

Untersuchungen über Naphthyl-halogen-phosphine und -phosphinsäuren

Von

Josef Lindner und Marcell Strecker

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Bei der Auswahl einer geeigneten Halogen-Phosphor-Verbindung für die Wasserbestimmung nach der in der vorangehenden Arbeit dargelegten Absicht wurde das erste Hauptgewicht auf die Schwerflüchtigkeit der Verbindung gelegt. Nach diesem Gesichtspunkt waren von leichter zugänglichen organischen Halogen-phosphinen vor allem die Naphthalinderivate in Betracht zu ziehen, mit denen tatsächlich auch die ersten einschlägigen Vorversuche durchgeführt worden sind¹. Die Untersuchung der Toluolverbindungen hat im ganzen für die Beibehaltung der Naphthyl-derivate gesprochen. Die Verwendung der einfachen Phenyl-halogen-phosphine war wegen der leichteren Flüchtigkeit und wegen der umständlicheren Vorkehrungen für die Darstellung nicht in Aussicht genommen worden und für den Fall der höhermolekularen Benzolhomologen war, bei den halogenreicheren Tetrahalogen-phosphinen wenigstens, eine nachteilige Lichtempfindlichkeit vorauszusehen. Bei Bevorzugung der halogenärmeren Oxyhalogen-phosphine war jedoch ein Vorteil vor dem hinreichend tief schmelzenden Naphthyl-oxychlor-phosphin nicht zu erwarten.

Naphthalin-Phosphor-Verbindungen wurden von Michaelis nicht untersucht, einige primäre Derivate wurden aber nach dem Vorgang von A. Michaelis und Fr. Graeff² schon im Jahre 1876 und im Jahre 1878 von W. Kelbe³ gewonnen, indem er Phosphortrichlorid mit Quecksilberdinaphthyl im geschlossenen Rohr zur Reaktion brachte. Reine Halogen-phosphine hat jedoch Kelbe bei seinem Verfahren nicht erhalten, nur für die Umsetzungsprodukte mit Wasser, für die Naphthyl-phosphinsäure und -phosphinige Säure konnte er die wichtigsten Eigenschaften ermitteln. Kelbe verwendet für die Synthese Quecksilberdinaphthyl, zu dessen Darstellung durch direkte Bromierung gewonnenes Bromnaphthalin, also α -Bromnaphthalin diente; seine Verbindungen sind daher als α -Derivate zu betrachten.

Sekundäre und tertiäre Naphthyl-phosphine hat später

¹ Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2025.

² Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 922.

³ Ber. D. ch. G. 9, 1876, S. 1051, 11, 1878, S. 1499.

R. S a u v a g e ⁴ durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Magnesium- α -naphthyl-bromid erhalten.

Die primären Naphthyl-chlor-phosphine sowie die zugehörige phosphinige Säure und Phosphinsäure sind leicht im Wege der Friedel-Crafts'schen Reaktion nach Michaelis über das Naphthyl-dichlor-phosphin zugänglich, obzwar mit geringerer Ausbeute als die entsprechenden Toluolverbindungen. Der Vorgang, den wir einhielten, stimmt mit jenem bei den Toluolderivaten in der vorangehenden Arbeit überein und ist auch schon an einer früheren Stelle ⁵ angegeben worden. Die Ausbeute an reinem, im Vakuum destillierten Dichlor-phosphin kann mit 15% der Theorie, bezogen auf das verwendete Phosphortrichlorid, angenommen werden.

N a p h t h y l - d i c h l o r - p h o s p h i n ,
 $C_{10}H_7 \cdot PCl_2$,

destilliert unter einem Druck von 10 *mm* gegen 180° als farbloses Öl und erstarrt zu einer rein weißen Kristallmasse. Es löst sich reichlich in Tetrachlorkohlenstoff und konnte daraus körnig kristallisiert in warzenförmigen Gebilden erhalten werden. Der Schmelzpunkt ⁶ liegt bei 58 bis 59°. Chemisch zeigt es die von Michaelis für Dichlor-phosphine angegebenen Eigenschaften.

N a p h t h y l - t e t r a c h l o r - p h o s p h i n ,
 $C_{10}H_7 \cdot PCl_4$,

stellten wir stets in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung her, indem einerseits das Dichlor-phosphin gelöst und andererseits eine kalt gesättigte Lösung von Chlor ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt und unter sorgfältiger Kühlung in der berechneten Menge zur ersten Lösung hinzugefügt wurde. Das Additionsprodukt ist schwer löslich und scheidet sich zum Teil sofort rein weiß und kristallisiert aus. Es bildet meist gleichmäßige, fadenförmige Kristalle und sieht sich dann im Glasfiltergefäß nach Entfernung des Lösungsmittels oft wie ein Wattebausch von struppiger Beschaffenheit an. Die Schmelzpunktbestimmung wird nicht nur durch Spuren von Feuchtigkeit, sondern auch durch festgehaltene Reste des Lösungsmittels leicht gestört. Bei sorgfältigem Ausschluß beider Fehlerquellen wurde ein höchster Wert von 143° erreicht. Beim Abkühlen setzt sich die Substanz zum Teil wieder in langen, dünnen Nadeln an der Wand der Kapillare an.

Das zähe Festhalten von Tetrachlorkohlenstoff durch das Phosphin ließ auf die Möglichkeit einer molekularen Verbindung $C_{10}H_7 \cdot PCl_4 + x CCl_4$ schließen. Von einem gut kristallisierten Produkt, das durch Absaugen auf dem Glasfilter im trockenen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit war,

⁴ Compt. rend. 139, 1904, S. 674.

⁵ Z. anal. Chem. 66, 1925, S. 327.

⁶ Die Angabe 159° auf S. 327 l. c. beruht auf einem Druckfehler.

wurden zwei Proben, 0.7654 und 0.7609 g, in die Phosphinsäure übergeführt, getrocknet und gewogen. Die Ausbeute war 0.3571 und 0.3499 g oder 46.66% und 45.99% des Ausgangskörpers, während die Berechnung für $C_{10}H_7 \cdot PCl_2 + CCl_4$ 45.84% an $C_{10}H_7 \cdot PO(OH)_2$ erwarten ließe. Eine weitere Probe, 2.1071 g, desselben Körpers gab indes bei lang anhaltendem Evakuieren des Behälters auf rund 10 mm schon bei Zimmertemperatur erst rascher, dann langsamer im ganzen 0.7789 g an Gewicht ab, um dann auch beim Evakuieren unter Erwärmen auf 50° konstant zu bleiben. Der Gewichtsverlust entspricht 36.94%, während die Formel $C_{10}H_7 \cdot PCl_2 + CCl_4$ einen Gehalt von 33.89% Tetrachlorkohlenstoff anzeigen würde. Der gewichtskonstante Rückstand lieferte wieder 0.9243 g Phosphinsäure, d. i. 43.88% auf den ursprünglichen Körper bezogen.

Die Ergebnisse deuten mit Wahrscheinlichkeit auf den Bestand der molekularen Verbindung mit einem Molekül Kristalltetrachlorkohlenstoff hin, um so mehr, weil der Gehalt von 36 bis 37% an mechanisch festgehaltenem Lösungsmittel im einheitlich kristallisierten Präparat unwahrscheinlich war, dem Aussehen der Substanz nach vielmehr der geringe Überschuß von 3% gegenüber der Berechnung annehmbar erschien. Die Verbindung müßte immerhin als verhältnismäßig labil bezeichnet werden. Als auffällig wäre allerdings hervorzuheben, daß die vom Tetrachlorkohlenstoff freie Substanz nach der Schmelzpunktbestimmung wieder langgestreckte, dünne Nadeln, wengleich von merklich verschiedener Beschaffenheit der Oberfläche, bildet.

N a p h t h y l - o x y c h l o r - p h o s p h i n,
 $C_{10}H_7 \cdot POCl_2$,

kann aus dem Tetrachlor-phosphin entweder durch Einwirkung von Schwefeldioxyd nach dem Vorgang von Michaelis oder, was wir bei den späteren Synthesen vorzogen, durch Zusammenmischen und Erwärmen von einem Mol Naphthyl-phosphinsäure mit zwei Molen Naphthyl-tetrachlor-phosphin dargestellt werden (s. vorangehende Arbeit und Z. anal. Ch. I. c.).

Durch Vakuumdestillation erhält man ein wasserhelles, öliges Destillat, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gegen 200° übergeht. Die Verbindung neigt zu dauernden Unterkühlungserscheinungen und ist, in kleineren Röhrchen eingeschlossen, an ein Jahr und darüber flüssig geblieben. In größeren Behältern läßt sich meist nach einiger Zeit an einem Punkt der Gefäßwand das Auftreten eines Kristallisationszentrums beobachten, von dem aus prächtige, spießförmige Kristalle radial in die Flüssigkeit hineinwachsen, die dann zu einer einheitlichen Kristallmasse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°, nahe übereinstimmend mit jenem des Dichlorphosphins.

Für die Auswahl des Naphthyl-oxychlor-phosphins zur praktischen Verwendung in der maßanalytischen Elementaranalyse war bestimmend, zunächst gegenüber den Tetrachlorphosphinen allgemein, die geringere Wahrscheinlichkeit der

Chlorübertragung in den organischen Rest des Phosphins, besonders aber auch die Möglichkeit, die zur Umsetzung des Wassers dienende Substanz durch Vakuumdestillation vollkommen von flüchtigen Beimengungen befreien zu können. Über die damit erzielten Vorteile und Erfolge ist a. a. O., S. 313 bis 327, berichtet worden. Unter besonderem Hinweis auf die Absicht, durch die Wahl des Naphthyl-oxychlor-phosphins auch Störungen durch Lichtwirkung zu vermeiden, die insbesondere bei Tetrahalogen-phosphinen mit aliphatischen Seitenketten im organischen Rest zu gewärtigen waren, ist hier eine spätere (mit Dr. Fr. Hernler gewonnene) Feststellung nachzutragen, wonach eine geringe photochemische Zersetzung auch bei dieser Verbindung bemerkbar ist.

Bei Versuchen mit dem a. a. O. beschriebenen Verbrennungsapparat hatte es den Anschein, als ob der trockene Luftstrom aus dem Phosphin nach jeder Unterbrechung an sich eine etwas vermehrte Chlorwasserstoffmenge fortführte. Die „freiwillige“ Chlorwasserstoffbildung konnte bei einer Stromstärke von rund 175 cm^3 in der Stunde und bei einer Temperatur des Phosphinapparates von 123° im laufenden Versuch auf 0.015 mg (gleich 0.0004 mg Wasserstoff) in der Stunde gebracht werden. Bei starker Beleuchtung mit einer 300-Watt-Lampe stieg der Wert auf den fünffachen Betrag und es konnte darauf in mehrtägigen Versuchen ein regelmäßiger Zusammenhang zwischen den Beleuchtungsverhältnissen, selbst sonniger und trüber Witterung ohne unmittelbare Einwirkung des Sonnenlichtes, und der Bildung von Chlorwasserstoff im Phosphinapparat verfolgt werden. Es ist ersichtlich, daß die festgestellte, übrigens leicht vermeidliche Wirkung gegen andere Störungen in der Elementaranalyse vollständig in den Hintergrund tritt.

N a p h t h y l - d i b r o m - p h o s p h i n,
 $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{PBr}_2$,

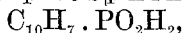
hat sich nach dem Beispiel des Tolyldibromphosphins im Wege der Friedel-Crafts'schen Reaktion nicht in befriedigender Weise darstellen lassen (Mitarbeiter A. Jenkner). Von 400 g Phosphortribromid ausgehend und unter Einhaltung der sonst angewendeten Versuchsbedingungen erhielten wir durch Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Toluol und Vakuumdestillation wohl einige Gramme Substanz, die im Bereich von 210 bis 240° übergangen und zu einer bei 65 bis 68° schmelzenden Kristallmasse erstarrten. Die Ausbeute erwies sich schon beim Extrahieren mit Toluol als unbefriedigend, eine Wiederholung der Darstellung wurde aber vermieden, weil der selbst im Vakuum hochliegende Siedepunkt für die Gewinnung von Reinprodukten keine günstige Aussicht bot.

N a p h t h y l - d i c h l o r - d i b r o m - p h o s p h i n,
 $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{PCl}_2\text{Br}_2$,

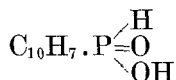
wurde durch Vereinigung der berechneten Mengen Dichlorphosphin und Brom, beide in Tetrachlorkohlenstofflösung, gleich

wie das Tetrachlor-phosphin erhalten (Mitarb. A. Jenkner). Es fällt aus der kalten Mischung in Form eines rötlichgelben Pulvers aus, dessen Schmelzpunkt mit 114 bis 116° (?) notiert wurde. Aus heißem Chlornaphthalin schied es sich in Form zerklüftener Nadeln und Blättchen ab.

Naphthyl-phosphinige Säure,



fand auch schon an früherer Stelle⁷ kurze Erwähnung und stellt das leicht zugängliche Einwirkungsprodukt von überschüssigem Wasser auf Dihalogen-phosphin dar. Die Konstitution ist nach Michaelis und J. Ananoff⁸ gemäß der Formel

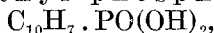


anzunehmen.

Die Verbindung hat die charakteristische Eigentümlichkeit, in äußerst feiner Verteilung aufzutreten, die unter Umständen ein Filtrieren ausschließt. Zur Reinigung kann sie aus heißem Wasser umkristallisiert oder aus einer Auflösung in Sodalösung mit Salzsäure wieder gefällt und auf diese Weise auch in filtrierbarer Form erhalten werden. Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht und natürlich auch in Laugen und Alkalikarbonatlösung. Die Fällungen sind von flockiger oder käsiger Beschaffenheit, rein weiß, und bei starker Vergrößerung werden darin kleine, kurze Nadelchen erkennbar. Der Schmelzpunkt ganz reiner Substanz liegt bei 137°, beträchtlich höher, als vormals (l. c.) angegeben wurde. Silberlösung wird durch die phosphinige Säure allmählich reduziert, wie auch Michaelis⁹ für diese Körperklasse angibt.

Einige Versuche über das Verhalten der naphthyl-phosphinigen Säure gegenüber gebräuchlichen Titrierflüssigkeiten zum Zwecke der maßanalytischen Bestimmung hatten kein günstiges Ergebnis. Beim Titrieren mit Lauge und Phenolphthalein wurde von der Lauge merklich mehr benötigt, als die Berechnung für eine einwertige Säure ergibt. Auch die Erwartung, daß die leichte Oxydierbarkeit der phosphorhaltigen Gruppe und die beträchtliche Resistenz des Naphthylrestes vielleicht eine Bestimmung mit Permanganat oder mit Jodlösung ermöglichen würde, erfüllte sich nicht, weil die Reaktion doch zu rasch über die Phosphinsäure hinaus fortschritt.

Naphthyl-phosphinsäure,



das Einwirkungsprodukt von überschüssigem Wasser auf das Tetrahalogen-phosphin, stellten wir meist so her, daß wir das Tetrachlor-phosphin zugleich mit Wasser offen ein paar Tage unter eine Glocke stellten, um einer heftigen Reaktion vorzu-

⁷ Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2027, s. auch Keilbe, l. c.

⁸ Ber. D. ch. G. 7, 1874, S. 1633.

⁹ Liebigs Ann. 293, 1896, S. 207.

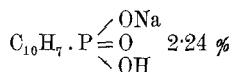
beugen. Das in allmählicher Reaktion gebildete Umsetzungsprodukt wurde erst mit Wasser angerührt und zur Verflüchtigung des im Tetrachlor-phosphin stets vorhandenen Tetrachlorkohlenstoffs erwärmt. Durch Filtrieren und Absaugen wird die Hauptmenge der Phosphinsäure sofort in fester Form und weiß erhalten, während aus der Mutterlauge nur noch eine geringe Menge eines unreineren Produktes gewonnen werden kann. Das Umkristallisieren kann aus heißem Wasser vorgenommen werden.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser etwa zu 0·5% löslich. Aus heißer wässriger Lösung scheidet sie sich in kleinen Kristallen aus, deren Grundform längliche Plättchen mit zweiseitig abgeschragten Enden zu sein scheinen. Meist sind sie schlecht ausgebildet, fast wetzsteinförmig und zu zerschlissenen Bündeln zusammengelagert. Der Schmelzpunkt wurde zu 189° gefunden.

Ein Kristallwassergehalt nach richtigen molekularen Verhältnissen konnte weder hier noch bei der phosphinigen Säure festgestellt werden. Lufttrockene und gewichtskonstante Phosphinsäure verlor im Exsikkator noch 6·1% an Gewicht, während ein Molekül Wasser 8·65% ergäbe. Die so getrocknete Substanz zeigte aber keine merkliche Tendenz, an feuchter Luft Wasser aufzunehmen.

Die Phosphinsäure läßt sich, Verwendung einer hinreichenden Menge Wasser zur Lösung vorausgesetzt, mit Phenolphthalein als zweiwertige Säure titrieren, doch zeigt der Umschlag keine befriedigende Schärfe. Noch weniger befriedigend gestaltet sich die Titration mit Methylorange.

Naphthyl-phosphinsäure scheint ferner zur Bildung übersaurer Salze zu neigen, wie von Michaelis und Paneck¹⁰ auch für den Fall der *p*-Tolyl-phosphinsäure festgestellt worden ist. Bei der Reinigung von Naphthyl-phosphinsäure durch Auflösen in Sodälösung und Fällen mit Salzsäure wurden Niederschläge erhalten, die sich in Alkohol zum Unterschied von freier Phosphinsäure sehr schwer lösten und beim Glühen einen Rückstand von Natronsalz hinterließen. Mit starker Salzsäure wurde aus diesem Körper wieder alkohollösliche Phosphinsäure erhalten. Die Löslichkeitsbestimmung zeigte, daß Wasser vom neutralen Natronsalz 2·92%, vom einfach sauren Salz



aufnimmt. Die obige Beobachtung kann daher nur durch Annahme schwerer löslicher übersaurer Salze erklärt werden, auf deren Reindarstellung übrigens nicht ausgegangen wurde.

Von Fällungsreaktionen der Naphthyl-phosphinsäure seien noch angeführt:

Bariumchlorid gibt einen weißen, kristallinischen,
 Bleiazetat einen weißen, flockigen,
 Silbernitrat einen weißen und
 Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

¹⁰ Liebigs Ann. 272, 1882, S. 224.

Verbrennungsanalyse der Phosphinsäure:

0.2007 g Substanz gaben 0.4271 g CO₂, 0.0800 g H₂O0.2057 g 0.4340 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

Gef.: C 58.05, 57.55; H 4.46, 4.29 %.

Ber. für C₁₀H₉PO₃: C 57.67, H 4.35 %.

Die Stellung der Phosphingruppe

in den nach Friedel-Crafts gewonnenen Naphthylderivaten war für die Beurteilung der Halogen-phosphine hinsichtlich ihrer praktischen Eignung von Anfang ohne Bedeutung. Zur endgültigen Aufklärung der Verbindungen wurde jedoch schließlich der Versuch unternommen, nach dem Beispiel Michaelis' über das Quecksilber-dinaphthyl zu Naphthyl-Phosphorverbindungen von bekannter Konstitution zu gelangen und die Stellung der Phosphingruppe in den Friedel-Crafts'schen Produkten durch Vergleich zu ermitteln.

Durch Einwirkung von Phosphortribromid auf β -Naphthol nach Michaelis¹¹ wurde β -Bromnaphthalin gewonnen und nach Michaelis und M. Behrens¹² auf β -Quecksilberdinaphthyl verarbeitet. 7.5 g dieser Verbindung wurden darauf mit 12 g Phosphortrichlorid 48 Stunden im Einschlußrohr auf 200° erwärmt, das Reaktionsprodukt mit Phosphortrichlorid gekocht und filtriert. Von der Lösung wurde das Phosphortrichlorid abdestilliert und der schwer flüchtige Rückstand im Vakuum übergetrieben. Das Destillat erstarrte in der Vorlage und schmolz bei einer Temperatur von 50—60°, erwies sich aber als nicht einheitlich. Ein Teil davon blieb bis über 100° fest. Die Siedetemperatur war für den Hauptanteil 180° bei 9—10 mm Druck.

Diese beiden Konstanten fallen sehr nahe mit den Werten für das Naphthyl-dichlor-phosphin nach Friedel-Crafts zusammen, 59° und 180°, doch ist die Schmelztemperatur von 50—60° in Anbetracht der nicht einheitlichen Substanz und der dadurch verursachten Unschärfe eher als zu hoch zu bezeichnen. Da die Menge für eine durchgreifende Reinigung des empfindlichen Halogen-phosphins nicht reichte, wurde der Vergleich der beiden Phosphinsäuren und phosphinigen Säuren vorgezogen.

Ein Teil des β -Naphthyl-dichlor-phosphins aus dem β -Quecksilber-dinaphthyl wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit Brom in das Tetrahalogen-phosphin übergeführt, mit Wasser zur Phosphinsäure umgesetzt und durch Umfällen aus Sodalösung und aus heißer Salzsäure (zur Zersetzung übersaurer Salze) gereinigt. Der Schmelzpunkt lag anfänglich bei 175—177°. Die Substanz wurde zur weiteren Reinigung auf porösen Ton aufgepreßt und gleichzeitig im Ölbad zuerst auf 170°, schließlich vorsichtig bis 185° erwärmt. Der Schmelzpunkt

¹¹ Liebigs Ann. 321, 1902, S. 246.¹² Ber. D. ch. G. 27, 1891, S. 251.

rückte damit auf 193—194° hinauf. Phosphinsäure der früheren Darstellung schmolz nach gleicher Vorbehandlung bei 188—189° und nahe gleich lag auch der Mischschmelzpunkt. Gleich hoch (190°) gibt aber Kelbe (l. c.) auch den Schmelzpunkt seiner α -Naphthyl-phosphinsäure an. Mit 189° wird ferner von Michaelis und Paneck (l. c.) der Schmelzpunkt von *p*-Tolyl-phosphinsäure und mit 184—185° von Michaelis¹³ z. B. der Schmelzpunkt von *p*-Chlorphenyl-phosphinsäure usw. angegeben. Ein Schluß auf die Identität der beiden Naphthyl-phosphinsäuren kann unter diesen Umständen nicht gezogen werden, obgleich eine deutliche Schmelzpunktdepression bei der Mischung nicht zutage trat.

Ein zweiter Teil des β -Naphthyl-dichlor-phosphins wurde mit Wasser zu phosphiniger Säure umgesetzt und ebenfalls durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt. Die Substanz schmolz anfangs unscharf zwischen 96—101°. Nochmaliges Umfällen aus Sodalösung hatte wenig Erfolg, aber durch Aufpressen auf porösen Ton unter Erwärmen auf 100° wurde der Schmelzpunkt auf 106—108° erhöht. Die aus einem Friedel-Crafts'schen Dichlor-phosphin bereitete phosphinige Säure schmolz ohne weitere Reinigung bei 135°. Eine deutliche Schmelzpunktniedrigung der tiefer schmelzenden Säure konnte aber durch Zusatz der höher schmelzenden auch hier nicht erreicht werden. Kelbe gibt den Schmelzpunkt der α -naphthyl-phosphinigen Säure mit 125—126° an. Dieser liegt also dem Schmelzpunkt der Säure aus Friedel-Crafts'schem Phosphin viel näher.

Bei der mikroskopischen Betrachtung der beiden phosphinigen Säuren zeigte sich in der Form und Anordnung der Kristalle eine weitgehende Übereinstimmung. Auf Grund der Schmelzpunktbestimmungen dürfte aber gleichwohl, wenn nicht abschließend so doch mit großer Wahrscheinlichkeit, die Annahme berechtigt sein, daß die verglichenen Phosphinsäuren und phosphinigen Säuren nicht identisch sind und daß die im Wege der Friedel-Crafts'schen Reaktion gewonnenen Verbindungen somit als α -Naphthylderivate¹⁴ zu betrachten sind.

¹³ Liebigs Ann. 293, 1895, S. 223.

¹⁴ In der Abhandlung über die Analysenmethode l. c. wurde die β -Stellung der Phosphingruppe angenommen, wofür die damals vorliegenden, noch nicht abgeschlossenen Versuche zu sprechen schienen.