

264. Carl Dörken: Ueber Derivate des Diphenylphosphorchlorürs und des Diphenylphosphins.

[Mittheilung aus d. Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

Das Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ hat durch die Darstellung des theoretisch wichtigen Phenoxydiphenylphosphins $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5)$ von Michaelis und La Coste ein grösseres Interesse erlangt; ich habe deshalb die noch wenig untersuchten Derivate desselben auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis einer genaueren Untersuchung unterzogen¹⁾.

Zur Beschaffung des Ausgangsmaterials, des Diphenylphosphorchlorürs standen mir zwei Wege offen: entweder Erhitzen von Phosphenylchlorid mit Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr oder sehr langes und hohes Erhitzen von Phosphenylchlorid für sich im zugeschmolzenen Rohr:



Obleich letztere Methode nur eine relativ geringe Ausbeute liefert, so hat sich dieselbe doch als die beste erwiesen, da man das nicht veränderte Phosphenylchlorid durch einfache Destillation stets wieder erhält und aufs Neue einschliessen kann. 6—12 ziemlich weite stark wandige Röhren werden zu etwa $\frac{2}{3}$ mit Phosphenylchlorid gefüllt, zugeschmolzen und mindestens 96—120 Stunden lang auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man von dem gewöhnlich zuerst abgeschiedenen rothen Phosphor, der seine Entstehung dem im Phosphenylchlorid von der Darstellung her aufgelöst enthaltenen gewöhnlichen Phosphor verdankt, ab und fractionirt, wobei man das bis 180° übergehende als meistens aus Phosphorchlorür bestehend für sich auffängt, dann das bis 260° übergehende als unverändertes Phosphenylchlorid und das von $260—330^\circ$ übergehende als noch Phosphenylchlorid enthaltendes Diphenylphosphorchlorür. Die Fraction $180—200^\circ$ wird aufs Neue erhitzt, fractionirt das von $180—260^\circ$ siedende wiederum erhitzt und dies so oft wiederholt bis fast alles Phosphenylchlorid verbraucht ist. Zuletzt fractionirt man alles von $260—330^\circ$ siedende und fängt die Fraction $290—330^\circ$ als fast reines Diphenylphosphorchlorür auf. Die Eigenschaften des Diphenylphosphorchlorürs sind schon von früheren Untersuchungen her bekannt. Es ist eine dicke, ganz rein farblose, gewöhnlich aber schwach gelbe Flüssigkeit, die unter 53 mm Druck bei $210—215^\circ$ bei 760 mm bei 320° siedet und ein spec. Gewicht von 1.2293 besitzt.

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Tübingen 1888.

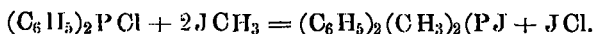
Diphenylphosphorchlorür und Benzylchlorid.

Michaelis und La Coste beobachteten, dass das Diphenylphosphorchlorür ähnlich wie Triphenylphosphin Benzylchlorid zu addiren vermöge. Ich habe dies bestätigt gefunden, nur ist es sehr schwer das leicht veränderliche Product ganz rein zu erhalten. Am besten erhält man die Verbindung, indem man das Diphenylphosphorchlorür mit überschüssigem Benzylchlorid in zugeschmolzenem, mit trockener Kohlensäure gefülltem Glasrohr einige Stunden auf 180° erhitzt. Das Diphenylbenzylphosphinchlorid $(C_6H_5)_2C_6H_5CH_2PCl_2$ scheidet sich dann beim Erkalten in mitunter ziemlich langen, schwachgelb gefärbten Säulen aus, die sofort von der dunkelgefärbten Mutterlauge getrennt, mit etwas wasserfreiem Benzol möglichst rasch abgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden. Auch so ergab die Verbindung etwas zu wenig Chlor:

0.2710 g Substanz lieferten 0.2080 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.45	19.03 pCt.

Das Diphenylbenzylphosphindichlorid schmilzt bei 187° , ist in Aether und Benzol unlöslich und wird durch Alkohol oder Wasser rasch in das Diphenylbenzylphosphinoxyd übergeführt. Auch mit Jodmethyl vermag sich das Diphenylphosphorchlorür nach Michaelis und La Coste zu verbinden, doch ist diese Verbindung nur sehr schwer zu erhalten. Gewöhnlich erhält man durch Erhitzen von dem Chlorür und Jodmethyl eine dunkel gefärbte Flüssigkeit aus der auf Zusatz von Aether Diphenyldimethylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_2(CH_3)_2PJ$ abgeschieden wird. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:



Etwas leichter verbindet sich Diphenylphosphorbromür $(C_6H_5)_2PBr$, das durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Chlorür erhalten wird, und eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit bildet, deren Siedepunkt fast mit dem des Chlorürs zusammenfällt, mit den Alkylbromiden. Mit Isobutylbromid wurde z.B. die Verbindung $(C_6H_5)_2C_4H_9PBr_2$ in farblosen Krystallen erhalten, doch erfolgt hier die Addition einerseits sehr viel schwieriger als bei den tertiären Phosphinen, anderseits sind die erhaltenen Verbindungen als Derivate des Phosphorpentachlorids resp. -bromids sehr viel leichter veränderlich als substituirte Phosphoniumchloride oder -bromide.

Diphenylbenzylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_6H_5CH_2PO$. Diese schon von Michaelis und La Coste durch Zersetzung des Phenoxyldiphenylbenzylphosphoniumchlorides mit Wasser erhaltene Verbindung entsteht aus dem oben beschriebenen Diphenylbenzylphosphindichlorid durch Behandeln mit Wasser. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol

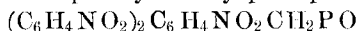
und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen weissen Prismen, die bei 195—196° schmelzen.

0.2385 g Substanz gaben 0.6830 g Kohlensäure und 0.1243 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	78.08	78.09 pCt.
H	5.82	5.79 »

Es ist bemerkenswerth, dass das Diphenylbenzylphosphinchlorid unmittelbar in das Oxyd übergeht, während aus dem Triphenylphosphindichlorid zunächst das Hydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ entsteht.

Trinitrodiphenylbenzylphosphinoxyd



wird leicht erhalten, wenn man 5 Theile des eben beschriebenen Oxyds in ein Gemisch von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 25 Theile concentrirter Schwefelsäure ohne Abkühlung einträgt, die dicke Lösung in Wasser eingiesst und den abgeschiedenen bald fest und krystallinisch werdenden Körper mit Alkohol auskocht. Der Rückstand liefert dann beim Umkrystallisiren aus Eisessig die reine Verbindung als farbloses Krystallpulver.

0.2285 g Substanz gaben bei 17° und 737 mm Druck 19.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	9.88	9.70 pCt.

Das Trinitrodiphenylbenzylphosphinoxyd schmilzt bei 206°, ist in Alkohol, Aether u. s. w. unlöslich, ziemlich leicht in heissem Eisessig und lässt sich durch Zinn- und Salzsäure reduciren. Ich habe jedoch die Amidoverbindung, da dieselbe kein grösseres Interesse bot und mir nicht allzuviel Material zur Verfügung stand, nicht näher untersucht.

Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$.

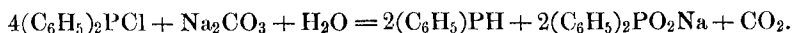
Diese Verbindung ist von Michaelis und Gleichmann¹⁾ im Jahre 1882 erhalten und seitdem nicht weiter untersucht worden. Ich habe dieselbe nach demselben Verfahren dargestellt, das die genannten Chemiker anwandten und ausserdem noch eine andere Darstellungsmethode aufgefunden. Nach dem ersten Verfahren lässt man zu Diphenylphosphorchlorür (20 g) in einer Wasserstoffatmosphäre überschüssige Sodalösung hinzufliessen, erwärmt eine Zeit lang, schüttelt mit Benzol aus, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und fractionirt. Das Diphenylphosphin geht dann zwischen 275 und 285° über und wird durch nochmalige Destillation ganz rein erhalten:

0.1305 g Substanz gaben 0.3710 g Kohlensäure und 0.0707 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.52 pCt.
H	5.91	6.02 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 801.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



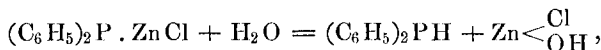
Aus der wässrigen Flüssigkeit lässt sich die Diphenylphosphinsäure durch Ausfällen mit Salzsäure leicht ausscheiden.

Die zweite Methode beruht darauf, dass man Diphenylphosphorchlorür mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 230° erhitzt und die entstandene feste Verbindung mit Wasser zersetzt. Diese Verbindung, welche, wenn man das Rohr mit der Spitze aus dem Ofen herausziehen lässt, zum Theil in diese hinein-sublimirt, hat die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{ZnCl}$, wie eine Chlorbestimmung ergab, welche jedoch, da man das Product nicht reinigen kann, nur annähernd ausfallen konnte.

0.2782 g Substanz gaben 0.1270 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.43	11.33 pCt.

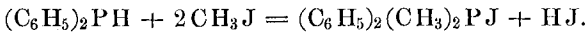
Wird diese Verbindung mit Wasser behandelt, so zersetzt sie sich in basisches Chlorzink und Diphenylphosphin:



welch' letzteres sich wie vorher durch Ausschütteln mit Benzol, Trocknen mit Chlorcalcium und Fractioniren isoliren lässt. Diese Methode liefert zwar einen grösseren Procentsatz an Diphenylphosphin, bezogen auf das angewandte Diphenylphosphorchlorür, da sich keine Diphenylphosphinsäure daneben bildet, man muss aber das Chlorür mit dem Zink sehr lange erhitzen.

Das Diphenylphosphin bildet eine ölige farblose Flüssigkeit von sehr intensivem unangenehmen Geruch, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol leicht löslich ist und das specifische Gewicht 1.07 bei 16° besitzt. An der Luft oxydirt sich das Diphenylphosphin zwar leicht, aber schwer vollständig. Giesst man einige Gramme desselben auf ein Uhrglas, so oxydirt es sich zuweilen ohne bemerkbare Wärmeentwicklung, zuweilen jedoch sehr lebhaft, wahrscheinlich, wenn die Lufttemperatur etwas höher ist. Bei einem Versuch erhitzte sich das Phosphin ganz bedeutend, so dass ein hineingehaltenes Thermometer auf 90° stieg und sich dabei fortwährend Nebel bildeten. Das Oxydationproduct ist Diphenylphosphinsäure, die unverändertes Diphenylphosphin einschliesst oder damit eine leicht zersetzliche Verbindung bildet. Jedenfalls geht die weitere Oxydation dieses anhaftenden Diphenylphosphins sehr langsam vor sich. Monophenylphosphin oxydirt sich bekanntlich an der Luft sehr rasch unter lebhafter Erwärmung, indem phosphenyilige Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2\text{O}_2$ entsteht, während Triphenylphosphin sich nur indirect in das Oxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ überführen lässt.

Jodmethyl setzt sich mit dem Diphenylphosphin leicht unter Entwicklung von Jodwasserstoff um, indem Diphenyldimethylphosphoniumjodid entsteht:



Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken lebhaft auf das Phosphin unter Salzsäureentwicklung ein, es ist mir aber nicht gelungen, auf diese Weise krystallinische Producte zu erhalten.

Diphenylphosphoniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2\text{Cl}$. Das Diphenylphosphin ist in concentrirter Salzsäure löslich, doch wird aus dieser Lösung das Phosphin schon durch Wasser wieder abgeschieden. Gasförmige trockene Salzsäure vereinigt sich leicht mit demselben zu dem entsprechenden Phosphoniumchlorid, das eine weisse krystallinische Masse bildet, welche in Aether etwas löslich ist und sich an der Luft rasch zersetzt. 0.4380 g des Phosphins ergaben mit trockener Salzsäure behandelt nach Verdrängung der überschüssigen Säure durch trockene Luft 0.5238 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2\text{Cl}$, während sich 0.5175 g berechnen.

Diphenylphosphoniumplatinchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, wird aus der Lösung des Diphenylphosphins in concentrirter Salzsäure durch Platinchlorid gefällt und bildet ein gelbes Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.84	24.83 pCt.

Diphenylphosphoniumjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2\text{J}$, bildet sich beim Behandeln von Diphenylphosphin mit Jodwasserstoffsäure von 1.56 specifischem Gewicht als fester gelblichweisser krystallinischer Körper, der sich durch Abwaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum neben Kalk rein erhalten lässt.

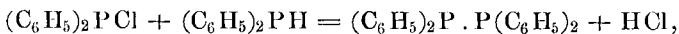
0.3447 g Substanz gaben 0.2595 g Silberjod.

	Berechnet	Gefunden
J	40.35	40.61 pCt.

Die Verbindung lässt sich nicht wie das Triphenylphosphoniumjodid aus jodwasserstoffsäurehaltigem Eisessig umkrystallisiren und ist viel weniger beständig als dieses.

Tetraphenyldiphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Ebenso wie durch Einwirkung von Phosphenylehlorid auf Monophenylphosphin das Phosphobenzol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2$ entsteht, die dem Azobenzol analoge Verbindung, so bildet sich durch Erwärmen von Diphenylphosphorchlorür mit Diphenylphosphin das Tetraphenyldiphosphin:



zu dem eine entsprechende Stickstoffverbindung merkwürdigerweise nicht bekannt ist. Dagegen ist von Michaelis und Schulte¹⁾ eine

¹⁾ Diese Berichte XV, 1954.

analoge Arsenverbindung $(C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2$ durch Reduction von Diphenylarsenoxyd mit phosphoriger Säure erhalten.

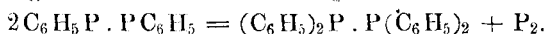
0.1820 g Substanz gaben 0.5195 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	77.85 pCt.
H	5.40	5.74 »

Die Verbindung schmilzt bei 67° , siedet gegen 400° und oxydirt sich an der Luft nur allmählich. Geringe Temperaturerhöhung wie sie durch Reiben vermittelt eines Glasstabes eintritt, genügt jedoch, dass die Oxydation unter Rauchen lebhaft erfolgt, Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht die Verbindung leicht in Diphenylphosphinsäure über.

Ein Versuch, das Tetraphenyldiphosphin ähnlich wie die Tetrazone durch Oxydation von Diphenylphosphin in ätherischer Lösung vermittelt Quecksilberoxyd zu erhalten, führte nicht zum Ziel; es bildet sich stets so Diphenylphosphinsäure, resp. deren Quecksilbersalz.

Michaelis und Köhler fanden früher, dass beim Erhitzen von Phosphobenzol freier Phosphor und eine durch oxydirende Substanzen Diphenylphosphinsäure liefernde Verbindung entsteht, die sie als Tetraphenyldiphosphin ansprachen. Diese Vermuthung wird durch die jetzt bekannten Eigenschaften dieser Verbindung bestätigt. Die Bildung erfolgt dann nach der Gleichung:

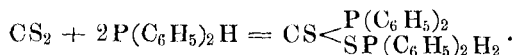


Dass durch Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit metallischem Zink kein Tetraphenyldiphosphin sondern eine Verbindung $(C_6H_5)_2P \cdot ZnCl$ erhalten wird, ist schon oben angegeben.

Diphenylphosphin und Schwefelkohlenstoff.

Diese beiden Substanzen wirken beim Erhitzen in ähnlicher Weise auf einander wie die secundären Amine der Fettreihe mit Schwefelkohlenstoff reagiren, d. h. es entsteht die Verbindung

$CS \left\langle \begin{array}{l} P(C_6H_5)_2 \\ SH[(C_6H_5)_2PH] \end{array} \right.$ so dass also 1 Molekül CS_2 auf 2 Moleküle Diphenylphosphin einwirkt:



Dem entsprechend zeigte sich beim Erhitzen von Diphenylphosphin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenem Rohr auf 138° kein Druck. Das gebildete Oel schied nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs auf Zusatz von Aether ein weisses krystallinisches Pulver aus, das aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt, kleine glänzende Krystalle der oben genannten Verbindung lieferte:

0.1600 g Substanz gaben 0.1683 g Baryumsulfat.

0.1822 g Substanz gaben 0.4465 g Kohlensäure und 0.0850 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.96	66.84 pCt.
H	4.91	5.18 »
S	14.34	14.44 »

Die Verbindung schmilzt bei 157°, ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig und warmem Alkohol, unlöslich in Aether.

Erhitzt man Diphenylphosphin und Schwefelkohlenstoff auf höhere Temperatur (180—200°), so entstehen andere, noch der weiteren Untersuchung bedürftige Verbindungen.

p-Diphenyltolylphosphin, $(C_6H_5)_2PC_6H_4CH_3$.

Dieses Phosphin wird nach der Reaction von Michaelis und Reese durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Molekül Diphenylphosphorchlorür und 1 Molekül krystallisirtem *p*-Bromtoluol erhalten. Das mit Rückflusskühler verbundene Kölbchen, in dem man die Reaction vor sich gehen lässt, muss mit trockner Kohlensäure gefüllt und der Rückflusskühler oben vermittelst eines gebogenen Rohres durch Quecksilber abgesperrt sein, da das Diphenylphosphorchlorür durch Luft und Feuchtigkeit sehr leicht verändert wird. Die Reaction geht ohne erhebliche Wärmeentwicklung vor sich, nach etwa 12 Stunden ist das Natrium zu einem schön blauen Pulver zerfallen, man filtrirt alsdann, zieht den Rückstand noch einigemal mit Aether aus und destillirt die vereinigten Flüssigkeiten ab. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, aus deren alkoholischer Lösung das Phosphin allmählich (am besten beim Abkühlen resp. bei Winterkälte) auskrystallisirt. Nachdem es einige Mal aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, ist es rein.

0.2320 g Substanz gaben 0.7020 g Kohlensäure und 0.1296 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	82.60	82.52 pCt.
H	6.16	6.21 »

Das Diphenyltolylphosphin krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, schmilzt bei 68° und ist in Aether sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich und zwar um so mehr, je reiner es ist. Die Verbindung ist, wie das Triphenylphosphin schwach basisch, löst sich daher leicht in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder völlig ausgefällt.

Diphenyltolylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_7H_7PO$,

wird ganz entsprechend dem Triphenylphosphinoxyd durch Behandeln des Phosphins mit Brom und dann mit Alkali erhalten, wobei die anfangs ölige Verbindung zu einem festen weissen Kuchen erstarrt, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Diphenyltolylphosphinoxyd liefert.

0.247 g Substanz gaben 0.7095 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	78.08	78.33 pCt.
H	5.82	5.91 »

Das Oxyd schmilzt bei 129—130° und ist in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Es ist mit dem oben beschriebenen Diphenylbenzylphosphinoxyd isomer.

Diphenyltolylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_2C_7H_7PS$.

Löst man die der Formel entsprechenden Mengen von Diphenyltolylphosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so hinterbleibt beim Verdunsten obige Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt lange Nadeln von lebhaftem Seidenglanz bildet.

0.117 g Substanz gaben 0.0899 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	10.39	10.53 pCt.

Das Sulfid schmilzt bei 139° ist in Alkohol mässig, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich und in Aether unlöslich.

Ditolylphenylphosphin, $C_6H_5P(C_6H_4CH_3)_2$.

Diese Verbindung wird entsprechend der vorhergehenden durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Molekül Phosphenylchlorid und 2 Molekül *p*-Bromtoluol erhalten, ist aber nur schwer von gleichzeitig gebildeten, harzartigen Verbindungen zu trennen. Man behandelt am besten den nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden öligen Rückstand mit concentrirter Salzsäure, giesst die durch längeres Stehen klar gewordene Lösung vom ungelösten Harz ab und fällt aus dieser Lösung das Phosphin durch Zusatz von viel Wasser. Die ausgeschiedenen Oeltröpfchen erstarren allmählich und geben aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt das reine Phosphin.

0.2247 g Substanz gaben 0.6810 g Kohlensäure und 0.1335 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	82.75	82.65 pCt.
H	6.55	6.64 »

Das Ditolylphenylphosphin bildet kleine farblose Krystalle, die bei 57° schmelzen, in Aether leicht und in Alkohol etwas schwerer löslich sind als das Diphenyltolylphosphin.

Wegen der geringen Ausbeute an dieser Verbindung konnten die Derivate derselben nicht näher untersucht werden.

Vergleicht man die gemischten Phenyltolylphosphine mit dem Triphenylphosphin, so ergibt sich, dass die Schmelzpunkte der Phosphine selbst, sowie ihrer Derivate, mit Eintritt der Tolygruppen sinken.

Triphenyl- phosphin	Schmelz- punkt	Diphenyltolyl phosphin	Schmelz- punkt	Ditolyl- phenylphosphin	Schmelz- punkt
$(C_6H_5)_3P$	79.0 ⁰	$(C_6H_5)_2C_7H_7P$	68 ⁰	$(C_7H_7)_2C_6H_5P$	57 ⁰
$(C_6H_5)_3PO$	153.5 ⁰	$(C_6H_5)_2C_7H_7PO$	129 ⁰	—	—
$(C_6H_5)_3PS$	157.5 ⁰	$(C_6H_5)_2C_7H_7PS$	139 ⁰	—	—

Dinitrodiphenylphosphinsäure, $(C_6H_4NO_2)_2PO.OH$.

Da ich bei der Darstellung des Diphenylphosphins nicht unbedeutende Mengen von Diphenylphosphinsäure als Nebenproduct gewonnen hatte, habe ich einige noch nicht bekannte Derivate derselben, und zwar die Nitro- und Amidoverbindung näher untersucht. Die Dinitrodiphenylphosphinsäure lässt sich sehr leicht und in fast quantitativer Ausbeute erhalten, indem man 1 Theil Diphenylphosphinsäure unter beständigem Umschütteln und Abkühlen in ein Gemisch von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen rauchender Salpetersäure allmählich einträgt. Giesst man dann die gelbe Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich ein reichlicher gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisirt die reine Nitrosäure liefert.

0.1708 g Substanz gaben 0.2038 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.

0.1740 g Substanz gaben 13.7 ccm Stickstoff bei 20⁰ und 739 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	46.89	46.75 pCt.
H	2.79	2.60 »
N	9.09	9.21 »

Die Dinitrodiphenylphosphinsäure schmilzt bei 268⁰ ist in kaltem und warmem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol nur sehr wenig und auch in heissem Eisessig erst nach längerem Kochen löslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr verpufft sie.

Salze der Dinitrodiphenylphosphinsäure.

Das charakteristischste Salz dieser Säure ist das Ammoniumsalz as sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Ammonium $(C_6H_4NO_2)_2PO.ONH_4$.

Löst man Dinitrodiphenylphosphinsäure in warmer Ammoniakflüssigkeit, so krystallisirt dies Salz beim Erkalten sogleich in kleinen gelben Säulen aus, die bei 260⁰ schmelzen und in kaltem Wasser, sowie in Alkohol schwer löslich sind.

0.2642 g Substanz gaben 0.18 g $(NH_4)_2PtCl_6$ oder 0.0788 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
$(NH_4)_2PtCl_6$	68.20	68.13 pCt.
Pt	43.83	43.77 »

Das Salz ist wasserfrei.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Kalium
 $(C_6H_4NO_2)_2POOK + 2H_2O$.

Wird durch Behandeln der Säure mit reinem Kaliumcarbonat, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol als gelbes krystallinisches Pulver erhalten.

0.3320 g Substanz gaben 0.2126 g K_2PtCl_6 .

0.3815 g Substanz verloren beim Trocknen bei 110° 0.0365 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
K	10.20	10.29 pCt.
H_2O	9.45	9.57 »

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Baryum
 $[(C_6H_4NO_2)_2PO \cdot O]_2Ba + 6H_2O$.

Wird auf Zusatz von Chlorbaryum zu der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes als gelbes krystallinisches Pulver gefällt.

0.2259 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0.283 g Wasser.

0.1932 g Substanz gaben 0.6 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.24	18.26 pCt.
H_2O	12.57	12.58 »

Dinitrodiphenylphosphinsaures Blei $[(C_6H_4NO_2)_2PO \cdot O]_2Pb$.

Wird wie das Baryumsalz erhalten und ist ein gelblich weisses in Wasser nicht lösliches Pulver.

0.2185 g Substanz gaben 0.0801 g $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	25.12	25.03 pCt.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Silber $(C_6H_4NO_2)_2PO \cdot OAg$.

Dies Salz ist in Wasser löslich, so dass also das Ammonium- oder Kaliumsalz mit Silbernitrat keinen Niederschlag giebt. Durch Kochen von Silberoxyd mit Dinitrodiphenylphosphinsäure und Wasser erhalten, bildet es ein schwachgefärbtes krystallinisches Pulver.

0.2811 g Substanz gaben 0.0967 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25.95	25.87 pCt.

Diamidodiphenylphosphinsäure $(C_6H_4NH_2)_2PO \cdot OH$.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure lässt sich die Nitrosäure leicht reduciren. Dampft man die durch Schwefelwasserstoff entzünnte Lösung ein, so hinterbleibt das in Wasser sehr leicht lösliche Salz $(C_6H_4NH_2)_2PO \cdot OH, HCl$, das sich direct nicht reinigen lässt. Es wurde daher in wässriger Lösung mit frischgefälltem Silber-

oxyd behandelt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und eingedampft.

Es schied sich dann die Amidosäure in kleinen braunen Krystallen aus, die in fast allen Lösungsmitteln nur in geringer Menge löslich waren.

0.2245 g Substanz gaben 0.4788 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

0.1556 g Substanz gaben 15.5 cem Stickstoff bei 18° und unter 744 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	58.06	58.16 pCt.
H	5.24	5.44 »
N	11.29	11.26 »

Die Säure schmilzt gegen 276° unter Zersetzung. Das salzsaure Salz $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HCl} \end{matrix} > \text{PO} \cdot \text{OH}$, lässt sich durch Behandeln der Säure mit Salzsäure und Alkohol und Ausfällen mit Aether jedoch nur schwer rein erhalten.

Von denjenigen Derivaten der Phosphorsäure die entstehen, indem die drei Hydroxylgruppen nach einander durch Phenyl ersetzt werden, sind nunmehr die *p*-Mononitro- und *p*-Monoamidoverbindungen sämmtlich bekannt.

Phenyl- phosphinsäure	Schmelz- punkt	Nitrosäure	Schmelz- punkt	Amidosäure	Schmelz- punkt
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}(\text{OH})_2$	158°	$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{matrix}$	132°	$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{matrix}$	zersetzt sich
Diphenyl- phosphinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO} \cdot \text{OH}$	190°	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{PO} \cdot \text{OH}$	268°	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{PO} \cdot \text{OH}$	276°
Triphenyl- phosphinoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	153.5°	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3\text{PO}$	258°	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3\text{PO}$	242°

Die Nitroverbindungen dieser drei Phenylderivate der Phosphorsäure sind relativ beständig und nicht schwer zu erhalten, während sich die Amidverbindungen leicht verändern und schwieriger zu untersuchen sind. Am besten charakterisirt ist das Triamidotriphenylphosphinoxyd.

Aachen, im April 1888.