

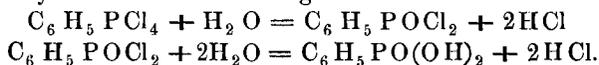
306. A. Michaelis und C. Mathias: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Phosphenylsäure und Derivate.

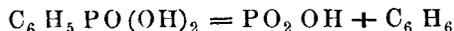
Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ entsteht, wie schon früher¹⁾ angegeben, durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid, -chlorbromid oder -oxychlorid durch Wasser. Man stellt sie am besten dar, indem man Tetrachlorid in kleinen Antheilen in Wasser einträgt, dann zur vollständigen Zersetzung des erst gebildeten Oxychlorides eine Zeit lang erwärmt und filtrirt:



War das angewandte Phosphenylchlorid durch wiederholte Destillation nicht vollständig gereinigt, so bleibt hierbei eine geringe Menge eines in Wasser nicht löslichen und in diesem untersinkenden Oels zurück, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Nach dem Eindampfen des Filtrats im Wasserbade krystallisirt dann die Phosphenylsäure in farblosen, schiefrhombischen Blättchen von Glasglanz aus. Verdampft man dagegen im Wasserbade zur Verflüchtigung der Salzsäure zur Trockne und nimmt dann mit Wasser auf, so muss man bis zum Eintreten der Krystallisation bei weitem stärker eindampfen, und es erstarrt dann alles zu einem Brei verfilzter kleiner Blättchen, welche viel Mutterlauge einschliessen. Die Phosphenylsäure krystallisirt also aus salzsäurehaltigem Wasser bei weitem leichter als aus reinem. 100 Gew. Th. Wasser lösen bei 15° 23.5 Gew. Th. $C_6H_5PO_3H_2$. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

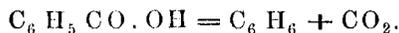
Die Phosphenylsäure schmilzt bei 18° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Beim schnellen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure:



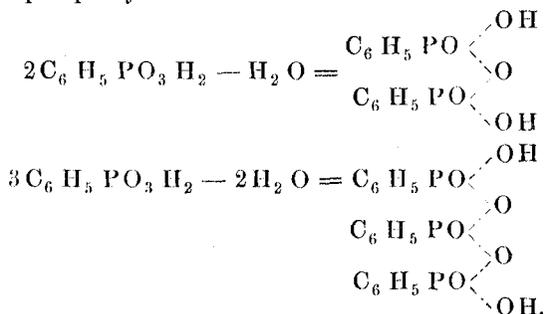
Diese Zersetzung entspricht vollkommen dem Zerfallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser. Bei dieser verbindet sich ein Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom zu Wasser, und es bleibt Metaphosphorsäure; bei der Phosphenylsäure verbindet sich die Gruppe C_6H_5 , welche das Hydroxyl ersetzt, mit einem Wasserstoffatom zu Benzol, und es hinterbleibt ebenfalls Metaphosphorsäure. Die Phosphenylsäure zeigt also ein gleiches Zerfallen

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 818.

wie die aromatischen Carboxylsäuren, welche bekanntlich in Benzol und Kohlensäure zerfallen:



Bei langsamem Erhitzen der Phosphenylsäure über den Schmelzpunkt entweicht Wasser, indem sich condensirte Phosphenylsäuren bilden. Bei 200^0 verlieren 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ ein Mol. H_2O , bei 210^0 3 Mol. der Säure 2 Mol. H_2O unter Bildung von Di- und Triphosphenylsäure:



Bei höherer Temperatur entweicht Benzol unter Schwärzung der Masse und Bildung von Metaphosphorsäure. Die Di- oder Pyrophosphenylsäure bildet eine farblose glasige Masse von zäher Beschaffenheit, so dass sie sich zu langen Fäden ausziehen lässt. Sie wird an feuchter Luft unter Wasseraufnahme trüb, porcellanartig, indem sie wieder in Phosphenylsäure übergeht. Sie ist nicht als solche in wässriger Lösung beständig, sondern bildet sofort wieder Phosphenylsäure. Ganz gleich verhält sich die Triphosphenylsäure.

Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch Silberlösung, dagegen entstehen auf Zusatz von wenig Ammoniak sofort weisse Niederschläge der entsprechenden Salze. Auch auf Zusatz von essigsauerem Natron zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung von Phosphenylsäure fällt weisses Silberphosphenylat. Von Salzen wurden näher untersucht:

Neutrales phosphenylsaurer Kali $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{K}_2$, lässt sich nicht krystallisirt erhalten; es hinterbleibt beim Verdampfen der mit Kali neutralisirten Phosphenylsäurelösung über Schwefelsäure als amorphe, in Wasser äusserst leicht lösliche Masse. Es wird nicht durch Alkohol gefällt.

Das saure Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{KH}$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt.

Neutrales phosphenylsaurer Natron $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{Na}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure, ähnlich wie das gleich zusammengesetzte Salz der

Phosphorsäure, in prismatischen, leicht verwitternden Krystallen. Das saure Salz krystallisirt schwieriger in ähnlichen Formen. Die Krystalle verwittern ebenfalls leicht.

Phosphenylsaurer Kalk $C_6H_5PO_3Ca + 2H_2O$ fällt beim Neutralisiren der Phosphenylsäure mit Kalkwasser als weisser, amorpher, sehr schaumiger Niederschlag aus. Das Salz löst sich schwer, aber vollständig in Essigsäure. Beim Verdampfen dieser Lösung scheidet sich saurer phosphenylsaurer Kalk $(C_6H_5PO_3)_2H_2Ca$ (wasserfrei) in sehr schönen glänzenden Blättchen aus. Dieses Salz bildet sich auch beim Neutralisiren einer Phosphenylsäurelösung mit kohlen-saurem Kalk.

Saurer phosphenylsaurer Strontian $(C_6H_5PO_3)_2H_2Sr + H_2O$, bildet sich durch Neutralisation von Phosphenylsäure mit kohlen-saurem Strontian und Auswaschen des Niederschlages mit Essigsäure, oder durch Fällung von einer mit Essigsäure versetzten Lösung von phosphenylsaurem Natron mit Chlorstrontium, besonders beim Erwärmen. Es ist dem Kalksalz ähnlich.

Phosphenylsaurer Zink $C_6H_5PO_3Zn + H_2O$. Weisses in Essigsäure unlösliches, in Mineralsäuren leicht lösliches Pulver.

Phosphenylsaurer Kupfer $C_6H_5PO_3Cu$. Grünlich-weisses, in Essigsäure nicht, in Mineralsäuren leicht lösliches Pulver.

Phosphenylsaurer Silber $C_6H_5PO_3Ag_2$. Leichtes weisses Pulver. Entsteht, wenn man zu Phosphenylsäurelösung Silbernitrat setzt und vorsichtig Ammoniak hinzufügt. Es ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich, vom Licht wird es nicht verändert.

Phosphenylsaurer Eisen $(C_6H_5PO_3)_3Fe_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Fällen von phosphenylsaurem Natron mit Eisenchlorid als weissgelber Niederschlag. Löst sich leicht in Salzsäure, beim Kochen der Lösung entsteht aber wieder ein Niederschlag.

Aethylphosphenylsäure $C_6H_5PO.OH.O C_2H_5$, bildet sich, wenn man Phosphenyltetrachlorid in absoluten Alkohol einträgt und dann zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt über Kalk verdampfen lässt. Dieser Aether ist eine dicke ölige Flüssigkeit, von schwachem obstähnlichem Geruch, welche selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Er ist nicht flüchtig und wird von Wasser, in welchem er zuerst untersinkt, schnell in Alkohol und Phosphenylsäure übergeführt.

Aethylphosphenylsaurer Silber $C_6H_5POAgOC_2H_5$. Scheidet sich aus der Lösung des sauren Aethers in Alkohol auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat als gelb-weisser Niederschlag ab. Es schwärzt sich sehr am Licht und zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure und phosphenylsaurer Silber, in Ammoniak oder in Salpetersäure löst es sich leicht, aber nicht unzer-setzt auf.

Der neutrale Aether und die Amide werden später beschrieben werden.

Zum Schlusse führen wir noch die Reactionen an, welche eine Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron mit verschiedenen Salzen geben.

Chlorcalcium giebt einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Chlorstrontium giebt einen weissen krystallischen Niederschlag.

Chlorbaryum giebt einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen mit Essigsäure schön krystallinisch wird.

Manganchlorür giebt einen dicken weissen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht verändert. Er verschwindet nicht durch Essigsäure, löst sich aber leicht in Salzsäure.

Zinksulfat. Es entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure.

Alaun giebt einen weissen, in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag, der aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder gefällt wird und im Ueberschuss der Essigsäure sich nicht löset.

Chromalaun giebt einen grünlichen, beim Schütteln mit Wasser stark flimmernden Niederschlag (ähnlich wie chromsaures Blei beim Schütteln mit Essigsäure).

Essigsäures Blei giebt einen weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt eine geringe weisse Trübung. Beim Erwärmen scheidet sich ein schweres braunes Pulver ab.

Quecksilberoxydulnitrat giebt sofort einen dicken, schwach gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt.

Zinnchlorid giebt einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der sich in Säuren und in Natronlauge leicht löst.

307. A. Michaelis und G. Wagner: Zur Constitution des Schwefligsäure-Aethyläthers.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich nehmen viele Chemiker, gestützt auf die Strecker'sche Reaction, für die schweflige Säure die Constitution $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ an. Da nach dieser Formel die beiden Wasserstoffatome eine verschiedene Stellung im Molekül haben, so müssen von allen Derivaten, in welchen eines dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder durch eine Atomgruppe ersetzt ist, zwei Isomere existiren,