

Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure;

von *N. Menschutkin* *).

Wenn man die neutralen Salze und die neutralen Aether der phosphorigen Säure betrachtet, so findet man einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen diesen beiden Klassen von Körpern. Während in den neutralen Salzen die Metalle nur 2 At. Wasserstoff ersetzen, sind in den neutralen Aethern die 3 At. Wasserstoff der phosphorigen Säure durch Alkoholradicale ersetzt. Mehrere organische Säuren zeigen Aehnliches. Die Untersuchung der Milchsäure und anderer analoger Säuren hat zur Entwicklung des Begriffs: *alkoholischer Wasserstoff* geführt, d. i. von Wasserstoff, welcher nicht durch Metalle, wohl aber durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzbar ist. In der Absicht, die Säure $P(C_2H_3O)H_2O_3$ zu erhalten, welche existiren muß, wenn die phosphorige Säure alkoholischen Wasserstoff enthält, habe ich die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure untersucht. Die Reaction geht indessen in etwas anderer Weise vor sich.

Man bringt 1 Aeq. phosphorige Säure und 1 Aeq. Chloracetyl in Röhren, welche man vor der Lampe verschließt und die man während 50 bis 55 Stunden im Oelbad auf 120° erhitzt. Es ist durchaus nothwendig, die Röhren während der Dauer dieses Versuchs zwei- oder dreimal zu öffnen. Jedesmal entweichen große Mengen Chlorwasserstoffsäure. Nach beendigter Einwirkung ist alles Chloracetyl verschwunden, und man findet in der Röhre eine ganz weiße und krystallinische Masse. Man trocknet diesen Körper bei 100°

*) Compt. rend. LIX, 295.

in einem Kohlensäurestrom. Die Chlorwasserstoffsäure entweicht vollständig; zugleich destillirt Essigäure über.

Die Analysen des auf diese Art erhaltenen Körpers ergaben, daß seine Zusammensetzung bei jeder Darstellung wechselt. Man löst ihn in Wasser und neutralisirt die stark saure Lösung fast vollständig mit Kali. Durch Eindampfen der Flüssigkeit erhält man Krystalle. Eine zweite Krystallisation giebt schöne schief-rhombische Krystalle, welche das Kalisalz einer neuen Säure sind, für die ich die Bezeichnung *acetopyrophosphorige Säure* vorschlage.

Die acetopyrophosphorige Säure wurde erhalten durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird zu Syrupconsistenz eingedampft und dann unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt. Sie wird zu einer krystallinischen Masse, die in hohem Grade der phosphorigen Säure ähnlich sieht, nur weniger zerfließlich als diese ist. Die Analyse ergab für sie eine der Formel $P_2(C_2H_3\Theta)H_3\Theta_5 + 2 H_2\Theta$ entsprechende Zusammensetzung. Das Krystallisationswasser geht bei 100^0 weg.

	berechnet	gefunden
C_2	12,76	11,90
H_3	3,18	3,60
P_2	32,97	33,45
Θ_5	51,09	—
	<hr/> 100,00	
$2 H_2\Theta$	16,07	16,10.

Die acetopyrophosphorige Säure ist eine dreiatomige aber zweibasische Säure. Das Bleisalz, welches Pb_3 enthält, ist ein überbasisches Salz, wie die Bleisalze vieler mehratomigen organischen Säuren. Die acetopyrophosphorige Säure schmilzt nicht, aber bei hinreichend hoher Temperatur zersetzt sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Kalisalz. — Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $P_2(C_2H_3\Theta)HK_2\Theta_5 + 2^{1/2} H_2\Theta$. Bei 110^0 entweichen $1^{1/2} H_2\Theta$ und das Salz bleibt mit $1 H_2\Theta$ verbunden.

	berechnet	gefunden
C_2	8,51	8,35
H_6	2,12	2,07
K_2	27,65	27,55
P_2	21,98	22,14
Θ_7	39,74	—

 100,00

 $1\frac{1}{2} \text{H}_2\Theta$ 9,5 10,57.

Bei 120° wird das Salz wasserfrei. Die Formel



verlangt 29,54 pC. Kalium; gefunden wurden 28,81 pC.

	berechnet	gefunden
$2\frac{1}{2} \text{H}_2\Theta$	15,95	16,31.

Die Krystalle sind sehr löslich in Wasser. Sie verwittern rasch und zerfallen dabei in Stücke nach einer sehr leicht zu erhaltenden Spaltungsrichtung. Durch Kochen mit überschüssigem Kali wird dieses Salz zu essigsäurem und phosphorigsäurem Salz gespalten.

Das *Barytsalz* $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_3\Theta)\text{HBa}_2\Theta_5$ erhält man durch Fällung des Kalisalzes mit einem löslichen Barytsalz. Der Niederschlag wird mit der Zeit krystallinisch.

	berechnet	gefunden
C_2	7,42	—
H_4	1,23	—
Ba_2	42,40	43,00
P_2	19,10	19,36
Θ_6	29,85	—

 100,00.

Das *Bleisalz* bildet einen weissen Niederschlag.

	berechnet	gefunden
C_2	4,84	4,61
H_2	0,60	0,97
Pb_2	62,66	62,19
P_2	12,51	12,12
Θ_6	19,39	—

 100,00.

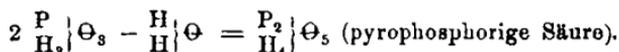
Salpetersaures Silber giebt mit dem Kalisalz einen weissen Niederschlag. Bringt man diesen Niederschlag auf ein Filter, so reducirt sich das Silber fast augenblicklich.

Die Bestimmungen des Phosphors wurden in der Art ausgeführt, dafs die Substanz mit concentrirter Salpetersäure in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 150° erhitzt wurde. Die Oxydation geht sehr langsam vor sich und erfordert gewöhnlich mehr als 30 Stunden.

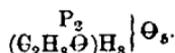
Die Einwirkung des Chloracetyls auf die phosphorige Säure wird ausgedrückt durch die Gleichung :



Was die Constitution der acetopyrophosphorigen Säure betrifft, so kann man sie in der Art auffassen, dafs man diesen Körper als pyrophosphorige Säure betrachtet, in welcher 1 At. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.



Ersetzt man in der Formel der pyrophosphorigen Säure 1 At. Wasserstoff durch Acetyl, so erhält man die typische Formel der acetopyrophosphorigen Säure, nämlich



Die Existenz der acetopyrophosphorigen Säure deutet darauf hin, dafs alkoholischer Wasserstoff in der phosphorigen Säure enthalten ist, und macht die Existenz der acetophosphorigen Säure $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{H}_2\text{O}_3$ wie auch die der pyrophosphorigen Säure $\text{P}_2\text{H}_1\text{O}_5$ sehr wahrscheinlich. Ich beschäftige mich jetzt damit, diese Vermuthungen zu prüfen.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt, welchem ich meinen Dank für seinen wohlwollenden Rath auszusprechen habe.

