

Das gebildete Product zeigt auch im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit dem Cyamelid.

Es ist dies die einzige Bildungsweise der in Wasser unlöslichen Modification des Polyformaldehyds in völlig trockenem Zustande, die bis jetzt beobachtet werden konnte.

351. A. W. v. Hofmann und F. Mahla: Ueber Diäthylthiophosphinsäure, deren Salze und Derivate.

(Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. DCCCLXXXX, vorgetragen von Hrn. Mahla.)

In der im Jahre 1871 veröffentlichten Arbeit »Ueber die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs«¹⁾ war die kurze Anmerkung eingeflochten, dass sich Mono- und Diäthylphosphin mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff zwar vereinige, dass aber diese Verbindungen nicht, wie die entsprechenden Derivate des Triäthylphosphins krystallinische Substanzen, sondern Flüssigkeiten seien.

Es schien von Werth das Verhalten der Phosphine zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff näher zu studiren, und wir freuen uns mittheilen zu können, dass es uns nach vielen vergeblichen Versuchen endlich gelang, wohl definirte Schwefelverbindungen des Mono- sowie des Diäthylphosphins darzustellen.

Die meisten dieser Körper sind prächtige, mehrere davon diamantglänzende, krystallisirende Substanzen.

Während aber das bis jetzt besterkannte geschwefelte Phosphin, das Triäthylphosphinsulfid, ein neutrales Verhalten zeigt, sind die Schwefelverbindungen des primären sowohl als des secundären Aethylphosphins gut charakterisirte Säuren.

Obschon sich die von uns bisher angestellten Versuche auch auf die Schwefelverbindungen des Monoäthylphosphins erstrecken, müssen wir uns doch vor der Hand auf die Beschreibung der mit dem Diäthylphosphin erzielten Resultate beschränken. Ebenso muss die Beschreibung derjenigen Verbindungen einstweilen unterbleiben, welche durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf beide Phosphine erhalten wurden. Sie sollen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Für alle unsere Versuche wurden die Phosphine nach der ursprünglich gegebenen Vorschrift²⁾ durch Digestion eines Gemenges

¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte IV, 433.

²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte IV, 430.

von Zinkoxyd, Jodphosphonium und Jodäthyl dargestellt. Da ganz beträchtliche Quantitäten von Aethylphosphinen hergestellt werden mussten, so hatten wir Gelegenheit uns zu überzeugen, dass die schon früher angegebene Digestionstemperatur von 150° die geeignetste ist, ein gutes Resultat zu erzielen.

Wenn die Einschlussröhren während 6 Stunden genau auf dieser Temperatur gehalten wurden, so zeigte sich der Röhreninhalt stets vollkommen weiss-krySTALLINISCH.

Bei der Herstellung des primären Aethylphosphins wurde die Bemerkung gemacht, dass sich dasselbe zwar durch Wasser abscheidet, aber erst dann vollkommen überdestillirt, wenn die Salzlösung zum Kochen erhitzt wird.

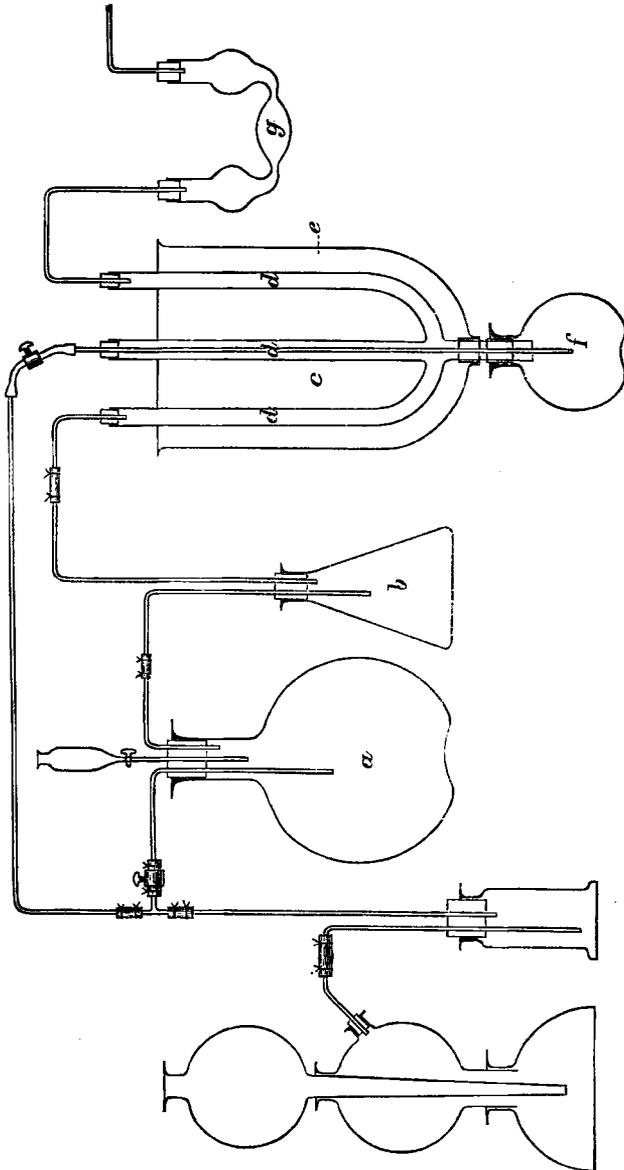
Lässt man die Flüssigkeit, von welcher das Monoäthylphosphin abdestillirt ist, erkalten, so zeigen sich lange weisse Krystallnadeln, welche sehr hygroskopisch und leicht löslich sowohl in Wasser als in Alkohol sind. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung scheiden sie sich in langen Prismen ab, welche den Schmelzpunkt 121° besitzen. Eine vorläufige Untersuchung zeigte, dass sie 64.25 pCt. Jod und 10.18 pCt. Zink enthalten. Diese Zahlen weisen auf ein Jodzink-Jodphosphonium hin; da aber die Substanz fortwährend etwas Phosphin verliert, was durch den Geruch wahrgenommen werden kann, so soll durch eine spätere Untersuchung die Constitution dieses Körpers richtiggestellt werden.

Die von uns benutzte Vorrichtung zur Destillation der Phosphine ist in beigefügter Zeichnung skizzirt:

(Zeichnung siehe Seite 2438.)

Sie besteht aus einem Zersetzungskolben *a* mit dreifach durchbohrtem Kork, in welchen ein Tropftrichter und zwei Glasröhren eingepasst sind. Zwischen dem Condensationsapparat *c* und dem Zersetzungskolben ist ein Gefäss *b* eingeschaltet, welches nach Bedarf abgekühlt werden kann, um mitüberdestillirendes Wasser zurückzuhalten. Als Condensationsvorrichtung wurde ein dreischenkliches Glasrohr *d* gewählt, an dessen tiefstem Punkte ein vierter Röhrenschenkel angeschmolzen ist. Dieser letztere ist so lang, dass er vermittelt eines gut schliessenden Korkes in dem Tubulus einer umgestürzten Glasglocke *e* befestigt werden kann und mit dem daraus hervorstehenden Theil noch in ein Glasgefäss hineinreicht, das als Recipient *f* dient.

Die ganze Vorrichtung ist mit Wasserstoff gefüllt, welcher durch Schwefelsäure gewaschen wird. Eine Röhrenleitung verbindet den Wasserstoffapparat mit dem Zersetzungskolben, eine zweite mit dem Recipienten vermittelt eines dünnen Glasrohres, welches durch den mittleren Schenkel des Condensationsapparates und durch den ange-



schmolzenen Röhrenstutzen bis in den Recipienten hinabreicht. Beide Wasserstoffzuleitungen sind durch Klemmschrauben regulierbar.

Trotz der vortrefflichsten Abkühlung durch Eis- und Salzmischung lässt es sich nicht verhüten, dass noch kleine Mengen von Monäthylphosphin durch den Wasserstoffstrom weitergeführt werden. Sie wer-

den am zweckmässigsten in Kugelhöhren *g* durch Jodwasserstoffsäure von 1.96 spec. Gewicht absorbirt.

Das Diäthylphosphin, welches zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen diente, enthielt stets grössere oder geringere Antheile von Triäthylphosphin, und da sich bekanntlich das letztere begierig mit Schwefel vereinigt, so wurden auch stets verschiedene Mengen von Triäthylphosphinsulfid vorgefunden.

Diäthylphosphin und Schwefel wirken schon in der Kälte mit solcher Heftigkeit auf einander, dass Entzündung erfolgt. Um vollkommen sicher zu gehen, empfiehlt es sich, den Schwefel in einem Kölbchen mit Aether zu übergiessen und vermittelt eines Tropftrichters, welcher mit gut schliessendem Kork in den Hals des Kölbchens eingepasst ist, das Phosphin tropfenweise unter fortwährendem gelinden Schütteln hinzufliessen zu lassen. Es ist natürlich geboten, die obere Oeffnung des Tropftrichters mit einem Wasserstoff-Apparat in Verbindung zu bringen, weil sich das Phosphin in Berührung mit Luft entzünden könnte.

Es wurden auf diese Weise 31 g (1 Mol.) Diäthylphosphin mit 22 g (2 Atome) Schwefel gemischt. Der letztere war mit ungefähr 30 ccm Aether übergossen. Aber auch hier trat heftige Erwärmung ein, so dass mittelst Eiswasser abgekühlt werden musste. Der Schwefel löste sich fast vollständig mit grosser Leichtigkeit auf. Nach vollendeter Einwirkung war der Phosphingeruch verschwunden. Die von der unbedeutenden Menge noch ungelösten Schwefels abfiltrirte Lösung setzte nach geringer freiwilliger Verdunstung und mehrstündigem Stehen harte Krystalle ab, welche weder von kaltem noch kochendem Wasser aufgenommen wurden. Die Beschreibung und Zusammensetzung dieses Körpers muss jedoch noch einstweilen unterbleiben und soll erst später erfolgen, damit sein Zusammenhang mit der Stammsubstanz besser klargelegt werden kann. Die ölig-schmierige, immer noch geringe Quantitäten von Aether enthaltende Mutterlauge, aus welcher sich diese Krystalle abgeschieden hatten, lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen und zeigt alsdann stark saure Reaction.

Die ganze Masse der vorhandenen Mutterlauge wurde nun mit wässrigem Ammoniak in geringem Ueberschuss behandelt und die Mischung zum Sieden erhitzt. Während die grössere Menge des Oels dadurch in Lösung ging, blieb ein Körper zurück, welcher nach einiger Zeit erstarrte. Er bestand hauptsächlich aus derselben Materie, welche sich aus der ursprünglichen ätherischen Lösung freiwillig abgesetzt hatte. Derselbe wurde von der noch kochendheissen Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Aus letzterer schieden sich beim Erkalten feine weisse Nadeln ab, welche sehr schwer in kaltem, reichlich dagegen in siedendem Wasser, noch besser in Alkohol und am

vollkommensten in Schwefelkohlenstoff löslich waren. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigten sie den Schmelzpunkt 95° . Diese Substanz war sublimirbar bei einer zwischen 120 und 145° liegenden Temperatur und verdichtete sich leicht wieder zu langen Nadeln. Sie schmolz mit Leichtigkeit unter kochendem Wasser und verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen, einen Geruch dabei verbreitend, der an Schwefel und Phosphor zugleich erinnerte. Eine Lösung in verdünntem Alkohol brachte weder mit Silbernitrat noch mit Bleinitrat Niederschläge hervor. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich jedoch augenblicklich Schwefelsilber und Schwefelblei ab. Das ganze Verhalten dieser Substanz zeigte ihre Identität mit dem schon früher¹⁾ beschriebenen Triäthylphosphinsulfid, die auch durch eine Schwefel-Bestimmung bestätigt wurde. Dieselbe ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_3PS$	Gefunden
S 21.33	21.75 pCt.

Diäthylthiophosphinsaures Ammonium.

Die von dem Triäthylphosphinsulfid getrennte Lösung wurde durch Verdampfen eingeengt und erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher über Schwefelsäure unter der Luftpumpe zur Trockne gebracht wurde. Um die erhaltene Salzmasse von noch anhängendem Triäthylphosphinsulfid zu befreien, wurde sie mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt.

Der auf diese Weise gewonnene Körper wird von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen. Er schmilzt bei 193° , zersetzt sich aber bei einer nur wenig höher gelegenen Temperatur unter Abspaltung von Schwefelammonium. Wenn man ihn rasch zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so sublimirt er grösstentheils unzersetzt. Seine wässrige Lösung giebt mit Silber-, Blei- und Kupfersalzen amorphe Niederschläge. Seine alkoholische Lösung verhält sich jedoch wesentlich davon verschieden. In einer solchen entsteht auf Zusatz von Bleinitrat keine Fällung; erst beim gelinden Verdunsten der Mischung bilden sich spiessförmige Krystalle. — In Alkohol gelöstes Kupferacetat giebt mit einer alkoholischen Lösung dieses Körpers ein gelbliches Präcipitat, das sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von feinen Nadeln erweist. Goldchlorid bringt einen orangefarbenen Niederschlag hervor, der sich jedoch sehr bald braun färbt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Schwefelgold. Silbersalpeter giebt einen schneeweissen Niederschlag, der aus prachtvollen Nadeln besteht. Calcium- und Baryumsalze verursachen keine Fällung. Natronlauge, der wässrigen Lösung hinzugefügt, entbindet Ammoniak.

Aus dem Verhalten dieser Materie geht unschwer hervor, dass das Ammoniumsalz einer geschwefelten Phosphinsäure vorliegt.

¹⁾ Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 23.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Ber. für $(C_2H_5)_2PS.NH_4$		Gefunden
C	28.07	28.08
H	8.18	8.34
N	8.18	7.84
P	18.15	—
S	37.42	37.42
<hr/>		
100.00		

Wenn man eine wässrige Lösung dieses Ammoniumsalzes mit Brom versetzt, so scheidet sich die freie Säure sofort in Oeltropfen ab. Beim Erwärmen gehen dieselben in Lösung, während ein Theil des in der Verbindung enthaltenen Schwefels sich absetzt. Filtrirt man nun und kocht bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Silberoxyd, trennt das gebildete Bromsilber und engt alsdann stark ein, so scheidet sich etwas schwefelsaures Silber aus. Wenn die nun wieder filtrirte Lösung nach weiterem Verdampfen mit absolutem Alkohol nebst einigen Tropfen Ammoniak versetzt wird (das letztere, um geringe Spuren von Silbersulfat in Lösung zu halten) so krystallisirt alsbald das Silbersalz der Diäthylphosphinsäure in feinen verfilzten Nadeln aus. Es geht hieraus hervor, dass die Thiosäure durch die Behandlung mit Brom in die correspondirende Diäthylphosphinsäure übergeführt wurde. — Um aus dem Ammoniumsalz die freie

Diäthylthiophosphinsäure

zu erhalten, fügt man Chlorwasserstoffsäure zu der wässrigen Lösung. Alsbald scheidet sich die Säure als Oel ab, das durch Aether aufgenommen und von der anhängenden Flüssigkeit getrennt werden kann. Nach dem Verdunsten des Aethers durch sorgfältiges Erwärmen auf dem Wasserbad kann die noch restirende Feuchtigkeit vollständig dadurch entfernt werden, dass man die zurückbleibende Säure während 12 Stunden im Wasserstoffstrom über dem Wasserbad auf 100° erhitzt.

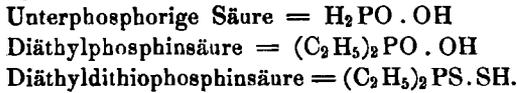
Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Zahlen:

Ber. für $(C_2H_5)_2PS.SH$		Gefunden
C	31.17	31.80
H	7.14	7.32
S	41.56	41.08
P	20.13	—
<hr/>		
100.00		

Die Zusammensetzung und das Verhalten dieser Materie zu anderen Substanzen charakterisiren sie als eine einbasische Thiosäure.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte V, 111.

Sie ist ein vollkommenes Analogon der schon früher beschriebenen¹⁾ Diäthylphosphinsäure, und beide Verbindungen lassen sich auf die Unterphosphorige Säure beziehen:



Die Diäthylthiophosphinsäure ist in allen Verhältnissen mit Aether mischbar und auch in Alkohol leicht löslich. Sie ist schwerer als Wasser und unlöslich in demselben. Sie ist eine starke Säure, welche mit Leichtigkeit die Kohlensäure des kohlen-sauren Natriums austreibt. Ihre alkoholische Lösung besitzt eine stark saure Reaction. Sie ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, lässt sich jedoch im Wasserstoffstrom destilliren, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Namentlich gegen das Ende der Operation beginnt eine Substanz überzugehen, welche im Retortenhals erstarrt.

Ausser dem schon beschriebenen Ammoniumsalz wurde ein Silbersalz und ein Benzoyläther dargestellt. — Das

Diäthylthiophosphinsäure Silber

wird am schönsten erhalten, wenn eine ziemlich verdünnte und gelinde erwärmte alkoholische Lösung des Ammoniumsalzes mittelst einer verdünnten alkoholischen Lösung von Silbernitrat gefällt wird. Das Silbersalz der Diäthylthiophosphinsäure scheidet sich alsbald in der Form von schönen weissen Nadeln aus. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem Alkohol und können deshalb damit ausgewaschen werden. Das Salz lässt sich bei 100° trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Zur Bestimmung des Silbers wurde das Salz mit Brom und Wasser während 1½ Stunden im Rohr bei 150° digerirt; zur Feststellung des Schwefelgehaltes wurde das Salz mit conc. Salpetersäure während 3 Stunden im Rohr auf 220° erhitzt.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	Ber. für (C ₂ H ₅) ₂ PS.SAg	Gefunden
Ag	41.34	41.45 pCt.
S	24.52	24.57 »

Der Benzoyläther der Diäthylthiophosphinsäure kann leicht aus dem Natriumsalz der Säure nach der Baumann-Schotten'schen Methode erhalten werden. Derselbe ist unlöslich in Wasser, wird aber von allen übrigen Lösungsmitteln aufgenommen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und zuletzt aus verdünntem Alkohol zeigte sich der Schmelzpunkt constant 54°. Die Analyse dieser Verbindung ergab die folgenden Resultate.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte V, 110.

Ber. für $(C_2H_5)_2PS \cdot SCOC_6H_5$	Gefunden
C 51.16	50.73
H 5.81	6.08
S 24.81	24.97
P 12.02	—
O 6.20	—
100.00	

Die Substanz, welche sich in harten Krystallen aus der ätherischen Lösung von Diäthylphosphin und Schwefel nach geringem Verdunsten des Aethers abscheidet und von welcher schon im Obigen die Rede war, wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff gereinigt. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt sie in der Form von weissen, harten, diamantglänzenden sechsseitigen Säulen mit abgestumpften Enden und Rhomboëderflächen, manchmal zeigten sich auch spitze Rhomboëder mit abgestumpften Seitenkanten.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist 105° . Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

Ber. für $C_8H_{20}S_5P_2$	Gefunden
C 28.41	28.82
H 5.91	6.12
S 47.34	47.58
P 18.34	—

Der Schwefelgehalt wurde bestimmt durch Behandlung mit Brom und Wasser im Rohr während $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 150° .

Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser; sie löst sich aber mit grosser Leichtigkeit, besonders bei gelindem Erwärmen in frisch bereitetem Schwefelammonium. Dabei entbindet sich eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoffgas. Die entstandene Lösung ist tiefdunkel orangegelb. Zum Kochen erhitzt zersetzt sie sich unter copióser Ausscheidung von Schwefel und wird nun wasserhell. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen ein völlig weisses Salz, welches den Schmelzpunkt 193° besitzt, sehr löslich in Wasser ist, aber auch leicht von Alkohol aufgenommen wird. Mit Natronlauge entwickelt dasselbe Ammoniak und seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Silbernitrat augenblicklich weisse Nadeln, welche in Weingeist unlöslich sind. Eine Stickstoffbestimmung ergab 8.14 pCt. Kurzum, das erhaltene Salz zeigt alle Eigenschaften des schon beschriebenen Diäthylidithiophosphin-sauren Ammoniums. — Die vorher in Wasser unlöslichen rhomboëdrischen Krystalle waren also durch Behandlung mit Schwefel-

ammonium in das Ammoniumsalz verwandelt. Hierdurch ist die neue Substanz als ein Sulfid charakterisirt. Die Möglichkeit, den ganzen, in ihr enthaltenen Schwefel durch Brom in Schwefelsäure überzuführen, beweist, dass die Schwefelatome theils unter sich selbst, theils mit dem Phosphor verkettet sind. Wir glauben deshalb für diese Substanz die Bezeichnung Diäthylthiophosphinsulfid vorschlagen zu dürfen, dem wir die Formel $(C_2H_5)_2P.S.S.P(C_2H_5)_2$ geben.



Beim Abschlusse dieser Arbeit fühlt sich der Unterzeichnete gedungen, den beiden Assistenten unseres unvergesslichen Prof. v. Hofmann, — den Herren Dr. E. Rosenthal und Dr. P. Reinglass seinen herzlichsten Dank zu sagen für die ihm stets bereitwillig und mit grösster Liebenswürdigkeit gewährte Hülfeleistung sowie auch für die mannichfachen Beweise des von ihnen gezeigten Interesses an dem Fortgang der Untersuchung.

Berlin den 22. Juli 1892.

F. M.

352. O. Wallach: Erklärung.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In dem letzten Heft dieser Berichte S. 2087 findet sich eine gegen mich gerichtete Abhandlung von J. W. Brühl, über deren Ton zu urtheilen nicht mir zukommt. Was den Inhalt betrifft, so dürfte jeder, welcher die Theile der Literatur, um die es sich handelt, wirklich kennt, es erklärlich finden, dass ich, so viel Veranlassung zu einer solchen auch vorläge, auf eine nochmalige Richtigstellung der Auslassungen Brühl's verzichte.
