

Über Oxyphosphinsäuren.

I. Abhandlung.

Von Dr. **Wilhelm Fosseck.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1884.)

In einer vorläufigen Notiz im Maihefte dieses Jahrganges der Monatshefte für Chemie habe ich die Mittheilung gemacht, dass den Aldehyden die Eigenschaft zukommt mit Phosphor-trichlorid ölige Producte zu geben, welche beim Behandeln mit Wasser unter Bildung phosphorhaltiger organischer Säuren zer-
setzt werden.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen, die ich hiermit vorlege, haben sich die erwähnten Säuren als Verbindungen erwiesen, welche den Phosphinsäuren, wie sie A. W. Hofmann¹ durch Oxydation der Phosphine mittelst Salpetersäure erhielt, sehr nahe stehen. Um ein Atom Sauerstoff im Molekül reicher stehen sie zu diesen im Verhältniss von Oxysäuren; ich nenne sie darum Oxyphosphinsäuren.

Darstellung.

Die Darstellung der Oxyphosphinsäuren ist sehr einfach und geschieht rationell auf folgende Weise: In (4 Mol.) Aldehyd wird anfangs tropfenweise, später rascher unter Umschwenken des Kolbens und guter Kühlung (1 Mol.) Phosphor-trichlorid einfließen gelassen. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich unter starkem Erwärmen und es resultirt ein dickflüssiges Öl, welches, wenn die Kühlung beim Vermischen wenig ausgiebig war, gelb oder braun, bei guter Kühlung aber farblos erscheint.

Dieses ölige Zwischenproduct, aus welchem durch Behandeln mit Wasser die Oxyphosphinsäuren hervorgehen, ist äusserst

¹ Berichte d. d. chem. Ges. 5. 104 und 6. 303.

labiler Natur. Schon nach wenigen Stunden beginnt unter Braunfärbung, Verdickung und Salzsäureabspaltung seine Zersetzung. Durch keinerlei Mittel konnte ich es erreichen, zu einer annähernden Kenntniss seiner Zusammensetzung zu gelangen. An der Luft raucht es stark und mit wenig Wasser versetzt, reagirt es unter explosionsartigem Ausstossen von Salzsäure und grosser Erhitzung. Mit viel kaltem Wasser versetzt, ist die Reaction minder heftig. In die circa 20fache Menge Wasser eingegossen, sinkt das Öl vorerst unter, bald aber löst es sich unter Erwärmen und es entstehen zwei Schichten — eine wässerige und eine auf dieser schwimmende, meist gefärbte, ölige.

Die obere ölige Schichte besteht aus Aldehyd, in welchem eine kleine Menge eines mit Wasserdampf schwerer flüchtigen Öles, welches weder Phosphor noch Chlor enthält und wohl ein Condensationsproduct sein dürfte, gelöst ist. Sie wird durch Abheben und Filtration durch ein nasses Filter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und beträgt nahezu zwei Drittheile der in Verwendung genommenen Aldehydmenge.

Dass der Aldehyd, der auf diese Weise wieder zurückgewonnen wird, in dem ersterwähnten öligen Zwischenproduct nicht schon frei als solcher vorhanden, sondern darin gebunden war und erst durch die Einwirkung des Wassers aus seiner Bindung frei wurde, geht daraus hervor, dass dieselbe Abscheidung auch bei einem Producte statt hat, welches sich durch einige Tage im evacuirten Raum befand, während Kohlensäureblasen dasselbe durchströmten. Nur beigemengter Aldehyd würde auf diese Weise gewiss entfernt worden sein.

Die wässerige Lösung enthält die demangewandten Aldehyd entsprechende Oxyphosphinsäure sowie Salzsäure, welche — wie schon früher erwähnt — in grosser Menge bei der Zersetzung des Zwischenproductes durch Wasser frei wird, in Lösung. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt, wenn die Trennung von der oberen Schichte sorgfältig geschah, die Oxyphosphinsäure als weisser krystallinischer Kuchen zurück.

Es ist wesentlich, auf eine möglichst vollständige Abscheidung der Aldehydschichte von der wässerigen Lösung zu achten, da sonst durch die in der Wärme vorsich gehende Einwirkung der Salzsäure auf die obere (Aldehyd-) Schichte Harze entstehen, die

sich in der unteren Schichte theilweise lösen und nach dem Eindampfen der Lösung der ausgeschiedenen Krystallmasse hartnäckig anhaften.

Die Ausbeute an solcher roher Oxyphosphinsäure beträgt 80% von der theoretisch (auf 1 PCl_3 , 1 Aldehyd) zu erwartenden Menge.

Die Oxyphosphinsäuren, durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen, sind von deutlich krystallinischem, wallratähnlichen Aussehen und ander Luft vollkommen beständig. Sie lösen sich in Ammoniak, Kalilauge, Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig, sind fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung besitzt einen angenehmen, rein sauren Geschmack und röthet blauen Lakmus intensiv. In der Hitze und mit Wasserdampf sind diese Säuren nicht flüchtig. Gegen ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung üben sie auch in der Wärme keine reducirende Wirkung.

Das weitere chemische Verhalten, insoferne es einen Schluss auf die Constitution dieser Säuren erlaubt, bringe ich anschließend in den Versuchen, welche ich mit einzelnen Gliedern dieser neuen Säurereihe vornahm.

Oxyisoamylphosphinsäure.

Zur weiteren Untersuchung der Oxyphosphinsäuren verwendete ich zumgrössten Theil die Oxyisoamylphosphinsäure, die ich auf die angegebene Weise aus Valeraldehyd und Phosphortrichlorid darstellte.

Durch Eindampfen der wässrigen Lösung erhielt ich sie als perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende Schuppen vom Aussehen des Wallrats; durch langsames Verdunstenlassen der alkoholisch wässrigen Lösung krystallisirte sie in schönen messbaren Formen.

Herr Hofrath Prof. von Zepharovich hatte die grosse Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen. Die mitgetheilten Daten, für welche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, lasse ich anschliessend folgen:

Die dem monosymmetrischen System angehörigen sechsseitigen sehr dünnen Täfelchen oder Schüppchen mit vier ebenen Winkeln von $119^\circ 1'$ und zwei von $121^\circ 58'$ können als Combi-

nationen (001) $0P$. (110) ∞P . ($\bar{1}01$) $P \infty$ gedeutet werden. Der Normal-Winkel (001: $\bar{1}01$) ist annähernd $78^\circ 41'$, während (001:110) = $82^\circ 49'$ ($80\frac{1}{2}^\circ - 85^\circ$) nur durch unsichere Schimmelmessungen der bogenförmig gekrümmten und gewölbten (110) bestimmt werden konnte.

Die Auslöschungen erfolgen auf (001) parallel zur Kante mit ($\bar{1}01$) und unter 28° zur Kante mit (110). Durch (001) sieht man eine optische Axe sehr stark seitlich gegen (110) hin austreten; bei gelbem Lichte wurde im Mohnöl diese Axe gegen die Normale auf (001) unter circa 52° geneigt beobachtet.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei $183-184^\circ$.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

- I. 0.2813 Grm. Substanz lieferten 0.1986 Grm. H_2O und 0.3686 Grm. CO_2 .
 II. 0.4301 Grm. Substanz lieferten 0.2890 Grm. $Mg_2P_2O_7$.
 III. 0.4090 Grm. „ „ 0.2720 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechend sind in 100 Theilen

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_5H_{13}PO_4$
C =	35.71	—	—	35.71
H =	7.73	—	—	7.83
P =	—	18.74	18.62	18.57

Die Zusammensetzung entspricht demnach einer empirischen Formel, welche additionell die Elemente $H_3PO_3 + C_5H_{10}O = C_5H_{13}PO_4$ enthält.

Die Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes I geschah mit chromsaurem Blei.

Die Oxydation der Substanz zur Phosphorbestimmung II wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf $160-170^\circ$, die Bestimmung III durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd vorgenommen.

Bei der Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure verdient die Beobachtung Erwähnung, dass sich dieselbe gegen Salpetersäure wie auch Königswasser äusserst resistent verhält. Ein Auflösen der Oxyisoamylphosphinsäure in concentrirter rother Salpetersäure oder Königswasser und Abdampfen der Lösung am Wasserbade führt lange nicht zum Ziele. Auch

nach drei- und viermaliger Wiederholung dieser Operation war immer noch ein ansehnlicher Theil derselben unangegriffen geblieben und erst ein sechsstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° war im Stande die vollständige Oxydation herbeizuführen.

Dieselbe Wahrnehmung der schweren Oxydirbarkeit durch Salpetersäure hatte A. W. Hofmann¹ auch bei der Oxydation der Phosphinsäuren gemacht, ein Umstand, welcher durch seine Auffälligkeit geeignet ist, die Analogie der beiden Säurereihen bemerkbar zu machen.

Die Zerstörung der Säure mit Kaliumhydroxyd gelang sehr präcis². Ich ging dabei in der Weise vor, dass ich die gepulverte Oxyphosphinsäure mit der circa zehnfachen Menge gepulverten Kaliumhydroxyds gemischt im Silbertiegel erhitzte, bis kein Aufschäumen mehr stattfand, dann die erkaltete Schmelze in Wasser löste, mit Salzsäure neutralisirte und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung ausfällte.

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat, welche ich später erwähne, dürfte sich übrigens ebenfalls zur Phosphorbestimmung benützen lassen.

Oxyisoamylphosphinsäure Salze.

Die Oxyisoamylphosphinsäure ist eine starke, wohl charakterisirte Säure, die Kohlensäure leicht aus ihren Verbindungen austreibt. Die folgende Untersuchung der Salze zeigt, dass sie zweibasisch ist und zwei Reihen Salze, saure und neutrale liefert.

Saures Bariumsalz. Wird die wässerige Lösung der Oxyisoamylphosphinsäure mit der zur halben Sättigung nöthigen Menge Barytwasser versetzt, so erhält man eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche sich beim Kochen nicht trübt. Beim Versetzen mit etwas Alkohol oder eingedampft beim Erkalten lässt sie prächtige Sternchengruppen aus der Lösung fallen. Diese Krystalle stellen das saure Barytsalz $(C_5H_{12}PO_4)_2 Ba$ dar.

¹ Berichte d. d. chem. Gesellschaft. 5. 104.

² A. W. Hofmann wendete mit gleichem Erfolg Salpeter und Soda an.

Eine mit 0.4320 Grm. Substanz vorgenommene Barytbestimmung gab 0.2135 Grm. Ba SO_4 ,
d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{P}_1\text{O}_2)\text{Ba}$
Ba . .	28.96	29.10

Dieses saure Salz ist, im Gegensatze zu dem gleich zu erwähnenden neutralen, in heissem Wasser leichter löslich als im kalten.

Neutrales Bariumsalz. Auf weiteren Zusatz von Barytwasser — (doch nur so viel, dass beim Durchleiten von Kohlensäure noch kein Niederschlag entsteht) — zur Lösung des sauren Salzes, nimmt diese eine stark alkalische Reaction an. Erhitzt man sie nun, so trübt sie sich und bei Siedetemperatur endlich scheidet sich reichlich ein flockiger Niederschlag aus, der bei längerem Kochen als körnig krystallinisches Pulver zu Boden sinkt.

Dieser Niederschlag ist neutraler oxyisoamylphosphinsaurer Baryt; seine wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Beim Erhitzen eines Gemenges der beiden Salzlösungen fällt es darum als Niederschlag aus, während das saure Salz in Lösung bleibt. Die Flüssigkeitsschichte, die vor dem Kochen alkalisch reagirte, zeigt daher nach dem Ausfällen des neutralen Salzes auch wieder eine saure Reaction.

Das so gewonnene neutrale Salz dieser Oxyphosphinsäure, welches durch Waschen mit kochendem Wasser leicht vom noch anhaftenden sauren Salz befreit wird, stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, dem die Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Sein Krystallwasser verliert es erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 140° . Über 150° erhitzt, färbt es sich braun.

0.4745 Grm. der zwischen Filterpapier getrockneten Substanz gab durch Ausfällen mit Schwefelsäure 0.3306 Grm. Ba SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$
Ba . .	40.98	40.43

Die Calciumsalze verhalten sich wie die Barytsalze. Das neutrale Calciumsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Eine bei 0° gesättigte klare Lösung scheidet beim Erhitzen eine so reichliche Menge Salz aus, dass die Flüssigkeit davon ganz erfüllt wird.

Die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist. Die Bestimmung des Silbergehaltes ergab für dieses Salz eine Zusammensetzung, nach welcher in der Oxyisoamylphosphinsäure zwei Wasserstoffatome durch Ag ersetzt wurden. Es entstand das neutrale Silbersalz $C_5H_{11}PO_4Ag_2$.

Durch Fällung mit Bleiacetat entsteht ebenfalls das, in Essigsäure unlösliche, neutrale Bleisalz $C_5H_{11}PO_4Pb$.

Die mit Ammoniak neutralisirte und im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebrachte Lösung der Säure gibt ein weisses verwittert aussehendes Ammonsalz, das bei gelindem Erhitzen Ammoniak abgibt und sich in einen durchsichtigen Gummi verwandelt. Derselbe ist stickstoffhaltig und sehr hygroskopisch.

Die Lösung des Ammonsalzes gibt mit allen Schwermetallen im Wasser unlösliche, zum Theil schön gefärbte Niederschläge.

Mercurinitrat gibt damit eine weisse, Mercurinitrat in der Wärme eine citronengelbe Färbung.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Durch die Untersuchung der Salze der Oxyisoamylphosphinsäure wurde erwiesen, dass von den vier Sauerstoffatomen, welche das Molekül der Säure enthält, nur zwei als saure Hydroxylgruppen, welche die Zweibasicität der Säure bedingen, vorhanden sind. Über die Natur, respective Bindung der beiden anderen Sauerstoffatome versprach die Einwirkung von Phosphorpentachlorid einigen Aufschluss zu geben. Dieselbe bewerkstelligte ich folgendermassen:

In ein Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden war und 52 Grm. (3 Mol.) Phosphorpentachlorid enthielt, gab ich 13 Grm. (1 Mol.) Oxyisoamylphosphinsäure. Bald nach dem Eintragen der Säure entstand eine ziemlich heftige Reaction,

welche durch Kühlen des Kölbchens abgeschwächt werden musste. Es fand ein Ausstossen von Salzsäuregas und Verflüssigung des Kolbeninhaltes statt.

Nachdem sich die Heftigkeit der Reaction gemindert hatte, erwärmte ich vorsichtig und erhielt endlich um eine möglichst vollständige Einwirkung des Phosphorpentachlorids zu erzielen, den Kolbeninhalt durch 6 Stunden im Sieden. Als nach dieser Zeit nur mehr geringe Mengen Salzsäuregas entwichen, wendete ich den Kühler um und destillirte vorerst das entstandene Phosphoroxychlorid (bis 120°) über. Den Rückstand unterwarf ich der Destillation im evacuirten Raum. Ich erhielt so als letztes Destillationsproduct circa 7 Grm. eines ziemlich dicken farblosen Öles, das bei einem Drucke von 22 Mm. zwischen $134\text{--}140^\circ$ übergegangen war.

Im Kölbchen war eine schwarze, dickflüssige Masse, welche beim Erkalten vollständig erhärtete, im Rückstand geblieben.

Das erhaltene Chlorproduct hatte einen eigenthümlich scharfen Geruch, rauchte schwach an der Luft und nahm, dem Tageslichte ausgesetzt, eine dunkle Färbung an.

Mit Kalk im Rohr geglüht, erhielt ich für den Gehalt an Chlor die folgenden Zahlen:

0.7143 Grm. Product gaben 1.3377 Ag Cl.

d. i. in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet	
	für $C_5H_{10}POCl_3$	für $C_5H_{11}PO_2Cl_2$
Cl = 46.32	47.65	34.64

Diese Zahlen zeigen eine so annähernde Übereinstimmung mit jenen für die Formel $C_5H_{10}POCl_3$, welche die Substitution dreier Hydroxylgruppen im Säuremolekül durch Cl ausdrückt und weichen so bedeutend von denen für die beigesetzte Formel $C_5H_{11}PO_2Cl_2$ ab, welche nur zwei Hydroxylgruppen durch Cl ersetzt enthält, dass man wohl an dem Vorhandensein dreier Hydroxylgruppen im Molekül der Oxyisoamylphosphinsäure nicht zweifeln kann. Diese zweibasische Säure erscheint somit dreiwertig.

Für die abweichende Natur einer von den drei durch Cl ersetzten Hydroxylgruppen — der alkoholischen — von der

beiden anderen — den sauren — spricht auch das Verhalten des Chlorids gegen Wasser.

Mit solchem geschüttelt, tritt alsbald Erwärmung (Abspaltung von Salzsäure) ein, und nach einiger Zeit sammelt sich ein schwerer Tropfen am Boden des Gefässes. Wird dieser von der überstehenden salzsauren Flüssigkeit, welche auch etwas Öl gelöst enthält, getrennt und über Schwefelsäure getrocknet, so erstarrt er zu einer krystallinischen, äusserst hygroskopischen Masse.

Es ist zu erwarten, dass die beiden Chloratome, welche im Chlorproduct an die Stelle der sauren Hydroxylgruppen getreten waren, schon bei der Behandlung des Chlorids mit kaltem Wasser wieder ihren Platz an Hydroxylgruppen abgegeben haben, während das dritte Chloratom in seiner Bindung — der Vertretung des alkoholischen Hydroxyls — verbleibt. Es sollte dann also eine chlorhaltige zweibasische Säure von der Formel $C_5H_{12}PO_3Cl$ — eine chloresubstituirte Phosphinsäure resultiren.

In der That scheint nach vorläufigen Versuchen ein solches Product hier vorzuliegen. Es ist nach der qualitativen Untersuchung eine Chlor- und Phosphor enthaltende Säure. Da ich diese analysenrein noch nicht in Händen habe, bleibt das Untersuchungsergebniss einer nächsten Abhandlung vorbehalten.

Behandlung mit Kalilauge und Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Wie beständig sich die Oxyisoamylphosphinsäure gegen Salpetersäure und Königswasser verhält und dass selbst ein oftmaliges Eindampfen mit Königswasser ein vollständiges Zerreißen des Säuremoleküls nicht herbeizuführen im Stande war, habe ich bei der Bestimmung des Phosphorgehaltes der Säure schon erwähnt. Noch stabiler verhält sich dieser Körper gegen Kalilauge.

Einige Gramm davon in einem grossen Überschuss concentrirter wässriger Kalilauge gelöst und stundenlang in einem Silberkolben am Rückflusskühler gekocht, erfuhren nicht die mindeste Veränderung. Nach vierstündigem Kochen der kalischen Lösung, konnte ich aus der mit Schwefelsäure angesäuerten

Flüssigkeit die ganze ursprünglich angewandte Menge mit Äther extrahiren. Auch der Schmelzpunkt war unverrückt geblieben.

Nach diesen Erfahrungen von der ausserordentlichen Stabilität dieser Säure, war es um so auffallender, dass Kaliumpermanganat mit Leichtigkeit den Zerfall des Moleküls herbeiführte.

Wird eine wässrige Lösung der Säure mit Kaliumpermanganat versetzt, so tritt in der Kälte nach einigen Minuten, bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit aber sogleich eine vollständige Entfärbung des Chamäleons ein. Bei weiterem Zutropfen der Chamäleonlösung erfährt nun nach der Einleitung der Reaction jeder Tropfen auch ohne Erwärmung sofort nach dem Einfallen eine Entfärbung und gleichzeitig macht sich der Geruch des Aldehyds bemerkbar.

Wenn ich das Kölbchen, das die wässrige Lösung der Oxyisoamylphosphinsäure enthielt, mit einem Kühler verband und die Flüssigkeit unter gleichzeitigem Eintropfen der Permanganatlösung erwärmte, so konnte ich aus dem in der Vorlage angesammelten Destillat den Valeraldehyd leicht isoliren. Der Rückstand im Kölbchen enthielt Phosphorsäure.

Es zerfällt also die Oxyisoamylphosphinsäure, welche sich gegen Kalilauge und Salpetersäure so widerstandsfähig erweist und auch gegen salpetersaures Silber und Fehling'sche Lösung keine reducirenden Eigenschaften äussert, durch den oxydirenden Einfluss des Kaliumpermanganates leicht, und wie es scheint, vollständig in Aldehyd und phosphorige Säure. Die letztere wird sogleich zu Phosphorsäure oxydirt.

Trockene Destillation.

Die A. W. Hofmann'schen Phosphinsäuren lassen sich mit geringer Zersetzung destilliren; die Oxyphosphinsäuren aber sind nicht unzersetzt flüchtig.

Wird die Oxyisoamylphosphinsäure im Kölbchen über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sich die geschmolzene Säure erst roth, wird dann wieder gelblich und spaltet gleichzeitig Valeraldehyd ab, der überdestillirt. Bei fortgesetzter Erwärmung findet dann plötzlich ein lebhaftes Aufschäumen des Kolbeninhaltes statt, und Ströme eines Gases oder weisser Nebel ent-

weichen. Explosionen, die unter Feuererscheinung, welche die fahlgrüne Farbe verbrennenden Phosphors zeigen, in der Vorlage auftreten und ein durchdringender widerlicher Geruch, der diese Erscheinung begleitet, lassen das entweichende Gas unschwer als Phosphorwasserstoff erkennen.

Im Kölbchen selbst aber bleibt eine weisse Masse zurück, die sich leicht mit Ausnahme einiger Flocken in Wasser löst. Es ist Phosphorsäure.

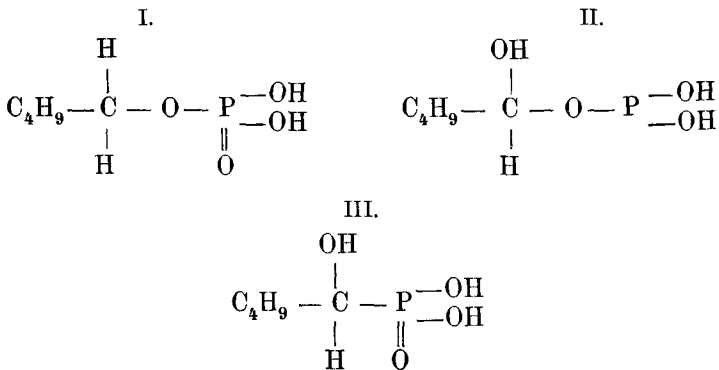
Das Auftreten von Phosphorwasserstoff bei der trockenen Destillation der Oxyisoamylphosphinsäure und der Phosphorsäure im Rückstand sind als secundäre Reactionen zu betrachten. Es sind dies die Zersetzungsproducte der phosphorigen Säure, in welche diese bekanntlich beim Erhitzen zerfällt. Als nächste Zersetzungsproducte der Oxyisoamylphosphinsäure beim Erhitzen sind daher nur Valeraldehyd und phosphorige Säure zu betrachten.

Constitution.

Die vorangeführten Untersuchungsergebnisse berechtigen zu folgenden Schlüssen auf die Constitution dieser Säure.

Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Untersuchung der Salze ist der vorliegende Körper eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_5H_{13}PO_4$.

Für die Structur einer solchen ist theoretisch nur eine der drei folgenden Formeln wahrscheinlich.



Dass die Structur der Formel I — die eines primären Amyl-esters der Phosphorsäure — der vorliegenden Substanz nicht

zukommt, bewies schon das Verhalten derselben zu Phosphor-pentachlorid und Kalilauge. Überdies aber ist die so consti-tuirte Amylphosphorsäure bekannt¹ und differirt wesentlich in ihren Eigenschaften von denen des untersuchten Productes.

Demnach ist die Formel I ausgeschlossen und es bleibt nur noch die Wahl zwischen den beiden dreiwertigen Schemen II und III.

Diese beiden unterscheiden sich nur durch die Bindung des nicht hydroxylierten Sauerstoffes und manche der vorangeführten Untersuchungs-Ergebnisse, die Einwirkung des Phosphorpen-tachlorids und auch die bei der Behandlung mit Kaliumperman-ganat und beim Erhitzen vor sich gehende Spaltung in Valer-aldehyd und phosphorige Säure, liessen sich mit beiden Formeln vereinbaren. Dagegen ist das Verhalten gegen Kalilauge und Salpetersäure mit den Eigenschaften, wie sie theoretisch von der Formel II zu erwarten wären, nicht in Einklang zu bringen.

Die Formel II stellt einen primären Amylester (mit hydroxyliertem Alkyl) der symmetrischen phosphorigen Säure dar. Ein solcher Ester würde sich gegen Kalilauge nicht resistent verhalten, er würde wahrscheinlich, wenn überhaupt existenz-fähig,² eine sehr lose Verbindung sein und auch, da er den Phosphor dreiwertig enthält, wohl eher eine reducirende Wirkung als einen Widerstand gegen Salpetersäure und Königs-wasser erwarten lassen.

Mithin kann auch die Formel II nicht als der Ausdruck für die Eigenschaften gelten, die in der vorliegenden Substanz zu Tage treten; es muss ihr also nothwendig die Constitution III zukommen. In der That gelingt es auch unschwer zu zeigen, dass sämtliche Eigenschaften in der Anordnung dieser Formel ihre Erklärung finden.

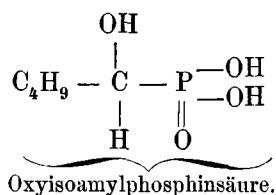
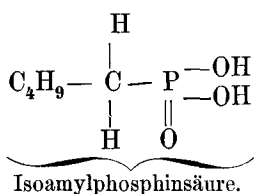
Die directe Bindung der hydroxylierten Alkylgruppe an Phos-phor lässt eine Widerstandsfähigkeit gegen Kalilauge wohl

¹ Guthrie. *Annal. der Chemie und Pharmacie* 99. 57.

² Die von Würtz (*Ann.* 58, 72) dargestellte äthyl- und amyphospho-rige Säure ist ebenso wie die von Schiff (*Ann. d. Ch. u. Ph.* 133—164) beschriebene methylphosphorige sehr zersetzlich.

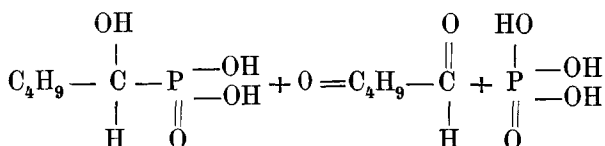
erwarten und die Fünferthigkeit des Phosphoratoms macht die schwere Oxydirbarkeit des Säuremoleküls durch Salpetersäure um so eher verständlich, als den Phosphinsäuren Hofmann's welche bei sonst gleicher Structur ein Alkyl statt des hydroxylierten Alkyls enthalten, dieselbe auffallende Eigenschaft zukommt.

Die Phosphinsäuren gleichen übrigens den Oxyphosphinsäuren auch in manchen physikalischen Eigenschaften — die Isoamylphosphinsäure krystallisirt beispielsweise sowie die Oxyisoamylphosphinsäure in perlmutterglänzenden Blättchen, hat einen nicht allzuabweichenden Schmelzpunkt und zeigt ähnliche Löslichkeiten; ferner sind die Bleisalze beider in Essigsäure unlöslich — was wohl als ein weiterer Beweis analoger Structur gelten kann.

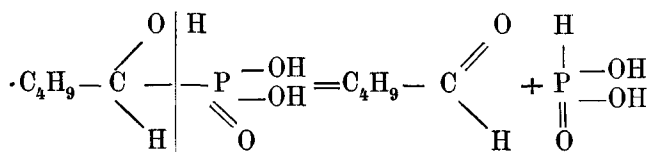


Auch die weiteren Ergebnisse der vorangeführten Untersuchungen stehen im vollkommenen Einklange mit der Oxyphosphinsäureformel (III).

Durch Kaliumpermanganat wird das Molekül in Aldehyd und phosphorige Säure gespalten. Die letztere wird sofort zu Phosphorsäure oxydirt.



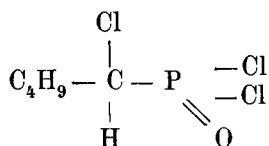
Bei der trockenen Destillation tritt die Zerreissung des Moleküls in derselben Weise ein.



Aldehyd destillirt über, die phosphorige Säure aber erfährt bei der hohen Temperatur die beobachtete weitere Zersetzung in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.



Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid erfolgte der Ersatz der drei im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen durch Chlor. Es entsteht das Trichlorid.

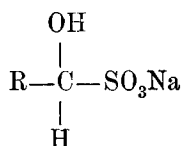
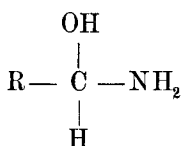
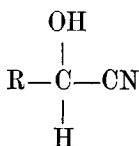


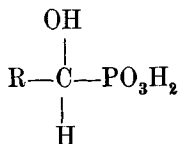
Bei Behandlung dieses mit Wasser ist durch Wiedereinführung der beiden sauren Hydroxyle die Entstehung einer mono-chlorsubstituirten Phosphinsäure vor auszusehen, welche bei der Reduction mit Natrium die Amylphosphinsäure zu liefern hätte.

Diese Überführung — ein directer Beweis der angegebenen Constitution — wird mit ein Gegenstand meiner nächsten Abhandlung sein.

Die Oxyphosphinsäuren gleichen in ihrer Zusammensetzung den additionellen Verbindungen der Aldehyde mit Natriumbisulfit, Blausäure und Ammoniak. Indem diese Körper ein Wasserstoffatom an den Aldehydsauerstoff abgeben, wird es den einwerthigen Resten — CN, — SO₃Na und — NH₂ möglich, mit der nunmehr hydroxylirten Alkylgruppe (dem durch den Wasserstoff-Eintritt veränderten Aldehyd) in Bindung zu treten.

Diesen Beispielen analog lässt sich auch in der Oxyphosphinsäure das dem angewandten Aldehyd entsprechende hydroxylirte Alkyl mit dem einwerthigen Rest der unsymmetrischen phosphorigen Säure — PO₃H₂ in Bindung denken.

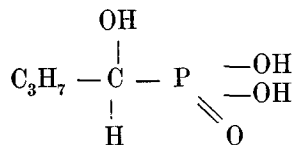




Von diesem Gesichtspunkte aus war es naheliegend, den Versuch zu machen, ob nicht beim Zusammenbringen von Aldehyd mit phosphoriger Säure oder deren Salzen direct diese Verbindung entstünde. Der Versuch gab ein negatives Resultat.

Oxyisobutylphosphinsäure.

Diese Säure von der Zusammensetzung



wurde auf die angegebene Weise aus Isobutyraldehyd und Phosphortrichlorid dargestellt. Sie stellt ebenfalls eine wallrat-ähnliche krystallinische Masse dar, wenn sie durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten wird.

Aus schwach alkoholischer Lösung, welche der freiwilligen Verdunstung überlassen war, krystallisirt sie in schön ausgebildeten Formen, welche im Aussehen von denen der Oxyisoamylphosphinsäure etwas abweichen.

Die folgende krystallographische Bestimmung verdanke ich ebenfalls der Güte des Herrn Hofrathes Prof. von Zepharovich.

Krystallsystem: rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 0.9715 : 1 = 3.9383$.

Formen: a (100) $\infty P\infty$; c (001) OP ; r (101) $P\infty$; o (III) P ;
 e (122) $P\frac{1}{2}$.

Dicktafelige Combinationen der vorwaltenden OP und P mit untergeordnetem $P\frac{1}{2}$, welche sehr vollkommen nach OP spaltbar sind.

Ausnahmsweise und mit minimaler Ausdehnung erscheinen $\infty P\infty$ und $P\infty$.

	Flächen	Rechnung	Messung	<i>n</i>
<i>oc</i>	(111·001) =	—	79°58'	— 16
<i>oo''</i>	(111·111) =	—	86°39'	— 8
<i>ec</i>	(122·001) =	77°16·7'	77°12'	— 9
<i>ee'</i>	(122·122) =	53° 1·6'	52°49'	— 5
<i>oe</i>	(111·122) =	18°25·3	18°17'	— 11

Durch die Spaltlamellen, mit orientirter Auslöschung, ist eine optische Mittellinie sichtbar.

Diese Säure schmilzt bei 168—169°. In allen anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften gleicht sie vollkommen dem beschriebenen homologen Gliede.

Die Zahlen der Elementaranalyse bestätigen die Formel $C_4H_{11}PO_4$.

In 100 Theilen Substanz

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_{11}PO_4$
	I	II	III	
C =	31·06	30·98	—	31·11
H =	—	7·16	—	7·14
P =	—	—	19·52	20·11

Von ihren Salzen habe ich das saure und neutrale Barytsalz auf den Barytgehalt untersucht. Die erhaltenen Zahlen stimmen ebenfalls mit denen der zu erwartenden Formeln.

Für das saure Salz $(C_4H_{10}PO_4)_2Ba$ berechnet sich ein Percentgehalt von 30·9 Ba, ich fand 31·7 Ba.

Das neutrale Salz verlangt für die Zusammensetzung $C_4H_9PO_4Ba$ 47·4% Ba, die Analyse ergab 47·2%.

Auch das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Kalilauge und Kaliumpermanganat gleicht vollkommen dem der Oxyisoamylphosphinsäure.