben mit Wasser, später, wenn Na-Alkoholat ausgeschieden ist, reguliert man das Zutropfen derart, daß der Äther nicht in Sieden gerät. Die Operation dauert, wenn man 1 Mol. der Ausgangsmaterialien verarbeitet, höchstens 2 Stdn. Dann läßt man den Kolben über Nacht stehen, worauf man eine äquivalente Menge Diäthylphosphit zutropft; der weiße Brei von Na-Alkoholat löst sich dabei unter Wärmeentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit. In diese tropft man unter Kühlung und Rühren die äquivalente Menge in Äther gelösten β-Jod-propionsäure-äthylesters (Kahlbaumsches Präparat, frisch im Vakuum destilliert). Zur vollständigen Umsetzung kocht man etwa 30 Min. auf dem Wasserbade. Das gebildete Jodnatrium wird abzentrifugiert und das Zentrifugat nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Dabei tritt bei ca. 200^o Badtemperatur eine so stürmische Gasentwicklung ein, daß die Flamme rasch entfernt werden muß. Man wartet, bis die Gasentwicklung endet, und wiederholt das Erhitzen, wobei wieder eine (schwächere) Gasentwicklung einsetzt. Nun kann man ruhig destillieren; das zwischen 142—150^o unter 9—10 mm Druck übergehende Produkt wird durch eine zweite Destillation analysenrein. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt ca. 35% der Theorie.

Die Ursache der rätselhaften Gasentwicklung wurde nicht näher untersucht. Möglicherweise handelt es sich um eine Abspaltung von Jodwasserstoff aus unverändertem β-Jod-propionsäure-ester. Bei den zahlreichen anderen Umsetzungen von Na-Diäthylphosphit mit verschiedenen Halogenverbindungen habe ich eine derartige Gasentwicklung niemals beobachtet.

⁷⁾ Ich habe gefunden, daß man hierbei statt des von Brühl empfohlenen Thymols das viel billigere und leicht zugängliche Toluol ebensogut anwenden kann, vorausgesetzt, daß man nicht größere Mengen als etwa 15 g Natrium auf einmal verarbeitet.

belle 1.

Schmelzpunkt des C-Monoäthylesters	Schmelzpunkt der freien Säure	Löslichkeit der Säure in Wasser				primäre Dissoziationskonstante $k_1 \times 10^{-22}$
		Gewichts-Prozent		Mol. Säure auf 100 Mol. Wasser		
		0°	20°	0°	20°	
—	—*)	—	—	—	—	—
(flüssig)	142°	64.5	—	23.4	—	3.5
64.5°	178°	39.7	48.8	7.7	11.1	1.0
76°	127°	41.3	53.3	7.5	12.2	0.54

Der Ester bildet eine farblose, fast geruchlose, in Wasser und organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 149.5—150° (korr.). Arbusow⁸⁾, der diese Verbindung über das Triäthylphosphit dargestellt hat, gibt einen weit höheren Siedepunkt an: 167° bei 12 mm Druck. Beim Wiederholen von Arbusows Darstellungsmethode erhielt ich jedoch in geringer Ausbeute denselben Ester wie vorher, Sdp.₈ 140—142°, und keine höher siedenden Produkte. $D_4^{10.7} = 1.1021$.

0.1317 g Sbst. verbr. 30.29 ccm 0.5106-n. NaOH⁹⁾.

$C_9H_{16}O_5P$ (238). Ber. P 13.03. Gef. P 12.98.

P-Diäthylester des Phosphon-propionamids,
 $H_2N.CO.CH_2.CH_2.PO(OC_2H_5)_2$.

Man löst 2 g des vorigen Esters in ca. 40 ccm absol. Alkohol, der vorher mit getrocknetem Ammoniak gesättigt ist. Nach 2—3-wöchigem Stehen bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß wird auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrt nach längerem Verweilen über Schwefelsäure zu einem weißen Krystallkuchen und bildet, aus Benzol umkrystallisiert, lange, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 61—62.5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Benzol, in warmem Äther aber weniger löslich.

0.0910 g Sbst. verbr. 24.32 ccm 0.5053-n. NaOH. — 0.1966 g Sbst. verbr. nach Kjeldahl 8.32 ccm 0.1133-n. Ba(OH)₂.

$C_7H_{16}O_4NP$ (209.2). Ber. P 14.84, N 6.70. Gef. P 14.93, N 6.72.

β -Phosphon-propionsäure, $HOOC.CH_2.CH_2.PO(OH)_2$.

Wie schon oben erwähnt, ist der neutrale Triäthylester der Säure schwer vollständig zu verseifen: durch Kochen des Esters mit Säuren oder Alkalien werden nur zwei Äthoxylgruppen abgespalten. Die neutrale Alkalisalzlösung gibt nämlich mit Bleiacetat keine Fällung, wie man erwarten sollte, wenn die freie Säure gebildet wäre. Mit Silbernitrat erhält man eine weiße Fällung, die sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren läßt und dann wenigstens größtenteils aus dem Disilbersalz des P-Monoäthylesters der Säure besteht.

⁸⁾ C. 1914, I 2156.

⁹⁾ Bei der Phosphor-Bestimmung habe ich wie in der früheren Abhandlung die von Neumann, H. 37, 115 [1903], 43, 32 [1909], angegebene Methode angewandt: Oxydation der Substanz mit Salpetersäure-Schwefelsäure, Füllen der Phosphorsäure als Molybdat und Titrieren mit 0.5-n. NaOH.

0.2081 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

AgOOC.CH₂.CH₂.PO(OC₂H₅) (OAg). Ber. Ag 54.50. Gef. Ag 53.45.

Die dritte Äthylgruppe wird durch 2-stdg. Erhitzen bei 140—150° in einem Autoklaven abgespalten. Die so erhaltene farblose Lösung reduziert Quecksilberchlorid nicht, ein Zeichen dafür, daß keine Abspaltung von phosphoriger Säure eingetreten ist. Aus der eingeeengten Lösung krystallisiert die Säure in regelmäßigen, rektangulären Prismen, die, an der Luft getrocknet, analysenrein sind. Schmp. 178—180° (korr.). Leicht löslich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln und Aceton, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform.

Die Bestimmung der Löslichkeit der Säure in Wasser wird folgendermaßen ausgeführt: In kleinen, in einen Thermostaten gestellten Proberöhrchen wird die Säure mit wenig Wasser längere Zeit kräftig durchgerührt, worauf man schnell zentrifugiert. (Es ist wegen der hohen Konzentration der Lösung schwierig, eine klare Lösung durch Filtrieren zu erhalten.) In einem gewogenen Teil der Lösung wird die Menge freier Säure durch Titrieren mit Natronlauge (Indicator Thymol-phthalein) ermittelt. Doppelbestimmungen zeigten, daß die Methode eine Genauigkeit von etwa 0.5% gestattet. Die Resultate bei 0° und 20° sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Mit Thymol-phthalein als Indicator läßt sie sich als dreibasische Säure titrieren:

0.7013 g Sbst. verbr. 26.99 ccm 0.5053-n. NaOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 51.37. Gef. Äquiv.-Gew. 51.42.

0.0934 g Sbst. verbr. 33.84 ccm 0.5053-n. NaOH. — 0.1791 g Sbst.: 0.1545 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₃H₇O₅P (154.1). Ber. P 20.14, C 23.36, H 4.58. Gef. P 20.23, C 23.53, H 4.50.

C-Monoäthylester der β-Phosphon-propionsäure, C₂H₅OOC.CH₂.CH₂.PO(OH)₂.

Die freie Säure wird nach E. Fischer mit einer Lösung von Salzsäure in absol. Alkohol esterifiziert. Nach dem Kochen auf dem Wasserbade wird eingedampft und der rotgefärbte Rückstand über Kali und Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei er nach etwa einem Tage zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch und in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur nicht in heißem Benzol. Löst man den Ester in einer größeren Menge heißem, absolut wasserfreiem Benzol, so krystallisiert er beim Erkalten in glänzenden Tafeln vom Schmp. 64.5—66° (korr.).

0.1022 g Sbst. verbr. 31.71 ccm 0.5053-n. NaOH. — 0.5318 g Sbst. verbr. (beim Titrieren mit Phenol-phthalein als Indicator) 11.22 ccm 0.5053-n. NaOH.

C₅H₁₁O₅P (182.1). Ber. P 17.04, Äquiv.-Gew. 91.1. Gef. P 17.33, Äquiv.-Gew. 93.6.

Die neutrale Natriumsalz-Lösung der Säure gibt mit Zn-, Mn-, Ca- und Ag-Salzen weiße Fällungen, mit Kupfersulfat eine blaue Fällung; dagegen erhält man keine Fällung mit Ba- und Pb-Salzen.

Das Silbersalz wurde aus wäßrig-alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gefällt, mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen und lufttrocken analysiert.

0.2122 g Sbst.: 0.1546 g AgCl. — C₅H₉O₅PAg₂ (395.9). Ber. Ag 54.50. Gef. Ag 54.83.

Die freie Estersäure ist, wie gesagt, sehr hygroskopisch: in unreinem Zustand zerfließt sie an der Luft fast unmittelbar zu einer klaren Flüssigkeit, das umkrystallisierte Produkt hält sich etwa 10—15 Minuten. Nach 12 bis 24 Stdn. erstarrt aber die Flüssigkeit wieder. Diese Krystalle sind nichts anderes als β-Phosphon-propionsäure (sie geben keine Schmelzpunkts-Depression mit dieser). Der Ester wird also durch die geringe, aus der Luft

aufgenommene Wassermenge vollständig verseift und unterscheidet sich in dieser Hinsicht auffallend von dem entsprechenden Buttersäure-Derivat, sowie von den unsubstituierten Fettsäure-estern und von den von Ramberg und Öhman¹⁰⁾ studierten Methyl- und Äthylestern der Arson-essigsäure, welche bei Zimmer-Temperatur sehr langsam verseift werden.

Salze der β -Phosphon-propionsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser leichtlöslich. Das saure Dinatriumsalz, erhalten durch Neutralisieren der Säure mit Soda (1 Mol. Säure auf 1 Mol. Soda), krystallisiert bei freiwilligem Verdunsten in glasklaren, rhombischen Tafeln, die bei 145° ihr Krystallwasser verlieren.

0.1385 g Sbst. verbr. 39.29 ccm 0.5053-n. NaOH.

$C_3H_5O_5PNa_2$ (198.1). Ber. P 15.67. Gef. P 15.84.

Neutrales Calciumsalz: Das Dinatriumsalz, mit einem Überschuß von Calciumchlorid versetzt, gibt beim Erwärmen nur eine schwache Trübung. Neutralisiert man die Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak, so entsteht beim Erwärmen eine flockige Fällung, die sich aber beim Abkühlen wieder löst. Nach etwa 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade ist die flockige Fällung krystallinisch geworden und nunmehr in kaltem Wasser nicht so leicht löslich. Die krystallinische Fällung wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 160° getrocknet.

0.2015 g Sbst. gaben 0.1848 g $CaSO_4$ und verbr. 48.83 ccm 0.5053-n. NaOH¹¹⁾.

$Ca_3(C_3H_4O_5P)_2 + 1H_2O$. Ber. Ca 27.30, P 14.10. Gef. Ca 26.99, P 13.54.

Neutrales Bariumsalz: Eine Mischung von Dinatrium-phosphonpropionat und überschüssigem Bariumchlorid gibt beim Erwärmen eine krystallinische, in der Kälte nicht lösliche Fällung von neutralem Salz. Dasselbe Salz krystallisiert schon in der Kälte in mikrokristallinischen Nadeln aus, wenn man das Trinatriumsalz mit einem Überschuß von Bariumchlorid versetzt: 0.4 g Phosphon-propionsäure, neutralisiert mit NaOH, und 2 g $BaCl_2$ in einem gesamten Volumen von 75 ccm.

Wurde lufttrocken analysiert.

0.2214 g Sbst. gaben 0.1877 g $BaSO_4$ und verbr. 29.88 ccm 0.5053-n. NaOH.

$Ba_3(C_3H_4O_5P)_2 + 6H_2O$. Ber. Ba 50.11, P 7.55. Gef. Ba 49.89, P 7.54.

Neutrales Zinksalz: Das Dinatrium-phosphonpropionat gibt mit Zinksulfat schon in der Kälte einen weißen Niederschlag, der bisweilen von Anfang an krystallinisch ist, anderenfalls beim Erwärmen auf dem Wasserbade glänzend krystallinisch wird.

0.2610 g Sbst.: 0.2159 g $Zn_2P_2O_7$. — 0.2898 g Sbst.: 0.2400 g $Zn_2P_2O_7$. — 0.1418 g Sbst. verbr. 28.95 ccm 0.5053-n. NaOH.

$Zn_3(C_3H_4O_5P)_2 + 3H_2O$. Ber. Zn 35.51, P 11.24. Gef. Zn 35.49, 35.52, P 11.40.

Das tertiäre Manganosalz wird analog dem vorigen gewonnen.

0.3048 g Sbst.: 0.2166 g $Mn_2P_2O_7$. — 0.1756 g Sbst. verbr. 35.07 ccm 0.5053-n. NaOH.

$Mn_3(C_3H_4O_5P)_2 + 7H_2O$. Ber. Mn 27.79, P 10.47. Gef. Mn 27.50, P 11.15.

Das tertiäre Bleisalz fällt als weiße amorphe Fällung aus, wenn man eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung (Phenol-phthalein als Indicator) der Säure in eine kochende Lösung von Bleiacetat gießt. Die Fällung wird dekantiert, ausgewaschen und bei 160° getrocknet.

¹¹⁾ Bei den Ba-, Ca- und Pb-Salzen der Phosphon-propionsäure und der Phosphon-n-buttersäure ist es notwendig, vor der Verbrennung mit dem Neumannschen Säuregemisch, Schwefelsäure-Salpetersäure, das Metall durch Fällung zu entfernen. Sonst kann man nicht die zur vollständigen Verbrennung notwendige Temperatur erreichen. Beide Säuren sind übrigens schwer zu verbrennen, und man muß unbedingt so hoch erhitzen, daß dicke Schwefelsäure-Dämpfe während mindestens 15 Min. entweichen.

¹⁰⁾ Svensk Kemisk Tidskrift **36**, 119 [1924].

0.2406 g Sbst.: 0.2360 g PbSO_4 u. verbr. 27.14 ccm 0.5053-n. NaOH.
 $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2$. Ber. Pb 67.28, P 6.72. Gef. Pb 67.01, P 6.30.

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

0.2354 g Sbst.: 0.2128 g AgCl. — 0.2401 g Sbst. verbr. 28.12 ccm 0.5053-n. NaOH.
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{PAg}_3$. Ber. Ag 68.18, P 6.54. Gef. Ag 68.03, P 6.55.

II. γ -Phosphon-*n*-buttersäure.

Als Ausgangsmaterial zur Einführung der Buttersäure-Komponente lag es, wie bei den niederen Homologen, am nächsten, γ -Chlor-*n*-buttersäure-äthylester zu prüfen. Dieser gab zwar bei Umsetzung mit Natrium-diäthylphosphit geringe Mengen einer bei 158–160° unter 10 mm Druck siedenden Flüssigkeit, die, nach dem Phosphorgehalt zu urteilen, größtenteils aus dem gewünschten neutralen Ester der Phosphon-*n*-buttersäure bestehen könnte: Gef. 11.8% P statt ber. 12.3%. Die Flüssigkeit gab aber beim Verseifen keine faßbaren Produkte.

Dann versuchte ich, im Trimethylenbromid durch Umsetzung mit einer äquimolekularen Menge Natrium-diäthylphosphit das eine Bromatom gegen das Phosphon-Radikal auszutauschen und darauf das zweite Bromatom in üblicher Weise durch Cyan zu ersetzen. Die erste Reaktion ließ sich nicht durchführen: ich erhielt keine destillierbaren Produkte¹²⁾.

Folgender Weg führte schließlich zum Ziele: Trimethylenchlorobromid wird nach Gabriel¹³⁾ in γ -Chlor-butyronitril übergeführt und dieses mit Natrium-diäthylphosphit umgesetzt. In auffallendem Gegensatz zum entsprechenden Ester ist das Chloratom des Nitrils mit guter Ausbeute gegen das Phosphon-Radikal vertauschbar. Durch Verseifen des so erhaltenen γ -Phosphon-butyronitrils erhält man die freie Säure, welche sich als Kupfersalz isolieren läßt.

Diäthylester des γ -Phosphon-*n*-butyronitrils, $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Das in üblicher Weise über Natriumalkoholat dargestellte Natrium-diäthylphosphit wird mit der berechneten Menge mit Äther verdünntem γ -Chlor-butyronitril (frisch im Vakuum destilliert, Sdp.₈ 75–77°) langsam unter Kühlung und Rühren versetzt, wobei sich Natriumchlorid schon in der Kälte unter Braunfärbung ausscheidet. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird zentrifugiert und das Zentrifugat im Vakuum destilliert. Das bei 160–170° unter 7–8 mm Druck übergehende Produkt wird durch eine zweite Destillation gereinigt. Ausbeute 35–41% der Theorie, auf das Diäthylphosphit bezogen. Eine farblose, wie die Nitrile riechende Flüssigkeit, löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Alkalien. Sdp.₈ 163–164°. $D_4^{17} = 1.0885$.

¹²⁾ Dagegen verläuft die Umsetzung von 1 Mol. Trimethylenbromid mit 2 Mol. Natrium-diäthylphosphit normal und gibt die Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{OP}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welche beim Verseifen die entsprechende vierbasische, sehr stabile Säure (Schmp. 170.5–172°) liefert. Die Untersuchung dieser und homologer Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen.

¹³⁾ B. 23, 1771 [1890], 42, 1252 [1909].

0.0760 g Sbst. verbr. 20.89 ccm 0.5053-n. NaOH. — 0.2135 g Sbst. verbr. nach Kjeldahl 9.19 ccm 0.1132-n. Ba(OH)₂.

C₈H₁₆O₃NP (205.2). Ber. P 15.12, N 6.82. Gef. P 15.35, N 6.83.

γ -Phosphon-n-buttersäure, HOOC.CH₂.CH₂.CH₂.PO(OH)₂.

Obiges Nitril wird zuerst mit 20-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade etwa 10 Stdn. erhitzt, dann zur Entfernung der größten Menge der Salzsäure eingeengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und die so erhaltene Lösung im Autoklaven 3 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Nach diesen Operationen enthält die Lösung nur minimale Mengen Phosphorsäure und phosphorige Säure. Die mit Natronlauge neutralisierte Lösung gibt nur mit Kupfersalzen eine größere Fällung, und diese vermehrt sich beim Erhitzen der Lösung. Man fällt daher in der Wärme das ganze Verseifungsprodukt mit Kupfersulfat im Überschuß. Die gebildete, deutlich krystallinische, blaue Fällung wird gewaschen, in Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Kupfersulfid verbleibt hartnäckig in kolloidalem Zustand, auch Erhitzen und Zusatz von Salzsäure sind oft ohne Einfluß¹⁴⁾; eine klare Lösung erhält man am besten durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen. Nach Abfiltrieren des Kupfersulfids wird die Lösung konzentriert und zur Krystallisation gebracht.

Die Säure krystallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten, durchsichtigen Rhomben oder Prismen vom Schmp. 127—128.5° (korr.), nach Sinterung bei 122°. Betreffs der Löslichkeit sei auf die homologe Phosphon-propionsäure und auf Tabelle I verwiesen.

0.4168 g Sbst. verbr. (mit Thymol-phthalein als Indicator) 14.62 ccm 0.5053-n. NaOH.
Ber. Äquiv.-Gew. 56.0. Gef. Äquiv.-Gew. 56.4.

0.1078 g Sbst. verbr. 36.30 ccm 0.4997-n. NaOH. — 0.2028 g Sbst.: 0.2126 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₄H₉O₆P (168.1). Ber. P 18.46, C 28.56, H 5.40. Gef. P 18.58, C 28.60, H 5.30.

C-Monoäthylester der γ -Phosphon-n-buttersäure,
C₂H₅OOC.CH₂.CH₂.CH₂.PO(OH)₂.

Wird genau wie das entsprechende Propionsäure-Derivat gewonnen, ist aber im Gegensatz zu diesem nicht hygroskopisch, in warmem Benzol leichtlöslich und daraus gut umzukrystallisieren. Durchsichtige Rhomben vom Schmp. 76—77°.

0.1018 g Sbst. verbr. 28.62 ccm 0.4997-n. NaOH.

C₆H₁₃O₅P (196.2). Ber. P 15.82. Gef. P 15.53.

0.1331 g Sbst. verbr. (mit Thymol-phthalein als Indicator) 12.09 ccm 0.1127-n. NaOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 98.1. Gef. Äquiv.-Gew. 97.7.

Der Ester ist nicht so leicht zu verseifen wie der oben beschriebene Propionsäure-ester: Die Hydrolyse einer 0.93-proz. Lösung beträgt nach 5 Tagen bei Zimmer-Temperatur etwa 18%, nach weiteren 3 Stdn. bei 100° 73%.

Die neutrale Natriumsalz-Lösung der Estersäure gibt mit Zn- und Mn-Salzen weiße Fällungen, die beim Stehen krystallinisch werden. Mit Kupfersulfat entsteht eine blaue, voluminöse Fällung, löslich im Überschuß

¹⁴⁾ Das gut bewährte Aluminiumhydroxyd ist hier nicht geeignet, weil es in Lösung gehen kann.

des Fällungsmittels. Mit Ba-, Ca- und Pb-Salzen erhält man keine Fällung, in den zwei letzten Fällen krystallisierten jedoch nach einigen Stunden schöne Nadeln aus.

Das Silbersalz, aus Dinatriumsalz der Estersäure und Silbernitrat als flockige, weiße Fällung erhalten, wurde abfiltriert, im Dunkeln getrocknet und analysiert.

0.1944 g Sbst.: 0.1353 g AgCl.

$C_6H_{11}O_5PAg_2$ (409.9). Ber. Ag 52.64. Gef. Ag 52.38.

Salze der γ -Phosphon-*n*-buttersäure.

Neutrales Bariumsals: Das sekundäre Natriumsalz der Säure, mit Bariumchlorid im Überschuß versetzt, gibt auch beim Kochen keine Trübung. Wenn aber die Acidität der Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak abgestumpft wird, entsteht bei etwa 90° eine kräftige, krystallinische Fällung, die, wie schon in der Einleitung hervorgehoben, beim Abkühlen sofort in Lösung geht. Die in der Wärme abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, mit kochendem Wasser schnell gewaschen und lufttrocken analysiert (1). Dasselbe Salz entsteht auch beim Kochen einer Lösung, erhalten durch Neutralisation der Säure mit Baryt (2).

1. 0.2183 g Sbst. gaben 0.1809 g $BaSO_4$ und verbr. 28.05 ccm 0.4997-*n*. NaOH. —

2. 0.0872 g Sbst.: 0.0716 g $BaSO_4$.

$Ba_3(C_4H_6O_5P)_2 + 6H_2O$. Ber. Ba 48.46, P 7.30. Gef. Ba 48.77 (1), 48.32 (2), P 7.10.

Das Calciumsalz verhält sich in Bezug auf die Löslichkeit wie das Bariumsals.

Neutrales Kupfersals: Das Dinatriumsalz gibt mit Kupfersulfat einen blauen Niederschlag, der beim Stehen oder Erhitzen krystallinisch wird.

0.2304 g Sbst. (lufttrocken): 0.0738 g Cu. — 0.1549 g Sbst. (lufttrocken) verbr. 29.23 ccm 0.4997-*n*. NaOH.

$Cu_3(C_4H_6O_5P)_2 + 4H_2O$. Ber. Cu 32.16, P 10.47. Gef. Cu 32.03, P 10.42.

Sekundäres Manganosalz: Wenn man das Dinatriumsalz mit Mangansulfat im Überschuß versetzt, so entsteht schon einige Minuten nach dem Vermischen eine Trübung, und nach einem Tag hat sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Das Filtrat gibt aber beim Kochen noch weitere Fällung, weshalb die ganze Menge auf dem Wasserbade digeriert wurde. Die Fällung wird dann abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert. Wie die Analyse zeigt, entsteht hier nicht, wie bei den niedrigeren Homologen, das neutrale, sondern das saure sekundäre Salz.

0.2414 g Sbst.: 0.1419 g $Mn_2P_2O_7$. — 0.1418 g Sbst. verbr. 32.52 ccm 0.5053-*n*. NaOH.

$(Mn)(H)C_4H_6O_5P + H_2O$. Ber. Mn 22.98, P 12.98. Gef. Mn 22.75, P 12.81.

Das analoge Zinksalz entsteht wie das vorige, nur mit dem Unterschied, daß ein krystallinischer Niederschlag sofort beim Vermischen des Dinatriumsalzes der Säure mit Zinksulfat auftritt.

0.2847 g Sbst.: 0.1731 g $Zn_2P_2O_7$. — 0.1415 g Sbst. verbr. 31.75 ccm 0.4997-*n*. NaOH.

$(Zn)(H)C_4H_6O_5P + H_2O$. Ber. Zn 26.20, P 12.44. Gef. Zn 26.08, P 12.39.

Das tertiäre Bleisalz wird genau wie das der anderen Homologen gewonnen. Die zuerst flockige Fällung wird nach etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade krystallinisch.

0.2608 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.2477 g $PbSO_4$.

$Pb_3(C_4H_6O_5P)_2$. Ber. Pb 65.30. Gef. Pb 64.89.

Das tertiäre Silbersalz scheidet sich als krystallinische weiße Fällung beim Versetzen des Di- oder Trinatriumsalzes der Säure mit Silbernitrat aus. Die Fällung wird dekantiert, abfiltriert und im Dunkeln getrocknet.

0.2875 g Sbst.: 0.2518 g AgCl. — 0.2192 g Sbst. verbr. 25.56 ccm 0.5053-*n*. NaOH.

$Ag_3C_4H_6O_5P$. Ber. Ag 66.22, P 6.35. Gef. Ag 65.92, P 6.51.

Upsala, Medizin.-chem. Institut der Universität, im März 1926.