

nicht die allergeringste Wirkung aus. Da das Dibenzylphosphin keine Verbindung eingeht, so musste man sich begnügen die Formel



durch die Analyse der Substanz selbst festzustellen:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,50	78,75	78,37	—
Wasserstoff	7,01	6,99	6,77	—
Phosphor	14,49	—	—	13,6
	100,00.			

Die Bildung des Dibenzylphosphins erfolgt nach der Gleichung:
 $2 C_7 H_7 Cl + H_3 P. HI + Zn O = (C_7 H_7)_2 H P. HI + Zn Cl_2 + H_2 O.$

Benzylphosphin und Dibenzylphosphin sind aber nicht die einzigen phosphorhaltigen Producte der Einwirkung des Benzylchlorids auf das Jodphosphonium. Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins enthält noch einen anderen Phosphorkörper. Der Gedanke lag nahe, in dieser Flüssigkeit die Gegenwart des Tribenzylphosphins zu vermuthen; es ist mir indessen trotz mehrfacher Anläufe bis jetzt nicht gelungen, diesen Körper zu fassen. Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins besteht zum grossen Theile aus einer klebrigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen, mit Blei verbindbaren Substanz, welche einer kleinen Menge krystallisirbarer Materie, die möglicher Weise nichts anderes ist als Dibenzylphosphin, hartnäckig anhängt. Alle Versuche, diese klebrige Substanz, welche saure Eigenschaften zu haben scheint, in eine der Analyse zugängliche Form zu bringen, sind bis jetzt gescheitert.

Bei Anstellung der hier beschriebenen Versuche, die zum grossen Theile schon im Laufe des verflossenen Sommers ausgeführt wurden, habe ich mich noch der werthvollen Hülfe des Hrn. F. Hobrecker erfreut, für welche ich ihm schliesslich meinen besten Dank ausspreche.

35. A. W. Hofmann: Ueber die Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, XCV; vorgetragen vom Verfasser.)

Bei mehrfachen Phosphorbestimmungen, welche im Laufe der neuen Untersuchungen über die Phosphine ausgeführt worden sind, ergab es sich, dass diese Körper, und zumal die Glieder der Methylreihe, Oxydationsmitteln gegenüber, eine ganz bemerkenswerthe Beständigkeit zeigen. Wurden die Körper nach der von Hrn. Carius vorgeschlagenen Methode mit Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so ist, wenn nach der ursprünglichen Angabe mit einer nicht

ganz concentrirten Salpetersäure und bei mässiger Temperatur gearbeitet wurde, mehrfach der Fall vorgekommen, dass die dem Rohre entnommene Flüssigkeit in geeigneter Weise mit Magnesiumsalzen behandelt, gar keinen Niederschlag gab. Liess man die stärkste rauchende Salpetersäure bei höheren Temperaturen wirken, so bildete sich allerdings Phosphorsäure, aber nur, wenn man bei den ganz extremen Temperaturen operirte, wie sie Hr. Carius*) in seiner späteren Vorschrift empfiehlt, wurde die ganze Menge des Phosphors durch Magnesiumsalze fällbar gemacht. Es schien von Interesse die Producte, welche sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die primären und secundären Phosphorbasen bilden und welche Hr. Paul Thenard bei seiner unvollendet gebliebenen Untersuchung der Phosphorbasen wahrscheinlich, theilweise wenigstens, schon in den Händen gehabt, aber nicht genauer erforscht hat, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Der Versuch hat gezeigt, dass unter diesen Umständen neue Säuren von grosser Beständigkeit und nur geringer Flüchtigkeit entstehen und es war hiermit für diese ganze Gruppe von Phosphorkörpern auch alsbald eine sehr einfache Methode der Phosphorbestimmung gegeben. Man brauchte die zu untersuchende Substanz nur, je nach den Umständen, in starker Salzsäure oder Salpetersäure zu lösen, die Flüssigkeit langsam mit rauchender Salpetersäure zu versetzen und die Lösung nach dem Eindampfen mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat zu behandeln, zu trocknen und im Tiegel zu schmelzen; auf diese Weise erfolgte die Oxydation des Phosphors leicht und vollständig. Alle im Folgenden erwähnten Phosphorbestimmungen sind auf diese Weise ausgeführt worden.

Versuche in der Methylreihe.

Monomethylphosphinsäure. Um das Oxydationsproduct des Methylphosphins in grösserer Menge zu erhalten, wurde ein langsamer Strom des Gases direct in rauchende Salpetersäure geleitet. Es wäre unnöthig gewesen, für diesen Zweck das Phosphingas im reinen Zustande darzustellen. Es genügte, das Methylphosphingas zu verwenden, wie es sich aus dem Rohproduct der Einwirkung des Jodmethyls auf Jodphosphonium und Zinkoxyd durch Behandlung mit Wasser entbindet.**). Dieses Gas enthält stets geringe Mengen von Phosphorwasserstoff, welcher sich bei der Berührung mit der rauchenden Salpetersäure entzündet und leicht Veranlassung zu kleinen Explosionen giebt. In dem Masse, als das Methylphosphin reiner wird, werden diese Verpuffungen seltener und hören endlich gänzlich auf.

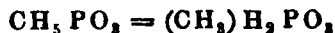
*) Carius, Diese Berichte 1870, S. 697.

**.) Hofmann, Diese Berichte 1871, S. 606.

Immer aber erscheint in Folge derselben mehr oder weniger Phosphorsäure unter den Oxydationsproducten. Zur Entfernung der Salpetersäure wurde die Flüssigkeit mehrfach auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand alsdann in Wasser gelöst und zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Bleioxyd gekocht. Es entstand ein in Wasser unlösliches Bleisalz, welches sich aber in Essigsäure auflöste und dabei nicht unerhebliche Mengen Bleiphosphat zurückliess. Wird diese essigsäure Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei befreit, so bleibt der neue Körper nach dem Verjagen der Essigsäure auf dem Wasserbade als eine ölige Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten bald zu einer weissen wallrathähnlichen Krystallmasse erstarrt. Die so gewonnenen Krystalle, welche sich in bestimmbarren Formen nicht erhalten liessen, sind hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich. In Wasser lösen sie sich leicht; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt einen angenehmen sauren Geschmack. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol. In Aether sind sie etwas weniger löslich als in Alkohol; die alkoholische Lösung wird indessen durch Aether nicht gefällt. Bemerkenswerth ist die Stabilität der Substanz; dass sie von rauchender Salpetersäure nicht verändert wird, ergiebt sich schon aus ihrer Darstellung, allein sie lässt sich zum Oefteren selbst mit Königswasser eindampfen, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Die neue Verbindung schmilzt bei 105° , sie ist, zum grossen Theile wenigstens, ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen aber entwickelt sich etwas brennbares Gas, und es bleibt ein Rückstand von wenig Phosphorsäure, dem mehr oder weniger Kohle beigemischt ist.

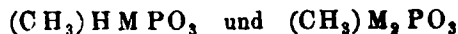
Die Analyse zeigte, dass das Methylphosphin bei der Behandlung mit Salpetersäure 3 Atome Sauerstoff fixirt hat. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

Theorie		Versuch				
		I.	II.	III.	IV.	
C	12	12,50	13,21	12,5	—	—
H ₃	5	5,21	5,43	5,26	—	—
P	31	32,29	—	—	33,85	32,09
O ₃	48	50,00	—	—	—	—
	<u>96</u>	<u>100,00</u>				

Die neue Substanz ist eine wohlcharakterisirte Säure; ich will sie mit dem an die Spitze des Paragraphen gestellten Namen Methylphosphinsäure oder schlechtweg Methylphosphinsäure bezeichnen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, deren Zusammensetzung in den Formeln



gegeben ist.

Die primären (sauren) Salze entstehen bei der Einwirkung der Metallcarbonate oder bei unvollkommener Sättigung mit den freien Basen. Zur Darstellung der secundären (neutralen) Salze muss die Säure mit den freien Basen vollständig gesättigt werden; sie lassen sich indessen auch aus den Carbonaten darstellen, wenn letztere, wie dies bei den Alkalicarbonaten der Fall ist, die frei werdende Kohlensäure fixiren können. Die primären Methylphosphinate haben eine saure Reaction, die secundären Salze reagiren alkalisch. Die Alkalisalze sind löslich und nur wenig krystallisationsfähig; die Ammoniumsalze verlieren beim Abdampfen das Ammoniak und hinterlassen die Säure. Von den Metallsalzen, zumal den primären, sind viele unlöslich oder schwerlöslich.

Methylphosphinsäures Silber. Wird die Säure mit Silberoxyd gesättigt und die Lösung bis zur Consistenz eines Syrups eingedampft, so schießt das primäre Silbersalz in schönen weissen Nadeln an, welche sich aber bei der Berührung mit Wasser und selbst mit Alkohol ausserordentlich leicht unter Abscheidung der freien Säure in das secundäre Salz verwandeln.

Die Analyse des mittelst Silberoxyds gewonnenen und mit Wasser gewaschenen Salzes gab Zahlen, welche zeigten, dass man es mit einem nahezu reinen secundären Salze zu thun hatte. Um dieses Salz ganz rein zu erhalten, wurde die Lösung der Säure mit Ammoniak möglichst genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein weisser, amorpher, in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag.

Die Formel dieses Salzes



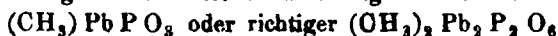
verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C	12	3,87	3,83	—	—	—
H ₃	3	0,97	0,99	—	—	—
Ag ₂	216	69,68	—	68,84	69,43	69,44
P	31	10,00	—	9,99	—	—
O ₃	48	15,48	—	—	—	—
	<u>310</u>	<u>100,00</u>				

Methylphosphinsäures Blei. Kocht man eine wässrige Lösung von Methylphosphinsäure mit einer nicht ganz ausreichenden Menge Bleioxyd, so beobachtet man gleichzeitig die Bildung des primären und des secundären Salzes, welches letztere als weisses, schweres, amorphes Pulver in der heissen Flüssigkeit zu Boden sinkt, während ersteres beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen, langen, glänzenden, weissen Nadeln anschiesst. Das Salz zerlegt sich bei dem Waschen mit Wasser, wie die Silberverbindung, in das secundäre Salz und freie

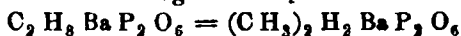
Säure; in der That gaben mehrere mit den gewaschenen Krystallen angestellte Analysen Zahlen, welche zwischen den dem primären und secundären Salze entsprechenden Werthen liegen.

Das secundäre Salz wird indessen ohne Schwierigkeit rein erhalten, wenn man die Lösung des gleich zu erwähnenden Bariumsalzes mit Bleizucker fällt. Es ist ein weisser in Wasser nahezu unlöslicher, in Essigsäure löslicher Niederschlag von der Formel



	Theorie	Versuch
Blei	78,77	78,77.

Methylphosphinsäures Barium. Es wurde durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat, Verdampfen des Filtrats zur Syrupconsistenz und Fällen mit Alkohol erhalten. Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches sich in Wasser leicht löst. Die wässrige Lösung liefert beim langsamen Verdampfen keine Krystalle, sondern trocknet zu einem Gummi ein. Bei der Analyse erwies sich die so dargestellte Verbindung als das primäre Salz



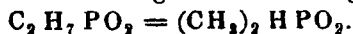
	Theorie	Versuch
Barium	41,9	42,25

Die Methylphosphinsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die methylphosphorige Säure; man braucht aber nur die über letztere vorliegenden Angaben mit dem oben Mitgetheilten zu vergleichen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass man sich hier zwei absolut verschiedenen Individuen gegenüber befindet. Die methylphosphorige Säure ist eine nicht krystallinische ephemere Verbindung, welche sich schon beim gelinden Erwärmen in phosphorige Säure und Methylalkohol zersetzt und daher mit der ausserordentlich stabilen Methylphosphinsäure, welche sich destilliren lässt, nicht verwechselt werden kann.

Dimethylphosphinsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich eine Säure, welche aus der secundären Methylbase durch die Einwirkung der Salpetersäure entsteht.

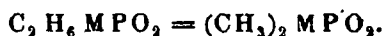
Für die Darstellung der Verbindung wurde die salzsaure Lösung von Dimethylphosphin angewendet, welche man erhält, wenn man das Rohproduct der Einwirkung des Jodphosphoniums auf das Jodmethyl nach dem Austreiben des Methylphosphins durch Wasser, mit Alkali destillirt und das entwickelte Dimethylphosphin in Chlorwasserstoffsäure leitet. Vermischt man diese Lösung mit rauchender Salpetersäure, so erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von salpetersauren Dämpfen zum Sieden. Die concentrirte saure Lösung wurde zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft, alsdann auch letztere, soweit als thunlich durch Erhitzen verjagt und die Flüssigkeit schliesslich zur Entfernung aller Salzsäure mit Silber-

oxyd gesättigt und die von dem Chlorsilber abfiltrirte Silbersalzlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Diese Lösung von Neuem auf dem Wasserbade eingedampft, erstarrt allmählich zu einer weissen paraffinartigen, an der Luft schwach braun werdenden Krystallmasse, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich ist. Diese Lösungen haben eine entschieden saure Reaction. Die Krystalle schmelzen schon bei 76°; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich ohne Zersetzung; das Destillationsproduct zeigt denselben Schmelzpunkt wie die undestillirte Säure. Die Dimethylphosphinsäure ist für die Analyse weniger geeignet als die Methylphosphinsäure; man hat sich daher begnügt, ihre Zusammensetzung durch die Analyse des Silbersalzes festzustellen. Aus der Untersuchung dieses Salzes ergibt sich die Formel



Das Dimethylphosphin hat daher bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht 3 Atome Sauerstoff, wie das Methylphosphin, sondern nur 2 Atome aufgenommen.

Die Dimethylphosphinsäure bildet nur eine Reihe von Salzen von der Formel



Dimethylphosphinsaures Silber. Das Salz wurde durch Sättigen der rohen noch Salzsäure enthaltenden Säure mit Silberoxyd, Abdampfen der filtrirten Lösung und Fällung der höchst concentrirten Flüssigkeit mit absolutem Alkohol gewonnen. Es sind feine verfilzte weisse Nadeln, ausserordentlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether. Das Silbersalz hat die Formel



welcher folgende Werthe entsprechen

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₂	24	11,94	11,99	—	—
H ₆	6	2,99	3,01	—	—
Ag	108	53,73	—	52,84	53,76
P	31	15,42	—	—	—
O ₃	32	15,92	—	—	—
	<u>201</u>	<u>100,00</u>			

Dimethylphosphinsaures Barium. Durch Kochen der reinen Säurelösung mit einem Ueberschusse von gefälltem Bariumcarbonat wird eine neutrale Flüssigkeit erhalten, welche auf dem Wasserbade verdampft zu einem klaren Firniss eintrocknet. Mit einem harten Körper berührt, wird dieser Firniss undurchsichtig und zeigt Neigung zum Krystallisiren. Er ist auch in Weingeist löslich.

Dimethylphosphinsaures Blei. Darstellung wie die des Bariumsalzes, nur dass das Blei nicht als Carbonat, sondern als Oxyd angewendet wurde. Auch in den Eigenschaften gleicht es dem Barium-

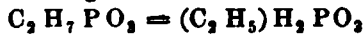
salz; der Firnis löst sich in wenig Wasser, trübt sich aber bei Zusatz einer grösseren Menge. Einige Bleibestimmungen zeigten überschüssiges Blei, was nicht befremden kann, wenn man die grosse Neigung des Bleis basische Salze zu bilden und die Abwesenheit aller Kennzeichen bedenkt, welche die Reinheit der Verbindung garantiren.

Versuche in der Aethylreihe.

Um die in der Methylreihe gesammelten Erfahrungen noch an weiteren Beobachtungen zu prüfen, habe ich auch die den neuen Säuren entsprechenden Aethylkörper einem allerdings nur cursorischen Studium unterworfen.

Aethylphosphinsäure. Darstellung, Aussehen und Eigenschaften dieser durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylphosphin gebildeten Säure gleichen in jeder Beziehung denen des entsprechenden Methylphosphinkörpers. Die Aethylverbindung schmilzt schon bei 44° und lässt sich ebenfalls destilliren. Sie ist gleichfalls in Wasser ausserordentlich löslich, wird aber anfangs nur schwer von Wasser benetzt.

Die Zusammensetzung



wurde durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt.

Es wurde durch theilweise Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Fällung der concentrirten Flüssigkeit mit Alkohol und Waschen des Niederschlags mit Wasser gewonnen. Amorphes, gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, von der Formel



Theorie

Versuch

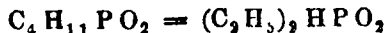
I.

II.

Silber	66,66	66,54	65,81
--------	-------	-------	-------

Die letzte Zahl (II) bezieht sich auf ein Salz, welches wie oben beschrieben dargestellt worden war, nur dass man in der Hoffnung, das primäre Silbersalz zu erhalten, den durch Alkohol gefällten Niederschlag nicht mit Wasser gewaschen, sondern nur abgepresst hatte.

Diethylphosphinsäure. Auch bei der Behandlung des Diethylphosphins mit Salpetersäure werden dieselben Erscheinungen beobachtet, wie in dem entsprechenden Versuche mit Dimethylphosphin. Die gebildete Säure habe ich indessen nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als Flüssigkeit beobachtet; selbst in einer Kältemischung von -25° wurde sie nicht fest. Auch in diesem Falle ist die Zusammensetzung der Säure



durch Darstellung des Silbersalzes und Bestimmung des Silbers in demselben fixirt worden.

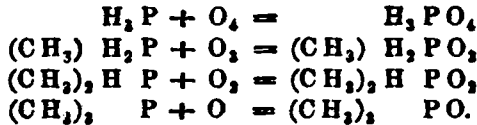
Wird die Lösung der Säure mit Silberoxyd gekocht, bis sie nahezu neutral geworden ist, alsdann eingedampft und mit Alkohol versetzt, so scheiden sich feine, verfilzte Nadeln von diäthylphosphinsaurem Silber aus, welche die Zusammensetzung



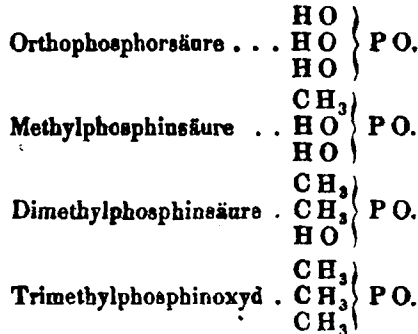
besitzen.

	Theorie	Versuch
Silber . . .	47,16	47,52.

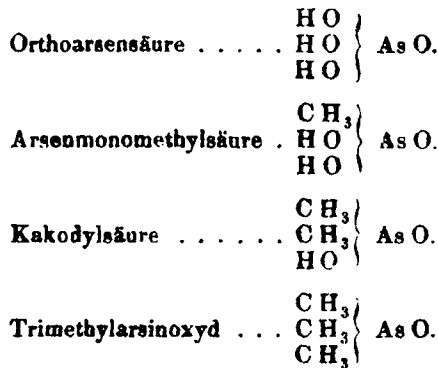
Es ist nicht uninteressant, das Verhalten des Phosphorwasserstoffs unter dem Einflusse kräftiger Oxydationsmittel mit demjenigen seiner methylirten und äthylirten Substitutionsproducte zu vergleichen. Der Phosphorwasserstoff fixirt bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure 4 Atome Sauerstoff und verwandelt sich in die dreibasische Orthophosphorsäure; das Methylphosphin verbindet sich nur mit 3 Atomen Sauerstoff, indem die zweibasische Methylphosphinsäure gebildet wird; unter denselben Bedingungen eignet sich das Dimethylphosphin nicht mehr als 2 Atome Sauerstoff an, um in die einbasische Dimethylphosphinsäure überzugehen; das Trimethylphosphin endlich fixirt nur 1 Atom Sauerstoff; es entsteht das schon vor Jahren von Hrn. Cahours und mir beobachtete Trimethylphosphinoxyd, welches sich nicht mehr mit Metallen verbindet. Man gelangt auf diese Weise zu folgender Reihe:



Ein Blick auf diese Reihe zeigt zunächst, dass alle hier verzeichneten Körper sich an die Phosphorsäure anlehnen. Die aus den Methylphosphinen entstehenden Körper sind Phosphorsäuren, deren Hydroxylgruppen stufenweise durch Methyl ersetzt sind.



Diese symmetrisch gegliederte Reihe steht nicht allein. Eine ganz analoge Reihe leitet sich von der Orthoarsensäure ab; ihre Glieder entstehen aber in anderer Weise als die Phosphorkörper. Die der Methylphosphinsäure entsprechende Verbindung ist die von Hrn. Baeyer *) entdeckte Arsenmonomethylsäure, die der Dimethylphosphinsäure correspondirende, die altbekannte Kakodylsäure von Hrn. Bunsen, das Trimethylarsinoxyd endlich ist von Hrn. Cahours **) durch Oxydation des Trimethylarsins erhalten worden.



Mit der Darstellung der Methyl- und Dimethylphosphinsäure hat demnach die unverkennbare Analogie der beiden Elemente, Phosphor und Arsen, welche sich bereits nach so mannichfaltigen Richtungen hin hat verfolgen lassen, eine neue Bestätigung gefunden. Ich hoffe, dass die Fortsetzung dieser Studien solcher Bestätigungen noch andere bringen wird, und zweifle namentlich nicht, dass man für die Glieder der Kakodylreihe, aus denen man die Arsenmonomethylsäure und die Kakodylsäure gewonnen hat, bald auch die analogen Phosphorkörper auffinden wird, wie denn auch die Entdeckung der primären und secundären Arsine, deren Oxydation dieselben Säuren liefern würde, nicht lange mehr auf sich warten lassen dürfte.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliessen, ohne dankbar der trefflichen Hilfe zu gedenken, welche mir Hr. E. Mylius bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CV. 268, CVII. 286.

**) Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXII. 280.