

hinzu, so haben wir, wenn α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet:

$$\frac{761 \cdot (1 + 77 \cdot \alpha) \cdot 0.760}{1.293 \cdot 2.45 \cdot 0.756} = 310 \text{ CC. Chlor,}$$

$$\frac{369 \cdot (1 + 77 \cdot \alpha) \cdot 0.760}{1.293 \cdot 8.72 \cdot 0.756} = 42 \text{ CC. Jod,}$$

$$\frac{11 \cdot (1 + 77 \cdot \alpha) \cdot 0.740}{(1 + 18 \cdot \alpha) \cdot 0.756} = 13 \text{ CC. Luft,}$$

	zusammen	365 CC.,
oder aber	268 CC. Cl ₂ ,
		84 CC. J Cl,
		13 CC. Luft,
	zusammen	365 CC.,
während der Kolben		367 CC. fasste.

Es folgt hieraus, dass der Dampf des Jodtrichlorides schon bei 77° C. und dem Drucke einer Atmosphäre auch bei Ueberschuss von Chlor vollständig zu Monochlorid und Chlor zerfällt. Es bleibt zu untersuchen, ob derselbe vielleicht bei einem Ueberschusse von Monochlorid beständiger ist.

Karlsruhe, im April 1875.

136. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

Sechste bis neunte Mittheilung.

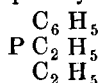
(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Ueber substituirte Phenylphosphine von J. Ananoff.

Nach der Darstellung des Phenylphosphins lag es nahe, Versuche anzustellen, um die Methyl- und Aethylderivate desselben zu erhalten, zumal sich diese ganz einfach und glatt aus Phosphenylchlorid und Zinkäthyl oder Zinkmethyl bilden konnten. Es ist uns in der That gelungen, auf diese Weise das Diäthyl- und Dimethylphenylphosphin darzustellen, Verbindungen, welche sich durch ihr von anderen Phosphinen theilweise sehr abweichendes Verhalten auszeichnen.

Diäthylphenylphosphin



Zu einem Molekül stark mit Benzol verdünnten und mit Eis abgekühlten Zinkäthyls liessen wir in einer Kohlensäureatmosphäre langsam ein Molekül ebenfalls mit Benzol verdünntes Phosphenylchlorid hinzutropfen. Die Einwirkung vollzieht sich so ganz ruhig und glatt;

es haben sich schliesslich in dem Kolben zwei Schichten gebildet, eine obere wesentlich aus Benzol und eine untere aus der Chlorzink-Doppelverbindung der entstandenen Base bestehend. Letztere blieb als dicke, zähe Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte, nach dem Abdestilliren des Benzols aus dem Wasserbade zurück. Dieselbe wurde dann unter fortwährender Abkühlung mit Natronlauge zersetzt, dann noch Stücke von festem Kalihydrat bis zur fast vollständigen Lösung des ausgeschiedenen Zinkhydroxyds hinzugefügt und dann die oben schwimmende Base mittelst eines Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Durch Trocknen mit Kalihydrat, Rectification, nochmaliges Trocknen mit Kali und abermaliges Rectification wurde die Base dann leicht in reinem Zustande erhalten. Die Analyse ergab:

Gefunden.		Berechnet auf $\text{PC}_6\text{H}_5 (\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
C	72.33	72.29
H	9.17	9.04
P	—	18.67
		100.00.

Das Diäthylphenylphosphin ist eine bei 220° , corrigirt bei 221.9° siedende, farblose Flüssigkeit von sehr durchdringendem und anhaftendem Geruch. Derselbe ist von dem des Phenylphosphins verschieden und auch nicht ganz so durchdringend wie dieser. Spec. Gew. bei 13° 0.9571. Die Base ist bei gewöhnlicher Temperatur in einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre nicht sehr oxydirbar; im Sauerstoffgas erwärmt, verbrennt sie unter Verpuffung und Kohleabscheidung vollständig. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor zusammen gebracht, entzündet sie sich sofort, bei Abkühlung und Anwendung von mit Luft verdünntem Chlor verbindet sie sich dagegen mit diesem zu dem normalen Chlorid. Mit Schwefel entsteht, wenn man diesen gepulvert und in einiger Menge zu der Base hinzubringt, ebenfalls lebhaftere Feuererscheinung unter Bildung des entsprechenden Sulfids. Das Diäthylphenylphosphin ist basisch; es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure auf, es lassen sich aber auf diese Weise keine krystallisirbaren Salze erhalten. Höchst merkwürdig ist das Verhalten zu trockener Salzsäure. Lässt man diese langsam zu abgekühltem Diäthylphenylphosphin hinzutreten, so bilden sich sofort unter Wärmeentwicklung weisse Nebel, und es entsteht bald eine weisse, feste, krystallinische Masse. Diese nimmt aber noch immer Salzsäure unter fortdauernder Wärmeentwicklung auf und verwandelt sich schliesslich in eine dicke, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche ihrerseits noch Salzsäure aufnimmt, jedoch nur absorbirt. Diese Flüssigkeit löst sich in kaltem Wasser opalisirend, in warmen Wasser klar auf. Ueber Kalk unter einer Glocke

verliert sie fortdauernd Salzsäure. Es ist aus diesem Grunde schwer, sie vollständig rein zu erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.			Berechnet
	1.	2.	3.	auf $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HCl}$.
Cl	27.7	28.4	30.6	29.7.

No. 1. hatte längere Zeit über Kalk gestanden, No. 2. kurze Zeit und No. 3. rauchte schwach an der Luft und roch nach Salzsäure.

Aus diesen Zahlen geht unwidersprechlich hervor, dass das Diäthylphenylphosphin zwei Moleküle Salzsäure aufzunehmen im Stande ist. Um übrigens mit Evidenz zu zeigen, dass die gebildete Flüssigkeit wirklich nur ein Additionsprodukt sei, wurde eine gewogene Menge der Base in die flüssige Salzsäureverbindung übergeführt und diese dann mit Natronlauge zersetzt. Es schied sich die entsprechende Menge der unveränderten Base wieder ab.

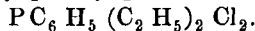
Zur Feststellung der Natur der zuerst entstandenen, festen Verbindung liessen wir zu 1.1 Gr. Base⁻ so lange Salzsäure hinzutreten, bis die feste Verbindung gebildet war. Die Base hatte dann um 0.25 Gr. zugenommen, während die Formel $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$ 0.242 Gr. Salzsäure verlangt. Daraus geht hervor, dass das Diäthylphenylphosphin mit Salzsäure zwei Verbindungen bildet, das Diäthylphenylphosphinmonochlorhydrat und das Diäthylphenylphosphindichlorhydrat.

Unterwirft man letzteres der Destillation, so zerfällt es in Salzsäure und freies Diäthylphenylphosphin, welche sich im Kühler theilweise zu festem Monochlorhydrat vereinigen. Das Monochlorhydrat zerfliesst an der Luft unter Verbreitung des Geruches der freien Base, in absolutem Aether ist es unlöslich und lässt sich unter demselben unverändert aufbewahren. Gegen Wasser verhält es sich wie das Dichlorhydrat. Setzt man zu der erhaltenen Lösung oder auch zur Lösung der freien Base in concentrirter Salzsäure Platinchlorid, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag des betreffenden Doppelsalzes: $(\text{PC}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, Diäthylphenylphosphoniumplatinchlorid.

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	26.24	26.51.

Es ist in Wasser und Alkohol nur sehr schwer löslich. Es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers zu einer harzartigen Masse, welche erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt.

Diäthylphenylphosphinchlorid



Mit Luft verdünntes Chlor wird von abgekühltem Diäthylphenylphosphin begierig absorbiert, indem die Base allmählich zu einer zähen,

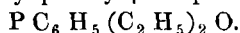
harzartigen Masse erstarrt, welche aber bei weiterem Einleiten von Chlor wieder flüssig wird. Das erhaltene Produkt wurde durch Einleiten von Kohlensäure von absorbirtem Chlor befreit und analysirt:

Gefunden.	Berechnet auf $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.
Cl 29.55	29.96.

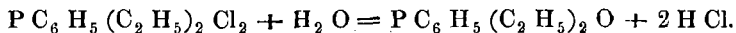
Das Diäthylphenylphosphinbichlorid ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruch und raucht nur schwach an der Luft. In Wasser löst es sich unter Erwärmung zu einer opalisirenden Flüssigkeit, welche jedoch beim Kochen ganz klar wird. In einer Kältemischung erstarrt es krystallinisch. Beim Erhitzen wird es unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Produktes, welches sich zu Anfang bei der Einwirkung des Chlors auf die Base gebildet hatte, wurde zu 3.92 Gr. der Base Chlor hinzugeleitet, bis die feste Verbindung entstanden war. Es waren dann 0.9 Gr. Chlor aufgenommen, während der Formel $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 0.84 Gr. entsprechen. Diese höchst merkwürdige Verbindung ist nicht krystallinisch, sondern eine zähe, harzige Masse. In Wasser löst sie sich nicht klar und ertheilt diesem den Geruch der freien Base. Es ist uns daher wahrscheinlich, dass diese Verbindung analog der Chlorzinkdoppelverbindung $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnCl}_2$, welche bei der Darstellung des Diäthylphenylphosphins entsteht, zusammengesetzt ist, also die Constitution $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ besitzt. Auch die physikalischen Eigenschaften, welche ganz denen der genannten Chlorzinkdoppelverbindung entsprechen, deuten hierauf hin.

Diäthylphenylphosphinoxyd

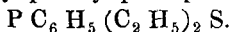


Da sich diese Verbindung durch direkte Addition nur äusserst langsam bildet, so zogen wir es vor, dieselbe indirekt aus dem Bichlorid darzustellen. Aus diesem konnte es sich nach der Gleichung bilden:



Das Chlorid wurde in Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbade verdunstet, der dickflüssige Rückstand abermals in Wasser gelöst, mit Silberoxyd der Rest der noch vorhandenen Salzsäure entfernt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destillirt. Es ging dann über dem Siedepunkte des Quecksilbers eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Analyse gab mit der Formel des Diäthylphenylphosphinoxyds übereinstimmende Zahlen. Das Oxyd ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der Luft schnell. Es schmilzt bei 55 bis 56° und siedet wie schon bemerkt über 360°. Ist es einmal geschmolzen, so erstarrt es allmählig wieder. Es besitzt einen angenehmen, aromatischen, an Obst erinnernden Geruch.

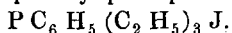
Diäthylphenylphosphinsulfid



Schwefel wird, in kleiner Menge allmählig zu der Base hinzugefügt, unter Erwärmen gelöst, indem eine dicke, ölige Flüssigkeit entsteht, welche über dem Siedepunkt des Quecksilbers unzersetzt destillirt. Die Analyse ergab obige Zusammensetzung. Das Sulfid riecht unangenehm und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig, in einer Kältemischung sofort. In Wasser, selbst in siedendem, ist es fast unlöslich.

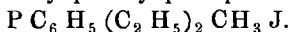
Mit Jodäthyl, Jodmethyl u. s. w. bildet das Diäthylphenylphosphin sehr leicht die entsprechenden Phosphoniumverbindungen.

Triäthylphenylphosphoniumjodid



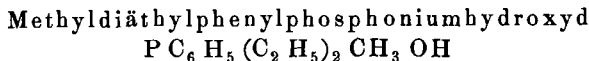
Jodäthyl und Diäthylphenylphosphin, im entsprechenden Verhältniss zusammengebracht, scheinen zunächst nicht auf einander einzuwirken. Nach einigen Minuten trübt sich jedoch die Flüssigkeit und es scheiden sich Krystalle aus, welche, sich schnell vermehrend, das ganze in eine schneeweisse, krystallinische Masse überführen. Erwärmt man das Gemisch, so geht die Vereinigung sehr schnell vor sich. Durch Ausziehen der Verbindung mit Aether, welcher den etwaigen Ueberschuss eines der Componenten aufnimmt, und Verjagen des anhängenden Aethers im Kohlensäurestrom unter Erwärmen wird die Verbindung leicht völlig rein erhalten. Das Triäthylphenylphosphoniumjodid ist in Aether sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in fächerförmig angeordneten Nadeln. Es schmilzt bei 115° und erstarrt bei 113° . Von Kalilauge wird es nicht zersetzt und ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser lässt sich leicht das Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd $\text{P C}_6 \text{H}_5 (\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{OH}$ erhalten. Es bildet eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, welche begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und stark basisch reagirt. Metallsalze, wie Aluminium- und Kupfersulfat werden durch dasselbe gefällt. Die Lösung mit Salzsäure übersättigt, giebt mit Platinchlorid ein in schön orangefarbenes Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, das Triäthylphenylphosphoniumplatinchlorid $(\text{P C}_6 \text{H}_5 (\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{Cl})_2 + \text{PtCl}_4$. Es schmilzt unter 100° .

Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid,

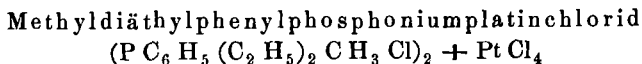


Jodmethyl vereinigt sich mit Diäthylphenylphosphin, wenn eine grössere Menge auf einmal zugesetzt wird, unter Explosion und Feuererscheinung. Durch langsames Zutropfen kann man jedoch die Reaction nach Belieben mässigen. Die erhaltene, schneeweisse, krystallini-

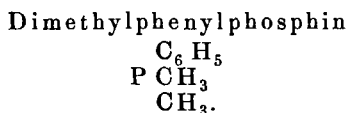
sche Masse wurde wie vorhin behandelt. Das Methyl-diäthylphenylphosphoniumjodid gleicht in seinen Eigenschaften völlig der vorhergehenden Verbindung. Schmelzpunkt 95° . Es wurde daraus das



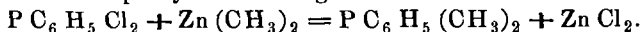
und hieraus das



dargestellt. Letzteres krystallisirt in orangefarbenen, feinen Nadeln und ist im Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

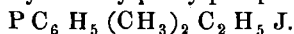


Diese Verbindung wurde auf ganz entsprechende Weise aus Zinkmethyl und Phosphenylchlorid dargestellt:

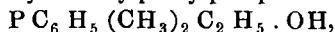


Sie ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist; sie siedet bei 190° oder corrigirt 192.0° . Spec. Gew. bei $11^{\circ} = 0.9768$. Der Geruch dieser Base ist noch stärker und anhaftender als der des Diäthylphenylphosphins; er hat zugleich etwas an Fische erinnerndes. Das Dimethylphenylphosphin oxydirt sich leichter als die Aethylbase an der Luft, indem in Nadeln krystallisirendes Dimethylphenylphosphinoxyd $\text{P C}_6\text{H}_5 (\text{CH}_3)_2 \text{O}$ entsteht. Mit Salzsäure bildet es wie die Aethylbase ein festes Monochlor- und ein flüssiges Dichlorhydrat. Das Platindoppelsalz $(\text{P C}_6\text{H}_5 (\text{CH}_3)_2 \text{HCl})_2 + \text{Pt Cl}_4$ ist leichter in Wasser löslich als das Doppelsalz der Aethylbase; es bildet orangefarbene Blättchen. Mit Jodäthyl und Jodmethyl vereinigt es sich unter heftiger Reaction zu den entsprechenden Phosphoniumverbindungen. Wir haben dargestellt:

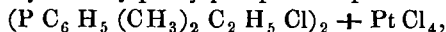
Aethyldimethylphenylphosphoniumjodid



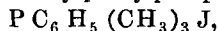
Aethyldimethylphenylphosphoniumhydroxyd



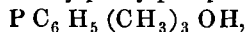
Aethyldimethylphenylphosphoniumplatinchlorid



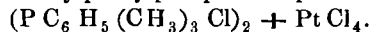
Trimethylphenylphosphoniumjodid



Trimethylphenylphosphoniumhydroxyd



Trimethylphenylphosphoniumplatinchlorid



Zum Schluss machen wir noch auf die Regelmässigkeit in den Differenzen der Siedepunkte des Phenylphosphins und seiner Derivate aufmerksam:

	Sdp.
Phenylphosphin $P C_6 H_5 H_2$	160°,
Dimethylphenylphosphin $P C_6 H_5 (CH_3)_2$	190°,
Diäthylphenylphosphin $P C_6 H_5 (C_2 H_5)_2$	220°;

also Differenzen von je 15° C. für CH_2 .

2) Ueber das Diazobenzol der Phosphorreihe von A. Michaelis.

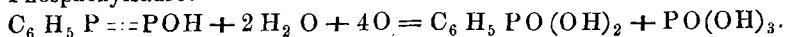
Im Folgenden gebe ich eine nur vorläufige Mittheilung über einen Körper, dessen Untersuchung noch lange nicht abgeschlossen ist, dessen blosse Existenz jedoch allein vielfach Interesse erregen möchte, über das Diazobenzol der Phosphorreihe. Ich will diese Verbindung vorläufig als Diphosphobenzol bezeichnen.

Leitet man durch Kalihydrat getrocknetes, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wie man es durch Erwärmen von Phosphor mit Kalilauge erhält, durch Phosphenylchlorid, so entweicht Salzsäure und unverändertes, aber nicht mehr selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und das Phosphenylchlorid geht allmählig (nach mehrtägigem Einleiten) in eine dicke, zähe, gelbliche Flüssigkeit über. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft trübt sich diese, indem sich ein gelber Körper ausscheidet, durch hinzugefügten Alkohol oder Wasser tritt sofort eine reichliche Bildung dieses Körpers ein. Am besten eignet sich zur Abscheidung des letzteren Alkohol. Man bringt diesen in eine Reibschale, giebt die ölige Flüssigkeit hinzu und behandelt die sich ausscheidende gelbe Masse anhaltend mit dem Pistill. Anfangs zähe und harzartig wird die Masse allmählig spröde und zerfällt zuletzt zu einem schön gelben Pulver. Dieses wurde anhaltend mit Alkohol ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Sehr vielfache Analysen ergaben dann Zahlen, welche nur mit der Formel $P_2 C_6 H_6 O$ übereinstimmten. Danach ist die Verbindung als das Diazobenzol der Phosphorreihe anzusehn:



Das Diphosphobenzol ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether sehr schwer und in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Es besitzt einen schwachen, phosphinartigen Geruch und ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit starkem Rauch. Von Salpetersäure wird es in der Kälte kaum, in der Wärme leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen zu einer intensiv gelben Flüssigkeit gelöst. Durch längeres Erwärmen wird diese Flüssigkeit farb-

los, und es hinterbleibt dann beim Eindampfen Phosphorsäure und Phosphenylsäure:

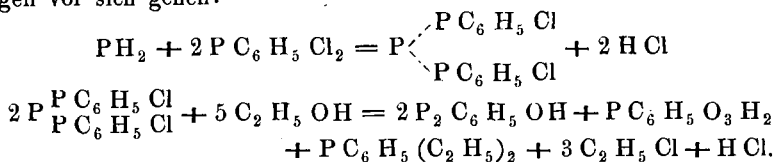


Die Zusammensetzung des Diphosphobenzols bestätigt die Ansicht Kekulé's, dass das freie Diazobenzol nicht $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$, sondern



zusammengesetzt sei.

Die Bildung des Diphosphobenzols kann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

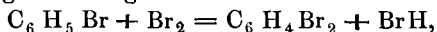
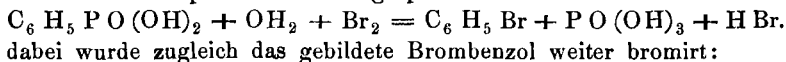


Destillirt man die ursprüngliche dicke Flüssigkeit, aus welcher sich das Diphosphobenzol abscheidet, so geht Phosphenylchlorid über und es hinterbleibt ein schön rother Körper. Behandelt man diesen mit Alkohol, so erhält man ein feines Pulver von feurigstem Roth und von eminenter Deckkraft. Ueber die Natur desselben kann ich vorläufig noch nichts mittheilen.

3) Ueber substituirte Derivate der Phosphenylsäure von E. Benzinger.

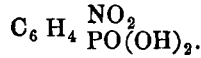
Verhalten von Brom gegen Phosphenylsäure.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur weder auf trockne Phosphenylsäure, noch auf eine wässrige Lösung derselben ein. Es wurde deshalb Brom (1 Mol.) mit Phosphenylsäure (1 Mol.) und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erbitzt. Schon nach wenigen Stunden war das Brom verschwunden und ein fester Körper neben einer geringen Menge eines gelben Oeles abgeschieden. Der feste Körper war in Wasser unlöslich und ergab sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einer Brombestimmung und seinem Schmelzpunkt (89°) nach als Paradibrombenzol. Die wässrige Lösung enthielt Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und unveränderte Phosphenylsäure. Das Brom hatte also keine bromirte Phosphenylsäure gebildet, sondern zunächst den Phosphorsäurerest abgespalten:



weshalb natürlich die Hälfte der angewandten Phosphenylsäure übrig bleiben musste. Die geringe Menge des ausgeschiedenen Oels konnte nicht untersucht werden. Es ist unzweifelhaft flüssiges Dibrombenzol, wie es sich bei der Darstellung des Paradibrombenzols stets in geringer Menge bildet.

Nitrophosphenylsäure



Phosphenylsäure löst sich in rauchender Salpetersäure leicht ohne Erwärmung auf. Beim Eindampfen hinterbleibt aber fast unveränderte Phosphenylsäure. Erhitzt man jedoch die Lösung in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 100° (die Röhren haben dann etwas Druck) und dampft dann am besten unter Zusatz von Alkohol (um die überschüssige Salpetersäure schneller zu zerstören) auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein dickflüssiger Syrup, welcher erst nach einiger Zeit beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Das Erstarren geht von einzelnen Punkten aus, um welche sich sternförmig gruppierte Nadeln bilden. Die rohe Säure ist zunächst noch gelb gefärbt und löst sich mit gelber Farbe in Wasser. Es ist ziemlich schwer, sie in völlig reinem Zustande zu erhalten. Durch Auflösen in Aether, Verdunsten desselben und Abpressen des Rückstandes erhält man sie noch am besten als weisse, krystallinische Masse. Sie schmilzt dann bei 140°. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich und bleibt beim Verdunsten immer als erst allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft sie unter Feuerscheinung und Hinterlassung von viel voluminöser Kohle. Beim Versuch einer Elementaranalyse wurde Kohle bis in das Chlorcalciumrohr hineingeschleudert. Wir mussten uns daher auf die Analyse der Salze beschränken, welche beim Verbrennen mit Kupferoxyd nicht verpuffen.

Nitrophosphenylsaurer Baryt $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{PO}(\text{O}_2\text{Ba})$. Dieses Salz entsteht als gelbweisser, amorpher Niederschlag beim Versetzen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Chlorbaryum:

	Gefunden.	Berechnet.
Ba	39.7	40.5.

Das Salz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren.

Nitrophosphenylsaurer Silber $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{PO}(\text{O Ag})_2$. Entsteht wie das vorhergehende Salz durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Silbernitrat als gelbweisser Niederschlag:

	Gefunden.		Berechnet.
	1	2	
Ag	52.18	51.77	51.85.

Das Silbersalz ist in heissem Wasser etwas, wenn auch schwer, löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen Blättchen. In verdünnten Säuren sowie in Ammoniak ist es leicht löslich. Am

Lichte schwärzt es sich leicht und unterscheidet sich dadurch vom phosphenylsauren Silber, welches am Lichte unveränderlich ist.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrophosphenylsäure so gleich energisch reducirt. Es entwickelt sich unter Erwärmen der Flüssigkeit keine Spur Wasserstoffgas, bis die Reduction vollendet ist. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats zur Vertreibung der Salzsäure bleibt die Amidosäure zunächst noch dunkel gefärbt zurück. Man wäscht sie erst mit kaltem Wasser, in welchem sie schwer löslich, aus und löst den Rückstand in viel heissem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt die Amidosäure in feinen, haarförmigen, mitunter sehr langen Krystallnadeln aus. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie viel Ammoniak. Mit Untersuchung dieser Säure, welche noch nicht analysirt ist, sind wir augenblicklich beschäftigt.

4) Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol, von H. Lange.

Nach der Darstellung des Phosphenylchlorids war es von Interesse, die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol zu studiren, da diese zu einem Phosphortolyl- oder Phosphorbenzylchlorid führen konnte. Phosphorchlorür und Toluol im zugeschmolzenen Glasrohr bis auf 250° erhitzt, sind ganz ohne Wirkung auf einander; wir liessen daher eine Mischung von Toluol und Phosphorchlorür (gleiche Volumina) am Phosphenylapparat¹⁾ längere Zeit kochen, d. h. wir leiteten die Dämpfe beider Verbindungen durch ein erhitztes Rohr und zwar so, dass nach dem Passiren desselben alle Dämpfe condensirt und in den ursprünglichen Kolben zurückgeführt wurden. Die Einwirkung geht rascher und energischer als die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol vor sich; es entweicht viel Salzsäure und es scheidet sich in dem Kolben allmählich eine feste Masse aus. Nach achttägiger Einwirkung unterwarfen wir den Rückstand der fractionirten Desillation. Wir erhielten so eine beträchtliche Menge einer von 200° bis über den Siedepunkt des Quecksilbers siedenden Flüssigkeit, welche jedoch bei dem systematischen Fractioniren noch sehr viel niedriger siedendes ausgab. Die höher als 250° siedenden Antheile schieden dabei stets eine beträchtliche Menge eines festen Körpers in nadelförmigen Krystallen aus. Da es auf keine Weise gelang, diese feste Verbindung von der anhaftenden flüssigen durch De-

¹⁾ Der Phosphenylapparat wird in einer demnächst erscheinenden, ausführlichen Abhandlung über Phosphenylverbindungen beschrieben werden, ohne Zeichnung ist er nicht wohl verständlich. Eine kurze Beschreibung habe ich auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung gegeben. Ich bemerke, dass es ohne diesen Apparat kaum einem Chemiker gelingen wird, Phosphenylchlorid darzustellen.

stillation zu trennen, so behandelten wir nach anhaltend fortgesetzter fractionirter Destillation alles über 250° siedende mit heissem Wasser. Dadurch wurde die flüssige Verbindung zersetzt, während die feste unverändert blieb. Bei dem Siedepunkte des Wassers schwamm ein Theil der letzteren im flüssigen Zustande auf dem Wasser, ein anderer Theil sank geschmolzen unter. Letzterer ergab sich als gewöhnlicher Phosphor. Die obere Schicht wurde nach dem Erstarren abgenommen, in heissem Alkohol gelöst und aus diesem mehrmals umkrystallisirt. Sie krystallisirte stets in mitunter sehr langen, ziemlich breiten Nadeln. Die Verbindung war aber so nicht rein zu erhalten, sie enthielt stets anhaftenden freien Phosphor, so dass sie im trocknen Zustande sich entzündete und vollständig verbrannte. Dass der Phosphor nur anhängend war, ging schon daraus hervor, dass mit heissem Wasser im Dunkeln stets ein Leuchten der Wasserdämpfe zu bemerken war. Die Verbindung wurde deshalb in einer Retorte mit Wasser gekocht und dabei Luft oder Sauerstoff eingeleitet. Dann wurde der Rückstand vom Wasser getrennt und noch einige Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab dann Abwesenheit von Phosphor und Chlor, die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet auf $C_{14}H_{14}$.	Berechnet auf $C_{14}H_{12}$.
	1	2		
C	92.62	92.81	92.31	93.4
H	7.63	7.14	7.69	6.6
	100.25	99.95	100.00	100.0.

Trotzdem dass diese Zahlen besser auf die Formel $C_{14}H_{14}$ als $C_{14}H_{12}$ stimmten, schien uns die Formel $C_{14}H_{12}$ wahrscheinlicher, da die Verbindung sehr lebhaft Brom addirte. Wurde eine ätherische Lösung derselben mit Brom versetzt, so schied sich sofort ein weisses, seideglänzendes, krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure zwischen 228 und 233° schmolz. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

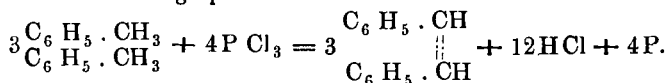
	Gefunden.		Berechnet auf $C_{14}H_{12}Br_2$.
	1	2	
C	48.54	49.23	49.41
H	3.83	3.72	3.53
Br	47.33	—	47.06
	99.70.		

Danach war dies Bromid unzweifelhaft Stilbenbromid, welches bei 230° schmilzt. Unser Kohlenwasserstoff musste also noch nicht ganz reines Stilben sein. Er wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt, wozu allerdings ziemlich lange Zeit erforderlich war. Die übergegangene Substanz noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, gab nun folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet auf C ₁₄ H ₁₂ .
C	93.1	93.4
H	6.5	6.6
	99.6	100.0.

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung des Stilbens. Der Schmelzpunkt derselben liegt aber bei 84 bis 84.5°, während der des Stilbens 120° ist. Da jedoch aus unserem Kohlenwasserstoff Stilbenbromid mit allen seinen Eigenschaften erhalten wird, so zweifeln wir nicht daran, dass er der Hauptsache nach aus gewöhnlichem Stilben besteht, verunreinigt mit einem ihm hartnäckig anhaftenden niedriger schmelzenden Körper. Vielleicht enthält er noch etwas Dibenzyl C₁₄H₁₂, dessen Schmelzpunkt 52° ist.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol verläuft also, wenigstens bei der von uns angewandten Temperatur, nicht analog der Einwirkung auf Benzol, sondern es wird von der CH₃ Gruppe einfach Wasserstoff abgespalten:



Auch die reichliche Menge des entstandenen freien Phosphors erklärt sich so.

Die niedriger wie 250° siedenden Theile, deren Menge nur gering ist, scheinen grossentheils aus Phosphenylchlorid zu bestehen, welches einem Benzolgehalt des angewandten Toluols seine Entstehung verdanken kann.

Die Ausbeute an Stilben ist eine ziemlich beträchtliche. Wir haben uns jetzt eine grössere Menge desselben dargestellt und gedenken dasselbe weiter zu untersuchen.

Karlsruhe, April 1875.

137. A. Michaelis: Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 12. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem der vorhergehenden Hefte dieser Berichte habe ich bewiesen, dass die Constitution der phosphorigen Säure HPO(OH)₂ und nicht P(OH)₃ ist. Kurz darauf erschien in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 175, 1 eine Abhandlung von C. Zimmermann, in welcher dieser im Gegentheil die Formel P(OH)₃ als die richtige nachzuweisen sucht. Ich werde im Folgenden zeigen, dass die Argumente des Hrn. Zimmermann durchaus nichts gegen die Formel HPO(OH)₂ beweisen.

1. Hr. Zimmermann stellte zunächst die Verbindung