

147. Zur Papierchromatographie phosphororganischer Verbindungen

von Th. Weil.

(10. VI. 55).

Im Laufe früherer¹⁾ und laufender Arbeiten über phosphororganische Verbindungen stellten wir immer wieder den Mangel an guten Reaktionen zum qualitativen Nachweis dieser Verbindungen fest. Die Säuregruppen $-P(OH)_2$, $-PO(OH)_2$ und $=POOH$ sind nicht sehr reaktionsfähig, und Reaktionen, wie sie bei den Carbonsäuren bekannt sind, lassen sich mit ihnen nicht durchführen. Diese Verbindungen sind auch weniger reaktionsfähig als die entsprechenden As und Sb enthaltenden Säuren. Die übliche Nachweismethode ist die Zerstörung der Substanz, z. B. durch Glühen mit CaO und Nachweis von PO_4''' im Rückstand. Die Phosphinigsäuren²⁾ spalten bei trockenem Erhitzen das ihnen entsprechende Phosphin ab, welches in kleinsten Mengen durch den charakteristischen Geruch festgestellt werden kann. Die Phosphinigsäuren wirken auch reduzierend; so wird z. B. Ag^+ zu Ag reduziert. Diese Reaktionen sind aber nicht spezifisch, besonders nicht in Anwesenheit anorganischer Phosphorverbindungen.

Da wir uns hauptsächlich mit Phosphin-, Phosphon- und Phosphinigsäuren befassten, suchten wir nach Reaktionen, welche einen schnellen Nachweis dieser Verbindungen erlauben, da sie häufig bei Synthesen nebeneinander entstehen. Phosphinigsäuren einerseits und Phosphon- und Phosphinsäuren andererseits lassen sich auf Grund ihres Verhaltens gegen $AgNO_3$ gut unterscheiden. Schwer unterscheidbar sind die Phosphon- und Phosphinsäuren. – Die geeigneten, wenn auch nicht sehr spezifischen Reaktionen, sind in Tab. 1 zusammengefasst. Sie wurden hauptsächlich an den Phenyl und p-Tolylverbindungen erprobt.

Als beste Methode zur Reinheitsprüfung und Identifizierung der phosphororganischen Säuren fanden wir die Trennung mit Hilfe der Papierchromatographie. Die R_f -Werte derjenigen Säuren, die in der Praxis zusammen vorkommen können, sind so verteilt, dass diese ohne weiteres getrennt werden können. Mit Hilfe von Durchlaufchromatogrammen lassen sich sogar Isomerengemische trennen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer einfachen Analyse der bei

¹⁾ Helv. **35**, 1412 (1952); **36**, 142 (1953); **37**, 654 (1954).

²⁾ Betr. Nomenklatur s. *Beilstein*, 2. Ergänzungswerk, Bd. 16. Phosphinigsäure: $R-P(OH)_2$; Phosphonsäure: $R-PO(OH)_2$; Phosphinsäure: $R_2=POOH$.

der Darstellung der Säuren nach der *Friedel-Crafts*-Methode entstehenden Isomerengemische.

Wir danken Herrn Prof. *I. Kalugai* (Haifa) und Herrn Prof. *H. Erlenmeyer* (Basel) für das Interesse, welches sie unserer Arbeit entgegengebracht haben. Ebenso danken wir Frl. *M. Schuster* (Basel) für ihre wertvolle Hilfe bei dem in Basel ausgeführten Teil dieser Arbeit.

Wir danken auch den *Victor Chemical Works*, Chicago, für die uns zur Verfügung gestellten Muster von Phenylphosphinigsäure und Phenylphosphonsäure.

Experimentelles.

1. Reaktionen:

Tabelle 1.

| | $R-P(OH)_2$ | $R-PO(OH)_2$ | R_2POOH | R_3P |
|---|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Erhitzen mit Mg und Zugabe von H_2O nach Erkalten | PH_3 | PH_3 | PH_3 | PH_3 |
| Trockenes Erhitzen | Phosphin | — | — | — |
| Ag \cdot | braun-schwarze Färbung | — | — | weisser Niederschlag |
| Al \cdot | Niederschlag weiss, sofort | Niederschlag weiss, nach Erwärmen | Niederschlag in der Kälte | — |
| KMnO $_4$ | Entfärbung | — | — | Entfärbung nach Erwärmen |
| Br $_2$ (in CCl $_4$) . . | — | — | — | Entfärbung |

2. Papierchromatographische Trennung: Aufsteigend; zu Zylindern zu-sammengerollte Papierbogen (Format 28 \times 30 cm). *Whatman* Nr. 1.

Lösungsmittel: Collidin- H_2O : Laufzeit ca. 40 Std. Butanol-2-n. NH_3 : Laufzeit ca. 16 Std.

Trocknen: Bei Collidin- H_2O : 1 Std. bei 40° und 1 Std. bei 110°; bei Butanol- NH_3 : 1 Std. bei 40°.

Entwickeln: a) Mit 0,1-proz. Lösung von Phenolrot in Alkohol, mit wenig 2-n. NaOH auf alkalisch (violett) eingestellt. Man erhält gelbe Flecke auf violetterm Grund. Die Flecke erreichen kurze Zeit nach dem Spritzen ein Maximum an Schärfe, verschwinden dann rasch infolge der sauren Reaktion der Laborluft. Sie können wieder sichtbar gemacht werden durch Aufblasen von NH_3 -Gas.

b) Mit gesättigter alkoholischer Lösung von AgNO $_3$. Nach Eintrocknen des Lösungsmittels belichtet man an der Sonne und erhält weisse Flecken auf braunem Grund.

Aufgetragene Mengen: 50 γ (0,005 cm 3 einer 1-proz. Lösung) der Substanz in Alkohol.

Empfindlichkeit: Mengen bis zu ca. 20 γ können noch sichtbar gemacht werden.

R $_f$ -Werte siehe Tab. 2.

Zur Trennung von o- und p-Tolylphosphinigsäure verwendeten wir ein absteigendes Chromatogramm mit Butanol-2-n. NH_3 als Lösungsmittel, bei einer Laufzeit von 24 Std. Wir fanden, dass das p-Isomere rascher wandert. Bei der Analyse eines Gemisches, das durch Hydrolyse von nach *Friedel-Crafts* hergestelltem Tolyl-dichlorphosphin gewonnen worden war, fanden wir die den o- und p-Isomeren entsprechenden Flecke der Phosphon- und Phosphinigsäuren.

Tabelle 2.

| | Collidin-H ₂ O R _f bei 20° | Butanol-2n. NH ₃ R _{Ph} -P(OH) ₂ **) bei 27° |
|---|---|--|
| Phenyl-P(OH) ₂ | 0,62 | 1,00 |
| Phenyl-PO(OH) ₂ | 0,44 | sehr klein |
| (Phenyl) ₂ -POOH | 0,72 | 1,60 |
| p-Tolyl-P(OH) ₂ | 0,66 | 1,26 |
| p-Tolyl-PO(OH) ₂ | 0,49 | 1,14 |
| (p-Tolyl) ₂ -POOH | 0,76 | 1,90 |
| o-Tolyl-P(OH) ₂ | 0,64 | 1,25 |
| p-Äthylphenyl-P(OH) ₂ | 0,71 | 1,52 |
| p-Bromphenyl-P(OH) ₂ | 0,69 | 1,52 |
| p-Chlorphenyl-PO(OH) ₂ | 0,59 | 0,17 |
| m-Nitrophenyl-PO(OH) ₂ | 0,48 | sehr klein |
| α-Naphtyl-P(OH) ₂ | 0,66 | 1,42 |
| β-Naphtyl-P(OH) ₂ | 0,67 | 1,44 |
| α-Naphtyl-PO(OH) ₂ *) | 0,33 | 0,15 |
| β-Naphtyl-PO(OH) ₂ *) | 0,29 | 0,13 |

*) Als Na-Salz.

**) R_{Ph}-P(OH)₂ = Laufstrecke der Substanz/ Laufstrecke Phenyl-P(OH)₂.

SUMMARY.

Phosphonous, phosphinic and phosphinous acids are easily separated by paper chromatography.

Israel Institute of Technology, Department of Chemistry, Haifa (Israel).
Anstalt für anorganische Chemie, Universität Basel.

148. Über β-Cyclopentylserin

von R. Roth und H. Erlenmeyer.

(29. VI. 55.)

Dass Aminosäuren, die mit einer „unnatürlichen“ Gruppe substituiert sind, als Antimetaboliten wirken können, ist bei verschiedenen Verbindungstypen beobachtet worden¹⁾.

¹⁾ Vgl. H. F. Friedman, Influence of Isosteric Replacement upon Biological Activity. First Symposium of Chem. Biol. Correlation. Nat. Acad. Sci., Washington 1951; J. J. Biesele & J. A. Jacquez, Ann. N.Y. Acad. Sci. **58**, 1276 (1954); V. Du Vigneaud, H. Jr. McKennis, S. Simmonds, K. Dittmer & G. B. Brown, J. biol. Chemistry **159**, 385 (1945); K. Dittmer, G. Ellis, H. Jr. McKennis & V. Du Vigneaud, J. biol. Chemistry **164**, 761 (1946); W. M. Harding & W. Shive, J. biol. Chemistry **206**, 402 (1954); J. A. More, J. R. Dice, E. D. Nicolaides, R. D. Westland & E. J. Wittle, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2884 (1954); F. Bergel & J. A. Stock, J. chem. Soc. **1954**, 2409; Å. Jönsson, Acta chem. scand. **8**, 1203, 1211 (1954); K. T. Potts, J. chem. Soc. **1955**, 1632.