

dungen $C_3H_5X_3$ und $C_6H_{10}X_4$ enthalten den secundären Haloäther

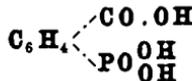
$CHX---$, welcher unbeständiger ist, als der primäre $---CH_2X$. Die Entziehung der Halogene als HX ist bei einer einzigen Einwirkung vollständig sogar mit festen Alkalien. Es ist dies aber nicht mehr der Fall bei den Aethern, welche ausschliesslich primäre sind. Man kann z. B.



über Aetznatron ohne Veränderung destilliren. Indessen ist zu bemerken, dass der Siedepunkt dieses Körpers im Vergleich mit Tribromhydrin und den Diallylverbindungen bedeutend geringer ist. Dieser Umstand hat einen grossen Einfluss auf die Beständigkeit.

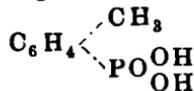
Laurain, 12. Februar 1881.

78. A. Michaelis und Cl. Panek: Ueber Benzophosphinsäure,



[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die früher von uns dargestellte (Para)Tolylphosphinsäure

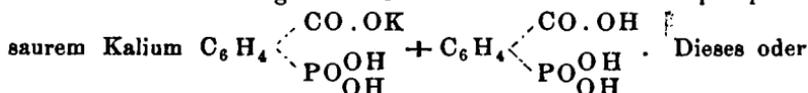


lässt sich ebenso wie die entsprechende Arsenverbindung¹⁾ sehr leicht durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiren. Salpetersäure oder Chromsäuremischung sind dazu nicht geeignet. Die Lösung von je 10 g der Phosphinsäure in 1 L Wasser wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kalihydrat versetzt, auf einem Babo'schen Luftbade bis 50° erwärmt und derselben die berechnete Menge (18.4 g) gelösten Kaliumpermanganats nach und nach hinzugefügt. Nach sechs bis acht Tagen ist alles Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd reducirt, man filtrirt von demselben ab, übersättigt mit Essigsäure und verdampft zur Trockne. Der Salzlückstand besteht aus essigsanrem Kalium und zweifach saurem benzophosphinsäurem Kalium

$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO.OK \\ \diagdown PO \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \end{array}$, welche leicht durch Alkohol von

¹⁾ Diese Berichte XIII. 2176.

einander getrennt werden können, indem in diesem essigsauren Kalium sich bekanntlich leicht löst, während das benzophosphinsäure Salz darin unlöslich ist. Erwärmt man dagegen das concentrirte Filtrat mit überschüssigem Eisessig, ohne denselben zu verdunsten, so besteht der Rückstand aus essigsaurem Salz und übersaurem benzophosphinsäurem Kalium

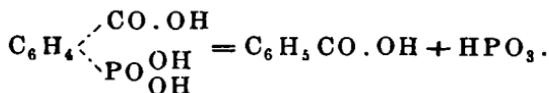


das zweifach saure Salz wird zur Darstellung der freien Säure in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung bei etwa 50° langsam concentrirt. Die Benzophosphinsäure scheidet sich dann in glänzenden, durchsichtigen, gestreiften Tafeln aus. Sollte die Säure Spuren von Chlorkalium enthalten, so lässt sie sich von diesem leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser verdünnter Salzsäure befreien.

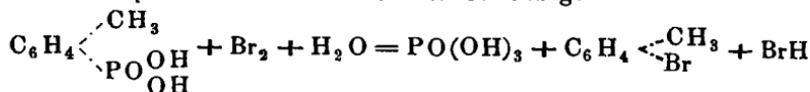
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	41.59	41.77
H	3.47	3.47.

Die Benzophosphinsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{PO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$ ist eine schön krystallisirende, sehr beständige Verbindung. Sie ist in Wasser leicht, schwerer in Salzsäure und in Alkohol löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in atlasglänzenden, verfilzten Nadeln, aus Salzsäure, wie schon gesagt, in Tafeln. Beim Erhitzen schmilzt sie, jedoch erst über 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Theil in Benzoëssäure und Metaphosphorsäure unter gleichzeitiger Verkohlung eines anderen Theiles:



Ein (annähernd) quantitativ ausgeführter Versuch ergab, dass 0.3265 Phosphinsäure 0.1064 g Benzoëssäure oder 32.3 pCt. lieferten, während obige Gleichung 60.4 pCt. verlangt. Es zerfällt also etwa die Hälfte der Säure in Benzoëssäure und Metaphosphorsäure, die andere Hälfte verkohlt. Mit Wasser und Brom kann man die Benzophosphinsäure auf 130° erhitzen, ohne dass der Phosphorsäurerest abgespalten wird, während die Tolyphosphinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom nach der Gleichung:



zerfällt.

Die Benzophosphinsäure ist eine dreibasische Säure. Am leichtesten lässt sich das neutrale Silbersalz erhalten; es entsteht, indem man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Silbernitrat versetzt, als weisser, amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	61.9	61.7

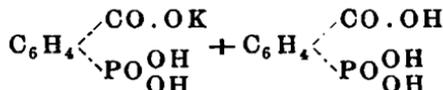
In Salpetersäure sowohl als in Ammoniak ist das Salz leicht löslich. Versetzt man freie Benzophosphinsäure mit Silbernitrat, so entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag, der wahrscheinlich ein saures Silbersalz ist.

Ein zweifach saures Kaliumsalz wird, wie oben gesagt, bei der Darstellung der Säure erhalten, indem man die nach der Oxydation erhaltene alkalische Lösung mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Nach dem Umkrystallisiren des nach dem Behandeln mit Alkohol erhaltenen Rückstandes aus Wasser hat es die

Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot OK \\ \diagdown PO \\ \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} + H_2O$. Es bildet feine Nadeln,

verliert bei 100 bis 110° sein Wasser und ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

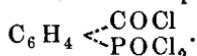
Erhitzt man dieses Salz mit Eisessig oder versetzt man die wässrige Lösung desselben mit etwas verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das in Wasser schwer lösliche, übersaure Salz



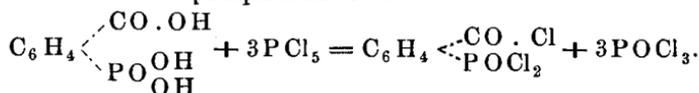
aus, dass beim Verdunsten einer heissen, wässrigen Lösung desselben bei 50° in langen durchsichtigen, zu Büscheln vereinigten Säulchen auskrystallisirt. Das Salz ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass, wenn man eine mässig concentrirte Lösung eines Kaliumsalzes (z. B. KNO_3) mit einer concentrirten Lösung von Benzophosphinsäure versetzt, ähnlich wie durch Weinsäure, sogleich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag dieses Salzes ausgeschieden wird.

Benzophosphinsaures Natrium konnte bis jetzt nicht in Krystallen erhalten werden, weder durch Verdunsten der durch Natronlauge neutralisirten Säure noch durch Fällen einer solchen Lösung durch Alkohol. Ein Baryumsalz entsteht leicht durch Versetzen der freien Säure mit Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag. Ebenso wird die freie Säure durch Eisenchlorid gefällt, indem ein weisser, in verdünnter Salzsäure nur schwer löslicher Niederschlag entsteht.

Erhitzt man 1 Th. Benzophosphinsäure mit 3 Th. Phosphorpentachlorid, so erhält man leicht das Benzophosphinsäurechlorid



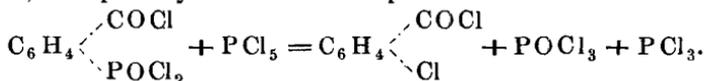
In der Kälte wirken die genannten Substanzen fast nicht auf einander ein. Die nach dem Erhitzen erhaltene Flüssigkeit spaltet sich bei der Destillation leicht in Phosphoroxychlorid und das bei 315° siedende Benzophosphinsäurechlorid:



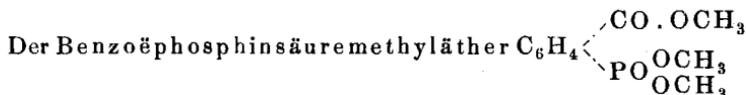
Eine Chlorbestimmung ergab 41.13 pCt. Chlor, während die Formel 41.35 pCt. verlangt.

Diese Verbindung bildet eine farblose, bei 83° schmelzende und bei 315° völlig unzersetzt siedende Krystallmasse, die von kaltem Wasser kaum angegriffen wird, mit heissem Wasser sich leicht zu Benzophosphinsäure und Salzsäure umsetzt. Mit wässrigem Ammoniak entsteht ein als weisses Pulver sich ausscheidendes Amid; mit Alkohol ein Gemisch von neutralem und einfach saurem Aether, das als dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit beim Verdunsten einer Lösung des Chlorids in Alkohol hinterbleibt.

Erhitzt man das Benzophosphinsäurechlorid mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 200°, so zerfällt es, indem Monochlorbenzoylchlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür entstehen:



Das Monochlorbenzoylchlorid liefert beim Zersetzen mit Wasser leicht die bei 252° schmelzende (Para)Monochlorbenzoëssäure.



entsteht beim Erhitzen von Jodmethyl mit benzophosphinsaurem Silber als dicke, nicht krystallisierende und nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Es wird nicht uninteressant sein, die Benzophosphinsäure auf ihre eventuellen antiseptischen Eigenschaften und ihre physiologische Wirkung zu untersuchen.

Aachen, im Februar 1881.