

Über Oxyphosphinsäuren.

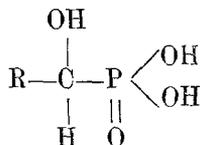
II. Abhandlung.

Von Dr. **Wilhelm Fosseck.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1886.)

In einer früheren Mittheilung¹ habe ich für die Oxyphosphinsäuren die folgende Structurformel aufgestellt:



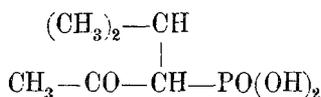
Die weiteren Untersuchungen, die ich in dieser Säurereihe vornahm, bestätigen vollends diese Constitution und lassen auch erkennen, dass dieser Reaction von Phosphortrichlorid auf Aldehyde ein ziemlich allgemeiner Charakter zukommt. Es geben, wie ich im Nachfolgenden zeigen werde, nicht nur die Aldehyde der Fettsäuren, sondern auch Benzaldehyd und Phenanthrenchinon bei der Behandlung mit Trichlorphosphor und Wasser die entsprechenden Oxyphosphinsäuren.

Aber auch anderen, die Carboxylgruppe enthaltenden Körpern, wie den Ketonen und Säureamiden kommt, wie aus der Literatur zu entnehmen ist, die Fähigkeit zu, durch Einwirkung von Chlorphosphor und Wasser, phosphorhaltige Säuren zu liefern, welche mit den Oxyphosphinsäuren in nächstem Zusammenhange stehen. So erhielt Michaelis² durch Einwirkung von Trichlorphosphor und Aluminiumchlorid auf Aceton ein Product

¹ Monatshefte für Chemie 5, 627.

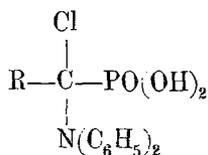
² Ber. d. d. ch. G. 1885, 898.

(Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl$), welches bei der Behandlung mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in eine phosphorhaltige Säure, die Diacetonphosphinsäure, $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$ übergeht. Obgleich diese Säure den Oxyphosphinsäuren nicht ganz analog constituirt ist — sie enthält nach Michaelis eingehenden Untersuchungen ein aus zwei Molekülen condensirtes Acetonmolekül und den Phosphor nicht am C des Carbonyls, sondern an eine CH-Gruppe gebunden



— so ist sie doch wie die Oxyphosphinsäuren ein Derivat der unsymmetrischen phosphorigen Säure und in ihren Eigenschaften diesen auffallend ähnlich. Sie ist, wie die Oxyphosphinsäuren, zweibasisch, durch Salpetersäure äusserst schwer oxydirbar und gibt wie diese ein neutrales Calciumsalz, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als im warmen.

Ganz analog aber den Oxyphosphinsäuren, respective den Monochlorphosphinsäuren, von welchen ich später sprechen werde, sind in ihrer Zusammensetzung jene phosphorhaltigen Verbindungen, welche bei der Behandlung der durch die Einwirkung von Pentachlorphosphor auf phenylsubstituirte Säureamide entstandenen Reactionsmasse mit Chloroform und Wasser, aus letzterem auskrystallisiren. Die Entstehung dieser phosphorhaltigen Derivate der Säureamide wurde von Wallach¹ zuerst beobachtet. Claus² hat sich dann mit ihrer Untersuchung weiter befasst, und sie als zweibasische Säuren von der folgenden Constitution erkannt:



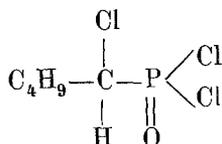
¹ Ber. d. d. ch. G., VIII, 304.

² Ber. d. d. ch. G. XIV, 2373.

Beide Forscher schreiben ihre Entstehung einer secundären Reaction des abgespalteten Phosphoroxychlorides auf das Säureamid zu. Da aber bei der Einwirkung von Pentachlorphosphor auf Säureamide auch Phosphortrichlorid in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht, dürfte vielleicht dieses diese Reaction hervorbringen. Versuche darüber sind im Gange.

Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure.

Um weitere Beweise über die Constitution der Oxyphosphinsäuren zu erhalten, wendete ich mich zunächst dem Studium des durch die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Oxyisoamylphosphinsäure entstehenden Trichlorides zu. Die Entstehung desselben habe ich in meiner vorigen Abhandlung schon beschrieben und als dessen muthmassliche Structur die folgende Formel aufgestellt. Die drei OH-Gruppen der Oxyphosphinsäure sind darin durch drei Cl ersetzt:



Da mir damals nur eine geringe Menge dieses Productes zu Gebote stand, konnte ich eine vollkommene Reinigung desselben durch fractionirte Destillation nicht wohl vornehmen und war darum nur in der Lage, die angeführte Zusammensetzung mit annähernd stimmenden Analysenwerthen zu stützen. Die nun im grösseren Massstabe vorgenommene Chlorirung lieferte mir genügend Material, um durch eine fractionirte Destillation im evacuirten Raume zu einem Product zu gelangen, das mir bei der Chlorbestimmung mit Kalk die folgenden mit obiger Formel befriedigend stimmenden Zahlen gab.

0·3891 Grm. Substanz gab 0·7459 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{POCl}_3$	
$\underbrace{\hspace{10em}}_{\% \text{ Cl} = 47 \cdot 65}$	$\underbrace{\hspace{10em}}_{47 \cdot 42}$

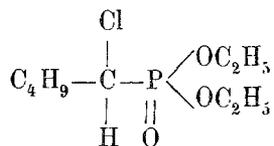
Dieses Trichlorid stellt ein wasserklares, nicht dickflüssiges Öl dar, das bei einem Druck von 12 Mm. zwischen 106—109° überdestillirt. In vollkommen reinem Zustande raucht es nicht an der Luft, färbt sich aber am Licht bald dunkel und spaltet dann Salzsäure ab.

Die Versuche, welche ich mit dem Trichlorid anstellte, zielten vor allem dahin ab, mir eine monochlorirte Phosphinsäure zu schaffen, welche, wie ich in meiner vorigen Abhandlung schon erwähnt habe, durch Reduction in die entsprechende Phosphinsäure überführt werden sollte. Nebenbei sollte die verschiedene Ersetzbarkeit der Chloratome durch Hydroxylgruppen einen weiteren Beweis für das Vorhandensein zweier saurerer und einer alkoholischen Hydroxylgruppe erbringen.

In der That konnte ich durch einen quantitativ ausgeführten Versuch leicht constatiren, dass beim Behandeln des Trichlorids mit Wasser nur 2 Cl als Salzsäure austreten, während das dritte selbst bei längerem Kochen der wässrigen Lösung in seiner Bindung verbleibt.

0·2080 Grm. Trichlorid in circa 100 Grm. H₂O von Zimmertemperatur gelöst, wurden mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Die mit verdünnter Salpetersäure gewaschene Fällung von Chlorsilber betrug 0·2658 Grm., während 0·2670 Grm. theoretisch für den Austritt von 2 Cl zu erwarten standen.

Gleichsam als Gegenprobe zu diesem Versuche diente die Bestimmung des Chlorgehaltes in den Producten, welche nach dem Verdampfen der Lösungen des Trichlorids in Wasser und in absolutem Alkohol über Schwefelsäure im evacuirten Raume als Rückstand blieben. Beim Lösen des Trichlorids in absolutem Alkohol entstand der neutrale Äthylester der Chlorphosphinsäure.



Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols und der abgespaltenen Salzsäure im Vacuum hinterblieb er als ein gelbliches Öl, welches ohne weitere Reinigung zur Analyse verwendet wurde.

0·3500 Grm. Substanz gab 0·2190 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3\text{P Cl}$	
$\% \text{ Cl} = 14\cdot63$	$15\cdot27$

Dieser Ester scheint flüchtig zu sein.

In Wasser gelöst und im Vacuum zum Trocknen gebracht, entstand aus dem Trichlorid eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische und ungemein hygroskopische Masse, welche auf einer Thonplatte abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, einen Gehalt an Chlor ergab, welcher dem, einer monochlorirten Phosphinsäure ziemlich nahe kommt. Bei der oberflächlichen Reinigung waren scharf stimmende Zahlen nicht zu erwarten.¹

0·2676 Grm. Substanz gab 0·1908 Grm. AgCl.

Berechnet auf	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClPO}_3$	
$\% \text{ Cl} = 19\cdot0$	$18\cdot0$

Es war also die monochlorsubstituirte Amylphosphinsäure entstanden. Die zweibasische Natur dieser Säure, wurde durch die Analyse eines neutralen Kalksalzes, welches durch Ausfällen der mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Calciumchlorid erhalten wurde, festgestellt.

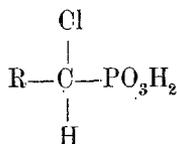
0·2115 Grm. Substanz gab 0·0552 Grm. CaO.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClPO}_3 \text{Ca}$	
$\% \text{ Ca} = 17\cdot81$	$18\cdot57$

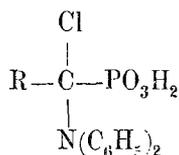
Es ist bemerkenswerth, dass dieses Kalksalz im Gegensatz zu den neutralen Kalksalzen der Oxyphosphinsäuren, im kalten Wasser ebenso wenig löslich ist, als im warmen. Durch die Substitution des Hydroxyls durch Chlor wurde also die Eigenschaft der grösseren Löslichkeit in kaltem Wasser eingebüsst.

¹ Zu dieser sowie zu den im weiteren Verlaufe dieser Arbeit angeführten Analysen wurden nur Substanzen verwendet, welche bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren.

Die Constitution der Monochlorphosphinsäure ist offenbar die folgende:



Vergleicht man mit dieser die von Claus aus Diphenylacetamid erhaltene Säure



so fällt sofort der nahe Zusammenhang der beiden in die Augen. Diese ist eine Diphenylamidochlorphosphinsäure.

Sowohl der Äthylester der Chlorphosphinsäure, als diese selbst, sollten nun durch Reduction in die Amylphosphinsäure, respective deren Äthylester überführt werden. Zu diesen Versuchen konnte ich direct die Lösungen des Trichlorids in Wasser oder Alkohol benützen. Doch weder Natriumamalgam, noch Zink und Salzsäure, noch Zinkstaub in saurer und alkalischer Lösung, noch Eisen- und Essigsäure führten zu dem gewünschten Erfolg. Durch keines dieser Mittel konnte ich die Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Cl durch Wasserstoff herbeiführen. Erst die Anwendung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Oxyphosphinsäuren selbst führte in glatter Weise diese Reduction herbei.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Fünf Gramm Oxyisoamylphosphinsäure wurden in 50 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und durch 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres erschien nach dieser Zeit vom ausgeschiedenen Jod tief dunkel gefärbt; beim Öffnen zeigte sich kein bedeutender Druck. Nach Entfärbung des Röhreninhalts mit Natriumbisulfit, schüttelte ich die Flüssigkeit mit Äther aus, destillirte diesen ab und erhitzte den braungefärbten Rückstand zur Verjagung des anhängenden Jods durch einige Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem so

der grösste Theil anhängenden Jods und Wassers entfernt war, erstarrte das Reactionsproduct zu einem weichen Kuchen, der mit etwas Schwefel vermenget war. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhielt ich die Substanz in glänzend weissen Blättchen. Die Ausbeute betrug etwas über 2 Grm. Dieses Product ist A. W. Hofmanns Amylphosphinsäure.¹

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0·3618 Grm. Substanz gaben 0·5322 Grm. CO₂ und 0·2812 Grm. H₂O.

II. 0·1903 Grm. Substanz gaben 0·1375 Grm. Mg₂P₂O₇.

Berechnet für	Gefunden	
	I.	II.
$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PO}_4$		
C = 39·47	40·11	—
H = 8·55	8·63	—
P = 20·39	—	20·22

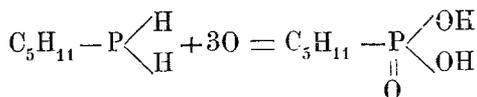
Der Schmelzpunkt dieser Säure, welche im Aussehen der Oxyisoamylphosphinsäure ganz ähnlich ist, liegt bei 160—162°, wie ihn auch A. W. Hofmann für die Amylphosphinsäure gefunden. Auch lässt sich diese Säure, im Gegensatz zur Oxyisoamylphosphinsäure destilliren.

Die Analyse eines durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbersalpeter dargestellten Silbersalzes, bestätigt ihre zweibasischen Eigenschaften.

0·3386 Grm. Substanz gaben 0·2633 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{Ag}_2$	
% Ag = 59·01	58·47

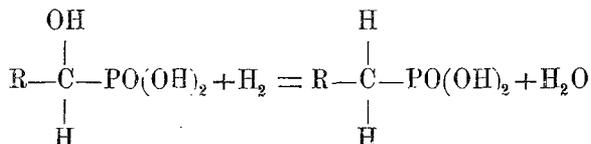
Da A. W. Hofmann die Phosphinsäuren direct durch Oxydation der Phosphine mit Salpetersäure erhielt,² so kann wohl über ihre Constitution kein Zweifel sein. Wie in den Phosphinen, steht auch in den Phosphinsäuren das Alkyl in directer Bindung mit dem P, bezüglich mit der Gruppe PO(OH)₂.



¹ Ber. d. d. ch. G. 6. 303.

² Ber. d. d. ch. G. 5. 104.

Durch die Überführung der Oxyphosphinsäuren in die Phosphinsäuren ist mithin ein directer Beweis für die von mir angenommene Constitution der Oxyphosphinsäuren erbracht:

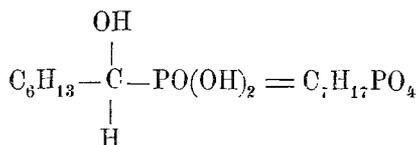


In gleicher Weise und mit demselben Erfolge wie die Oxyisoamyolphosphinsäure unterwarf ich auch die Oxyisobutyrophosphinsäure der Reduction mit Jodwasserstoff. Aus heissem Petroleumäther umkrystallisirt, bekam ich die Isobutyrophosphinsäure als sich fettig anfühlende, glänzend weisse Schuppen, welche bei 100° erweichten und bei 124° schmolzen. A. W. Hofmann gibt den Schmelzpunkt der Isobutyrophosphinsäure¹ bei 100° an. Vielleicht ist diese Schmelzpunktdifferenz einer Verunreinigung meines Productes mit nicht reducirter Oxyisobutyrophosphinsäure, welche bei 163° schmilzt und durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen war, zuzuschreiben. Die Elementaranalyse gab befriedigende Zahlen. Auch diese Säure lässt sich destilliren.

0·2785 Grm. Substanz gab 0·3525 Grm. CO₂ und 0·2027 Grm. H₂O.

Berechnet auf C ₇ H ₁₁ PO ₃	Gefunden
% C = 34·78	34·52
H = 7·97	8·08

Oxyoenanthylphosphinsäure.



Bei der Darstellung dieser Säure ging ich ebenso vor, wie ich dies in meiner vorigen Abhandlung bei der Darstellung niederer Glieder dieser Säurereihe schon beschrieben habe. Da

¹Ber. d. d. ch. G. 6. 303.

die Oxyoentanhyolphosphinsäure in Wasser schwerer löslich ist, als ihre niederen Homologen, ist es nöthig, ein grösseres Quantum heissen Wassers zum Ausziehen der Säure aus der Aldehydschichte, welche viel davon in Lösung hält, zu verwenden. Beim Erkalten erstarrt die wässerige (phosphorige Säure und salzsäurehaltige) Lösung zu einem Brei schöner Krystalle. Die Ausbeute ist befriedigend.

Wird eine kaltgesättigte, wässerige oder schwach alkoholische Lösung der Säure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man sie in schönen, grossen Krystallen.

Herr Hofrath Professor von Zepharovich hatte auch diesmal die Güte, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen.

Er berichtet:

„Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 1.8442 : 1 : 1.9574$$

$$ac(n) = 73^{\circ}59'$$

Formen: $(100) \infty P \infty$. $(001) oP$. $(\bar{3}01) 3P \infty$. $(110) \infty P$.

Sechsseitige Täfelchen mit vorwaltendem $(001) n$, den schmalen, schlecht messbaren Seitenflächen $(110) n$. $(\bar{3}01)$; auch zehnsseitige Täfelchen, wenn zwischen den letzteren vier unbestimmbare Seitenflächen auftreten.

	Rechnung	Messung	n
$(001 \cdot 100)$	$73^{\circ}59'$	$74^{\circ}5'$	2
$(001 \cdot \bar{3}01)$	—	$87 \ 43\frac{1}{2}$	24
$(001 \cdot 110)$	—	$82 \ 12\frac{1}{2}$	18
$(\bar{3}01 \cdot \bar{1}10)$	—	$62 \ 11\frac{1}{2}$	14
$(110 \cdot \bar{1}10)$	$58 \ 51\frac{1}{2}$	$59 \ 36$	9

Die weichen biegsamen Täfelchen sind nach (001) gut spaltbar. Ebene der optischen Axen senkrecht auf (010) und stark geneigt gegen die Normale auf (001) ; erste Mittellinie parallel der Orthoaxe.“

Die Oxyoentanhyolphosphinsäure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Bei 165° beginnt sie zu erweichen, färbt sich dann dunkel und erscheint bei 185° als eine braun gefärbte Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3043 Grm. Substanz ergab 0·2343 Grm. H₂O und 0·4740 Grm. CO₂

II. 0·5142 Grm. Substanz ergab 0·2963 Grm. Mg₂ P₂ O₇.

Berechnet für <u>C₇H₁₇PO₄</u>	Gefunden	
	I.	II.
% C = 42·85	42·48	—
H = 8·67	8·55	—
P = 16·27	—	16·12

Neutrales oxyönanthylphosphinsaures Calcium wurde durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der Säure mit Chlorealcium gewonnen. In heissem Wasser ist es ganz unlöslich, in kaltem schwer löslich.

0·2336 Grm. Substanz ergab 0·0548 Grm. CaO.

Berechnet für <u>C₇H₁₅PO₄Ca</u>	Gefunden
% Ca = 17·09	16·76

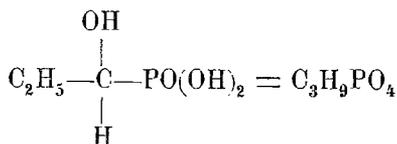
Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich ebenfalls die entsprechende Önanthylphosphinsäure.

0·2735 Grm. Substanz gaben 0·4721 Grm. CO₂ und 0·2370 Grm. H₂O.

Berechnet für <u>C₇H₁₇PO₃</u>	Gefunden
% C = 46·66	46·83
H = 9·44	9·56

Sie schmilzt bei 106° und quillt in wenig Wasser zu einer nicht filtrbaren Gallerte auf. In Alkohol, Äther und Petroleumäther ist sie löslich. Aus dem entsprechenden Phosphin wurde sie noch nicht dargestellt.

Oxypropylphosphinsäure.



Auf die beschriebene Weise aus Propionaldehyd, Phosphor-
trichlorid und Wasser dargestellt, stellt sie aus Wasser umkry-
stallisirt seidenglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen dar,
welche bei 162° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Äther ist
sie sehr leicht löslich, in Benzol ist sie unlöslich.

I. 0·4271 Grm. Substanz gab 0·4007 Grm. CO_2 und
0·2464 Grm. H_2O .

II. 0·2960 Grm. Substanz gab 0·2393 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für	Gefunden	
$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_4$	I.	II.
$\% \text{C} = 25\cdot71$	25·54	—
H = 6·42	6·45	—
P = 22·62	—	22·14

Beim freiwilligen Verdunsten einer schwach alkoholischen
Lösung erhielt ich Krystalle, an welchen Herr Hofrath Prof.
von Zepharovich die folgenden Messungen anzustellen die
Güte hatte.

„Krystallsystem monosymmetrisch.

$$\text{Elemente: } a : b : c = 0\cdot8766 : 1 : (?)$$

$$ac(n) = 71^\circ$$

Vierseitige Täfelchen durch vorwaltendes $(011)oP$, mit schief
angesetzten Randflächen $(110)\infty P$, zu welchen ausnahmsweise
noch $(120)\infty P2$ hinzutritt. Es wurden gemessen:

$$001 : 110 = 75^\circ 33' \quad (11)$$

$$110 : 1\bar{1}0 = 79\cdot20 \quad (4)$$

$$001 : 120 = 79\cdot56 \quad (4)$$

$$120 : 120 = 60\cdot35 \quad (1)$$

$$120 : 110 = 21\cdot36 \quad (2)$$

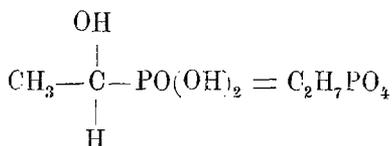
Das neutrale Calciumsalz der Oxypropylphosphin-
säure wird erhalten, wenn man die mit Ammoniak neutralisirte
Lösung der Säure mit Calciumchlorid versetzt und bis zum Sieden
erhitzt. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

0·1946 Grm. Substanz gaben 0·0606 Grm. CaO .

Berechnet auf	Gefunden
$C_3H_7PO_4Ca$	
$\% Ca = 22.46$	22.24

Das analog dargestellte Bariumsalz ist im kalten und warmen Wasser unlöslich.

Oxyäthylphosphinsäure.



Bei der Darstellung dieser Säure nach der bisher geübten Methode stellten sich mir manche Schwierigkeiten entgegen, die theils in der Natur des Aldehyds, theils in den Eigenschaften der entstandenen Oxyphosphinsäure ihren Grund hatten. Der niedere Siedepunkt des Aldehyds und seine Geneigtheit Condensationen einzugehen, liessen es geboten erscheinen die Vermischung der beiden Substanzen nur unter Eiskühlung und vorsichtig in der Art vorzunehmen, dass der Aldehyd in das Phosphortrichlorid eingetragen wurde. Auf diese Weise wurde das explosionsartige Aufkochen des Aldehyds, das meistens den Verlust des ganzen Kolbeninhalts herbeiführte und stets eintrat, wenn man das Gemisch des Aldehyds mit Chlorphosphor aus der Eiskühlung nahm, vermieden. In der Eiskühlung aber konnte das Gemisch der beiden Flüssigkeiten tagelang verweilen, ohne dass irgend eine Einwirkung stattfand.

Ich ging daher bei der Bereitung der Oxyäthylphosphinsäure in folgender Weise vor. Ein Kölbchen, das die abgewogene Menge (1 Mol.) Phosphortrichlorid enthielt, wurde in einer Klammer derart lose befestigt, dass es leicht umgeschwenkt und in unterstelltes Eiswasser getaucht werden konnte. In das Phosphortrichlorid tauchte das Quecksilbergefäss eines Thermometers, welcher in einem Kork, der drei Bohrungen besass und das Kölbchen verschloss, befestigt war. Die anderen Bohrungen

nahmen das Abflussrohr eines kleinen Tropftrichters, welcher den Aldehyd (4 Mol.) enthielt und ein in eine Spitze endigendes Abzugsrohr auf.

Diese Art der Anordnung gestattete der beim Eintropfen von Acetaldehyd durch den Thermometer wahrnehmbaren Erwärmung sofort durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser entgegenzuwirken und liess den Zeitpunkt, wenn neues Eintropfen von Aldehyd zulässig erschien, erkennen. Wurde die Erwärmung des Kölbcheninhalts während der ganzen Operation nicht über 35° zunehmen gelassen, so resultirte zum Schluss ein honig- bis braungelbes, dickes Öl, das aber beim weiteren Stehen sich immer dunkler färbte und auch Salzsäureabspaltung bemerken liess. In viel kaltes Wasser gegossen, löste es sich unter Erwärmung und Auftreten von Aldehydgeruch vollständig in demselben.

Wird diese Lösung, welche neben der Oxyäthylphosphinsäure auch Salzsäure, phosphorige Säure, Acetaldehyd und dessen Condensationsproducte enthält, am Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, so scheiden sich schwarze Harzmassen ab, die nach der Verdünnung des Syrups mit Wasser durch Filtration davon zu trennen sind. Geschieht dieses Abdampfen, Verdünnen und Filtriren mehrere Male, so resultirt endlich eine honiggelbe, zähe Flüssigkeit, welche ins Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt, nach Wochen krystallinisch erstarrt.

Auf poröse Thonplatten gestrichen und vor Luftfeuchtigkeit geschützt, kann man diese Krystallmasse leidlich rein erhalten. Doch ist diese Methode der Reinigung, da die Masse ungemein hygroskopisch ist, mit grossen Verlusten verbunden. Es ist daher zweckmässiger, ein Verfahren zur Reindarstellung der Säure einzuschlagen, nach welchem durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze eine Trennung der phosphorigen und Phosphorsäure herbeigeführt wird.

Die von der ausgeschiedenen Harzmasse durch Filtration befreite, die Oxyäthylphosphinsäure neben Salzsäure, phosphoriger und Phosphorsäure enthaltender Flüssigkeit, wird mit Wasser stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und behufs Ausfällung der phosphorigen und Phosphorsäure in der Kälte mit Calciumnitrat versetzt. Nach Absitzenlassen des gelatinösen Niederschlages in einem möglichst kühlen Raum wird die ober-

stehende Flüssigkeit — es ist eine Lösung von neutralem oxyäthylphosphinsaurem Calcium — abfiltrirt und im Filtrat die Oxyäthylphosphinsäure mit Bleizuckerlösung als unlösliches Bleisalz gefällt.

Der Niederschlag wird gewaschen, in möglichst wenig Wasser suspendirt, die Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte wässerige Lösung am Besten im Vacuum eingedampft. Die hinterbleibende dicke Flüssigkeit erstarrt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu einer weissen Krystallmasse, die reine Oxyäthylphosphinsäure ist.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2229 Grm. Substanz gaben 0·1576 Grm CO₂ und 0·1102 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_7\text{PO}_4$	
% C = 19·03	19·28
H = 5·55	5·43

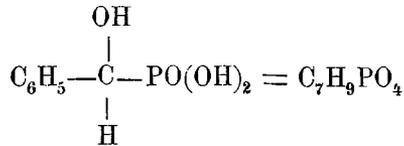
Die Säure schmilzt bei 74—78° und bleibt dann flüssig. Über 100° erhitzt, erleidet sie Zersetzung, bei 120° färbt sie sich dunkel.

Neutrales oxyäthylphosphinsaures Calcium fällt ebenso wie das neutrale Kalksalz der Oxypropylphosphinsäure erst beim Kochen einer mit Ammoniak und Calciumchlorid versetzten Lösung der Säure als weisser Niederschlag aus. Dabei scheint die Säure sich allerdings etwas zu zersetzen, denn Kalkbestimmungen von Salzen verschiedener Operationen gaben verschieden mit den theoretischen Werthen wenig stimmende Zahlen.

Ein Salz, das ausfiel, bevor noch der Kochpunkt der Lösung erreicht war, gab die folgenden Zahlen:

0·4975 Grm. Substanz gaben 0·1635 Grm. CaO.

Berechnet auf	Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3\text{Ca}$	
% Ca = 24·39	23·47

Oxybenzylphosphinsäure.

Benzaldehyd mit Trichlorphosphor zusammengebracht, vermischt sich unter schwacher Erwärmung. Nach einigen Tagen nimmt das Gemisch eine rothe Farbe an. Wird es nun in die circa 20fache Menge Wasser gegossen, so tritt starke Erwärmung und Abscheidung von Benzaldehyd am Boden des Gefässes ein. Die überstehende wässrige Flüssigkeit enthält die Hauptmenge der entstandenen Oxybenzylphosphinsäure; nicht unerhebliche Mengen davon sind aber auch im Benzaldehyd gelöst und müssen durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser daraus gewonnen werden. Nach dem Verdampfen dieser wässrigen Lösungen erhält man ein meist roth gefärbtes Öl, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt.

Wird dieser auf Thonplatten abgesaugt, getrocknet und in einem kochenden Gemisch von circa 1 Volum Eisessig und 2 Volumen Benzol gelöst, so erhält man beim Abkühlen der Lösung die Oxybenzylphosphinsäure in Form von zu harten Krusten vereinigten Krystallen, welche die inneren Wände des Gefässes überziehen.

In Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig ist die Säure leicht löslich, schwerer in Chloroform, unlöslich ist sie in Benzol und Petroleumäther.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 173°.

I. 0·2612 Grm. Substanz gaben 0·1068 Grm. H₂O und 0·4287 Grm. CO₂.

II. 0·6998 Grm. Substanz gaben 0·4020 Grm. Mg₂P₂O₇.

Berechnet für	Gefunden	
C ₇ H ₉ PO ₄	I.	II.
% C = 44·67	44·75	—
H = 4·78	4·54	—
P = 16·48	—	16·04

Zur Phosphorbestimmung (II) wurde die Substanz in wässriger Lösung mit überschüssigem Brom im Rohr eingeschlossen und durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war der von Brom noch roth gefärbte Röhreninhalt mit weissen Krystallblättchen erfüllt. Auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen — das Filtrat diente zur P-Bestimmung — und aus Äther umkrystallisirt, erwiesen sich diese als Parabrombenzoesäure. Sie schmolzen bei 244—246° (für die Parabrombenzoesäure ist nach Hübner, Ohly und Philipp¹ der Schmelzpunkt 252° angegeben) enthielten Brom, lösten sich in Sodalösung mit Kohlensäureentwicklung, waren fast unlöslich in kaltem Wasser und fielen in rauchender Salpetersäure gelöst, beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser als weisser Niederschlag aus der Lösung. Dieser zeigte genau den Schmelzpunkt der Parabromnitrobenzoesäure,² (199°), welche eben aus Parabrombenzoesäure durch Lösen in concentrirter Salpetersäure und Verdünnen dieser Lösung mit Waser erhalten wird.

Durch diese Eigenschaften ist wohl die Identität des erhaltenen Bromproductes mit der Parabrombenzoesäure festgestellt.

Das saure Bariumsalz der Oxybenzylphosphinsäure wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Oxybenzylphosphinsäure mit Bariumcarbonat versetzt. Es fallen nach einiger Zeit, früher nach Alkoholzusatz schöne, seiden-glänzende Blättchen aus der Lösung.

0·3370 Grm. Substanz gaben 0·1535 Grm. BaSO₄.

Berechnet für C ₇ H ₃ PO ₄ Ba	Gefunden
% Ba = 26·81	26·78

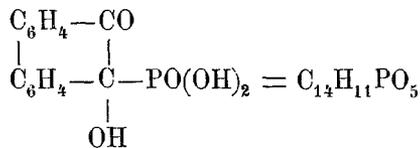
Das neutrale Bariumsalz der Oxybenzylphosphinsäure entsteht beim Vermengen einer heissen mit Ammoniak neutralisirten Lösung der freien Säure mit Bariumnitrat.

0·3172 Grm. Substanz gaben 0·2296 Grm. BaSO₄.

Berechnet auf C ₇ H ₇ PO ₄ Ba	Gefunden
% Ba = 42·45	42·56

¹ Ann. d. Ch. 143, 247.

² Fittig und König. A. d. Ch. 144, 283.

Monohydroxy-phenanthrenchinon-phosphinsäure.

Die Verbindungen, die das Phenanthrenchinon mit primärem Natriumsulfit und ferner mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin eingeht, haben dessen Natur als Diketon wohl ausser Zweifel gestellt. Auch mit Trichlorphosphor und Wasser reagirt es in glatter Weise unter Bildung einer entsprechenden Oxyphosphinsäure. Analog der Natriumbisulfitverbindung tritt aber nur eine Carbonylgruppe des Phenanthrenchinons mit der unsymmetrisch phosphorigen Säure in Bindung.

Wird Phenanthrenchinon in überschüssigem Trichlorphosphor gelöst, diese Lösung durch wenige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser gegossen, so erfolgt anfänglich unter starker Erwärmung des Wassers eine vollkommene Lösung, beim Abkühlen der Flüssigkeit aber beginnt ein Herausfallen fleischfarbig gefärbter Flocken, bis endlich die Lösung zu einem Brei gesteht.

Um das entstandene Product von geringen Mengen anhängenden Harzes und der phosphorigen Säure, welche durch die Zersetzung des überschüssig in Verwendung genommenen Phosphortrichlorids entstanden ist, zu befreien, wird die auf einem Filter gesammelte Ausscheidung in kochendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, wieder gelöst und heiss vom nun ausgeschiedenen Harz abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrat fallen nun, namentlich nach Zusatz von etwas Salzsäure, dieselben fleischfarbigen Flocken, welche unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Structur zeigen, in vollständiger Reinheit nieder.

Über der Pumpe abgesaugt und auf eine poröse Thonplatte gestrichen, schrumpft der voluminöse Niederschlag immer mehr zusammen, färbt sich dunkler und bildet endlich nach Verlust aller Feuchtigkeit und der anhaftenden Salzsäure eine spröde braune Haut. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe.

Die Elementaranalyse zeigt, dass nur eine CO-Gruppe des Phenantrenchinons mit dem Chlorphosphor in Reaction trat.

0·2997 Grm. Substanz gaben 0·6334 Grm. CO₂ und 0·1052 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{11}PO_5$	
$C = 57\cdot90$	57·63
$H = 3\cdot70$	3·84

Diese Säure, welche ich ihrer Constitution nach Monohydroxy - phenantrenchinon - phosphinsäure benennen will, schmilzt bei 125—128°. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig mit röthlicher Farbe leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als anscheinend amorphe Haut zurück. Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure fällt sie in röthlichen, beim Versetzen mit Salpetersäure in gelben Flocken aus der Flüssigkeit.

Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung, sowie beim Erhitzen mit einer Eisensulfatlösung und beim Einleiten von Schwefligersäure gehen Veränderungen vor sich, die zu ihrer Aufklärung noch eines weiteren Studiums bedürfen. In Ammoniak löst sich die Säure mit gelber Farbe. Diese Lösung lässt nach einiger Zeit einen ebenso gefärbten Niederschlag fallen.

Kalilauge verursacht eine grüne Färbung, Baryt und Kalksalze geben grüne Fällungen.

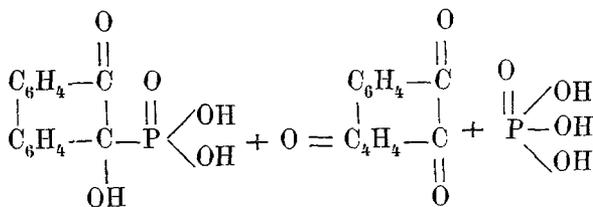
Um die zweibasische Natur dieser Säure zu constatiren, habe ich auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Oxyphosphinsäuren das neutrale Calciumsalz dargestellt und eine Calciumbestimmung vorgenommen. Das Kalksalz fiel in tief grünen Flocken aus, wurde aber beim Trocknen missfärbig graugrün. In Wasser ist es unlöslich, in Essigsäure löst es sich unter Abscheidung brauner Flocken.

0·1370 Grm. Substanz gaben 0·0324 Grm. CaO.

Berechnet auf	Gefunden
$C_{14}H_9PO_5Ca$	
% Ca = 17·08	16·88

Kaliumpermanganat wirkt wie auf die anderen Oxyphosphinsäuren auch auf diese aus Phenanthrenchinon entstandene schon in der Kälte oxydierend. Die quantitative Verfolgung dieses Spaltungsprocesses — bei den Oxyphosphinsäuren aus Aldehyden in Aldehyd und Phosphorsäure — war aber bei den aus Aldehyden entstandenen Säuren wegen der zu leichten Oxydirbarkeit des abgespaltenen Aldehydes nicht wohl durchführbar; bessere Bedingungen dazu bot aber diese Säure, welche als anderen Componenten ein schwerer oxydirbares und in Wasser unlösliches Keton enthielt. Bei dieser Säure schien es von vornhinein wahrscheinlich, dass eine rasche Entfärbung des Chamäleons nur inso lange eintreten wird, als noch Sauerstoff zur Überführung der Gruppe $\text{PO}(\text{OH})_2$ in H_3PO_4 verwendet wird. Da das Phenantrenchinon in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht leicht oxydirt wird, so war zu erwarten, dass die Erreichung dieses Stadiums durch eine länger andauernde Chamäleonfärbung ersichtlich gemacht wird.

In der That gelingt es bei Zusatz einer titrirten Permanganatlösung zu einer verdünnten mit etwas Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure, selbst in der durch die ausgeschiedenen gelben Flocken des Phenantrenchinons getrübbten Flüssigkeit sehr leicht durch das Gefärbtbleiben der Lösung den Punkt zu erkennen, wo die Spaltung der Säure in Phosphorsäure einerseits und Phenantrenchinon andererseits vollzogen erscheint.



Ein mit 0·0794 Grm. Substanz quantitativ ausgeführter Versuch ergab an H_3PO_3 0·0239 Grm. gegen die theoretische Menge 0·0224 Grm., während die ausgeschiedene auf einem Filterchen gesammelte und gewaschene Phenantrenchinonmenge (vom richtigen Schmelzpunkt 202°) 0·0540 Grm. gegen 0·0569 Grm. der theoretischen Menge betrug.

Auch mit Bromwasser scheint die Oxydation glatt zu verlaufen. Dabei scheidet sich ein gelber bromhaltiger Körper aus, der noch weiter untersucht werden soll.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anthrachinon und Benzochinon Versuche angestellt habe. Auf ersteres ist Phosphortrichlorid auch beim Erwärmen im Rohr auf 150° ohne Einwirkung geblieben, das letztere verwandelte sich unter einer äusserst heftigen Reaction in das Chlorhydrochinon — dem Producte das bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Chinon entsteht.
