

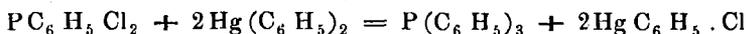
Wenn die hier mitgetheilten Versuche auch noch in verschiedenen Richtungen ergänzt und ausgedehnt zu werden verdienen, so liefern sie doch schon ein ziemlich klares Bild von dem Verhalten, welches das Chlor in ähnlichem Sinne wie der Sauerstoff bei durchgreifender Einwirkung auf Kohlenwasserstoff zeigt. Zu einlässlichern theoretischen Folgerungen reichen die vorliegenden Thatsachen natürlich noch lange nicht aus. Dass die Spaltungen bei der Perchlorirung von Körpern nicht selten zu Schlüssen über ihre Constitutionen werden dienen können, ist wohl nicht zweifelhaft. — Wir werden, obschon die Verhältnisse eine gemeinschaftliche Weiterverfolgung der hier einschlägigen Untersuchungen nicht gestatten doch dieselben fortsetzen, neben den Kohlenwasserstoffen verschiedene Derivate in den Kreis der Betrachtungen ziehen, so wie auch das Brom auf sein Verhalten in dieser Richtung eingehender prüfen, worüber wir uns seiner Zeit Mittheilung zu machen vorbehalten.

Zürich, Universitätslaboratorium, 23. October 1875.

### 383. A. Michaelis und Fr. Graeff: Ueber Diphenylphosphinsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, elfte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphorchlorür sich Phosphorylchlorid bildet. Es lag danach nahe die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorylchlorid zu studiren, um so Diphenylphosphorchlorür und Triphenylphosphin zu erhalten. Vermischt man eine klare Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol mit Phosphorylchlorid, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen Quecksilbermonophenylchlorid in schönen Krystallen aus; schneller geht die Umsetzung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr vor sich. Wir wandten zunächst beide Substanzen in Verhältnissen an, welche der Gleichung



entsprechen und erhitzen einige Stunden auf 160°. Es wurde dann das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol, in welchem unverändertes Quecksilberdiphenyl und gebildetes Quecksilbermonophenylchlorid sehr schwer löslich sind, extrahirt, filtrirt und abdestillirt. Es hinterblieb ein schwarzes, zähes Oel, welches keine Spur von Krystallisation zeigte und sich beim Destilliren zersetzte. Dasselbe löste

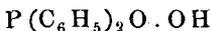
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 922.

sich in Salzsäure und in Salpetersäure beim Kochen auf und beim Erkalten der Lösung schied sich ein schneeweisser Körper in feinen Krystallen aus. Besonders bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure wurden sehr schöne Krystalle, haarfeine, oft centimeterlange Nadeln erhalten. Wir hielten diese Verbindung zuerst für ein Salz des Triphenylphosphins, sie war es aber nicht, da sie keine Spur der angewandten Säure enthielt. Sie war auch in Ammoniak und zwar sehr leicht löslich und wurde durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $P(C_6H_5)_2O_2H$ , also eine Verbindung von der Zusammensetzung der Diphenylphosphinsäure. Es war also bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid nur ein Atom Chlor und nicht trotz des angewandten Ueberschusses von Quecksilberdiphenyl beide Atome Chlor durch Phenyl ersetzt. Aus dem entstandenen Chlorid  $P(C_6H_5)_2Cl$  war dann die Säure  $P(C_6H_5)_2OH$  gebildet und diese durch die Wirkung der Salpetersäure in die entsprechende Phosphinsäure  $P(C_6H_5)_2O.OH$  übergeführt.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Verbindung fanden wir folgenden Weg als den geeignetsten: Quecksilberdiphenyl wird mit überschüssigem Phosphenylchlorid (1 : 4) in einem Kölbchen am Rückflusskühler einige Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt, die Masse mit Benzol ausgezogen, vom ungelösten Quecksilbermonophenylchlorid abfiltrirt und dann das Benzol und überschüssige Phosphenylchlorid abdestillirt. Sowie das Thermometer bis etwa auf  $240^{\circ}$  gestiegen, unterbricht man die Destillation und bringt den meist dunklen Rückstand in ein grösseres Gefäss. Hierin übergiesst man ihn mit Wasser und erwärmt vorsichtig, entfernt aber sofort die Flamme, wenn eine zu heftige Reaction eintritt und kühlt nöthigenfalls mit kaltem Wasser. Sobald auf erneuertes Erwärmen keine Reaction mehr eintritt, setzt man allmählig verdünnte Salpetersäure hinzu. Die vorher zähflüssige Masse geht dann in eine feste, krystallinische Substanz über, welche aber noch dunkel gefärbt ist. Man reinigt sie am besten durch Umkrystallisiren aus sehr viel verdünnter Salpetersäure. Aus Alkohol lässt sich die Verbindung ebenfalls umkrystallisiren, aber nicht so leicht von dem anhängenden braunen Körper befreien.

Die Diphenylphosphinsäure bildet haarfeine, schneeweisse, sehr lange Nadeln und ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Auch in heissen verdünnten Säuren ist sie wenn auch nur sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei  $174^{\circ}$ . In Ammoniak löst sie sich leicht und wird durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung gefällt. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag von diphenylphosphinsäurem Silber  $P(C_6H_5)_2O.OAg$ . Dasselbe ist in reinem Wasser löslich und kry-

stallisirt daraus in seideglänzenden, weissen Nadeln. Durch den Eintritt des Phenyls an die Stelle von Hydroxyl in die Phosphorsäure erhält die entstehende Verbindung also immer mehr den Charakter einer aromatischen Säure. Die Phenylphosphinsäure  $P(C_6H_5)O(OH)_2$  ist schon ganz von der Phosphorsäure in ihrem Aussehen und Krystallisationsvermögen verschieden. Sie löst sich aber noch leicht in Wasser und ihr Silbersalz ist darin unlöslich. Die Diphenylphosphinsäure

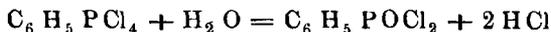


ist dagegen, wie schon angegeben, in Wasser unlöslich und ihr Silbersalz löslich. Ihr Charakter ist also ganz von der Phosphorsäure verschieden und mehr dem der aromatischen Säuren näher gerückt. — Aus der Bildung dieser Diphenylphosphinsäure geht hervor, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorchlorür  $P(C_6H_5)_2Cl$  entsteht, eine Verbindung, deren Reindarstellung eine neue Reihe von Verbindungen, welche den aus dem Phosphenylchlorid dargestellten entspricht, vorhersehen lässt.

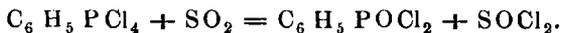
### 384. A. Michaelis und F. Kammerer: Ueber Phosphenyltetrachlorid und die Phenoläther der Phosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, zwölfte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, eingegangen am 22. October; verl. in d. Sitzung von Herrn Liebermann.)

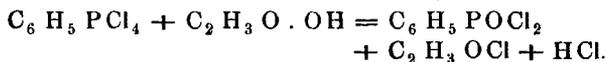
Das Phosphenyltetrachlorid ist schon früher von dem einen von uns seinen allgemeinen Eigenschaften nach beschrieben worden. Wir heben hier hervor, dass sich dasselbe Hydroxylverbindungen gegenüber ganz wie Phosphorpentachlorid verhält. Es giebt z. B. mit Wasser zunächst Phosphenyloxychlorid und Salzsäure:



mit schwefliger Säure Thionylchlorid und Phosphenyloxychlorid:



Da die Wirkung der schwefligen Säure nicht weitergeht und das Thionylchlorid (Sdp.  $80^\circ$ ) sich von dem Oxychlorid (Sdp.  $258^\circ$ ) glatt durch Destillation trennen lässt, so eignet sich diese Umsetzung vortrefflich zur Darstellung von Phosphenyloxychlorid. Mit Essigsäure setzt sich das Tetrachlorid nach der Gleichung um:



Wir glauben danach, dass sich das Phosphenyltetrachlorid als allgemeines Reagens zur Darstellung von Chloriden, besonders in der organischen Chemie empfehlen