

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. **Wilhelm Fosseck.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1884.)

Phosphortrichlorid wirkt auf Propion-, Isobutyryl-, Isovaler- und Benzaldehyd in ganz gleichartiger Weise ein. Unter dem Einfluss dieses verwandeln sich die Aldehyde vorerst unter Erwärmen und ohne merkliche Salzsäure-Abspaltung in ein dickflüssiges gelbes bis braunes Öl, welches mit Wasser versetzt, heftig unter starkem Erwärmen und Ausstossen von Salzsäure reagirt. Auf vermehrten Wasserzusatz erfolgt eine Scheidung des Gemisches in zwei Schichten.

Die obere Schichte (beim Benzaldehyd die untere) enthält Aldehyd und ölige Körper, welche wohl der Einwirkung des bei der Reaction freigewordenen Chlorwasserstoffs ihre Entstehung verdanken, die untere, neben Salzsäure, das durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Aldehyd hauptsächlich entstandene Product, eine Phosphor enthaltende organische Säure.

Auf dem Wasserbade eingedampft, erstarrt die filtrirte wässerige Schichte zu einer mehr weniger rothen bis braunen Krystallmasse, welche abgesaugt, zwischen Filterpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, leicht rein zu bekommen ist.

Die so erhaltenen Producte sind reinweiss, in Körner oder Schuppenform krystallisirt, luftbeständig, nicht hygroskopisch, lösen sich sehr leicht in Kalilauge und Wasser, etwas schwerer in Alkohol, noch weniger in Äther und sind fast unlöslich in Benzol. Mit Wasserdampf sind diese Säuren nicht flüchtig. Beim Erhitzen schmelzen sie, bei höherer Temperatur wird die geschmolzene Masse erst roth, bläht sich dann unter Abspaltung

weisser Dämpfe stark auf und hinterlässt beim Glühen einen schwarzen Fleck.

Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat keinen, die mit Ammoniak genau neutralisirte, einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. Die mit Ammoniak in Überschuss versetzte wässrige Lösung der Säure übt auf salpetersaures Silber auch in der Wärme keine reducirende Wirkung.

Mit Barytwasser und Kalilauge neutralisirt, entstehen in Wasser leicht lösliche krystallisirende Salze. Das Kalisalz ist auch in absolutem Alkohol etwas löslich.

Mit überschüssiger wässriger Kalilauge durch mehrere Stunden gekocht, konnte keinerlei Zersetzung der Säure, resp. Abspaltung von Alkohol bewirkt werden.

Die Elementar-Analyse der aus Isobutyraldehyd mit Phosphortrichlorid gewonnenen Substanz, welche in Körnern krystallisirt und bei 168—169° schmilzt, ergab Zahlen, welche auf die empirische Formel $C_4H_{11}PO_4$ stimmen.

Durch die Analyse des Barytsalzes wurde die obige Molekularformel bestätigt und die Einbasicität der Säure erwiesen. Das Barytsalz hat die Formel $Ba(C_4H_{10}PO_4)_2$.

Die aus Isovaleraldehyd dargestellte phosphorhaltige Säure krystallisirt in Schuppen, schmilzt bei 183—184° und gibt bei der Elementaranalyse Zahlen, welche die empirische Zusammensetzung $C_5H_{13}PO_4$ erweisen.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt, der Phosphorgehalt durch Ausfüllen der, durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Phosphorsäure durch Magnesia ermittelt.

Diese aus Valeraldehyd erhaltene Säure ist isomer mit der von Guthrie (Annal. d. Chemie und Pharm. 99, 57) aus Amylalkohol und Phosphorsäure dargestellten und untersuchten „Amyloxydphosphorsäure“, aber in ihren Eigenschaften gänzlich verschieden von dieser.

Dieser Umstand sowohl, ferner die Einbasicität und die Widerstandsfähigkeit gegen Kalilauge berechtigen wohl den Schluss, dass diese Säuren keine von der Phosphorsäure abzuleitenden Äthersäuren darstellen, sondern eine andere Constiution,

vielleicht mit directer Bindung des Kohlenstoffs an Phosphor, besitzen dürften.

Propionaldehyd mit Phosphortrichlorid behandelt, gibt eine analoge, bei 158—160° schmelzende Säure, welche aus alkoholischer Lösung in Schuppen krystallisirt.

Auch das aus Benzaldehyd entstandene Product ist krystallinisch.

Auf Acetaldehyd wirkt Phosphortrichlorid so heftig ein, dass Verkohlung der entstandenen Producte eintritt. Dieser Umstand hinderte bis nun die Darstellung der analogen Säure aus diesem Aldehyd.

Die bereits in Angriff genommenen Versuche über Ermittlung des Reactions-Verlaufes bei der Entstehung dieser phosphorhaltigen organischen Säuren aus Aldehyden und über die Ausmittlung ihrer Constitution, sowie die näheren Details ihrer Darstellung und Untersuchung bleiben einer späteren Mittheilung überlassen.
