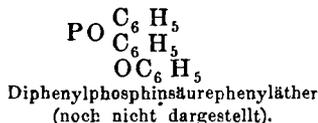
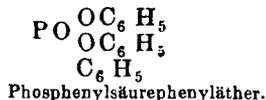
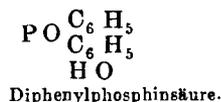
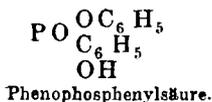
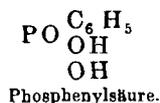
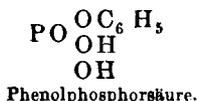
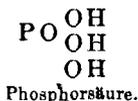


sammensetzung nach nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet. Ihre Verschiedenheit gibt sich in den beiderseitigen Schmelzpunkten (57° und 174°) zu erkennen.

Die in dieser und der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen bilden zusammen mit der früher dargestellten Phenolphosphorsäure $1) \text{PO} \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix}$ eine natürliche Reihe, welche sich aus der Phosphorsäure durch Vertretung der Hydroxylgruppen oder der Wasserstoffatome ableitet und deren aufeinanderfolgende Glieder sich durch die Differenz von einem Sauerstoffatom unterscheiden:



385. A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber einige Derivate der Phosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, dreizehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 22. October; verles. in d. Sitzung v. Herrn Liebermann.)

Der saure Aethyläther der Phosphenylsäure oder die Aethylphosphenylsäure ist schon früher von Mathias ²⁾ und dem einen von uns dargestellt worden. Derselbe wurde durch Einwirkung von Phosphentetrachlorid auf Alkohol erhalten. Es schien uns nicht uninter-

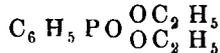
¹⁾ Ich bemerke hierbei, dass Hr. Jacobsen im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt ist, diese Säure näher zu untersuchen. Derselbe hat zunächst das Chlorid $\text{OPCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$, welches unzersetzt zwischen 239 und 242° siedet, durch Einwirkung von Phenol auf Phosphoroxychlorid dargestellt und aus diesem die Säure erhalten. Sie lässt sich so sehr bequem und in grosser Menge darstellen.

A. Michaelis.

²⁾ Diese Ber. VII, 1070.

essant, auch die neutralen Aether darzustellen. Dieselben werden leicht durch Erwärmen von Alkoholjodür mit phosphenylsaurem Silber am Rückflusskühler, Ausziehen mit Aether, Filtriren und fractionirte Destillation erhalten. Sowohl der Methyl- als Aethyläther sind unzersetzt flüchtig, während sowohl die Phosphenylsäure, als auch der saure Aethyläther beim Erhitzen sich zersetzen.

Phosphenylsäureäthyläther



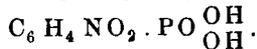
Farblose, dicke Flüssigkeit, welche beim Abkühlen nicht erstarrt und einen eigenthümlichen, an Senföl erinnernden Geruch besitzt. Siedep. 267° (uncorr.). Der Aether ist etwas schwerer als Wasser, löst sich daran nicht und wird nicht davon zersetzt.

Phosphenylsäuremethyläther



Derselbe verhält sich ganz dem Aethyläther analog. Der Geruch ist unangenehm und von dem des Aethyläthers ganz verschieden. Siedep. 247° (uncorr.).

Nitrophosphenylsäure



In einer ersten Mittheilung¹⁾ über diese Säure gaben wir an, dass dieselbe sich schwer rein erhalten lasse. Bei weiterem Studium derselben haben wir jedoch gefunden, dass sie sich auf folgende Weise ziemlich leicht in völlig reinem Zustande erhalten lässt. Phosphenylsäure wird mit rauchender Salpetersäure im Verhältniss von 1 : 7 im zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf 100—105° erhitzt und der Röhreninhalt auf dem Wasserbade (ohne Zusatz von Alkohol) bis zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Masse besteht im Wesentlichen aus Nitrophosphenylsäure mit einem geringen Gehalt an unveränderter Phosphenylsäure. Diese rohe Säure schmilzt bei 128°. Zu ihrer Reinigung eignet sich am besten Ueberführung in das sehr charakteristische Barytsalz. Dasselbe ist nicht, wie wir früher angegeben haben, unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich in Wasser. Die rohe Säure wird in viel Wasser gelöst, diese Lösung mit reinem (chlor- und kalkfreiem) kohlsauren Baryt versetzt und das Ganze in der Kälte geschüttelt. Man lässt dann absetzen, filtrirt und behandelt den Rückstand noch so lange mit kaltem Wasser, als das Filtrat auf Baryt reagirt. Dadurch geht nur nitrophosphenylsaurer Baryt in Lösung, während aller phosphenylsaurer Baryt unge-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 501.

löst zurückbleibt. Das Ausziehen mit kaltem Wasser ist deshalb zweckmässig, weil der nitrophosphenylsaure Baryt in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Beim Verdampfen des gesammten Filtrats scheidet sich das Barytsalz in gelben, lebhaft glänzenden Blättchen ab. Um zu entscheiden, ob sich bei der Nitrirung der Säure nur eine Nitroverbindung oder mehrere isomere gebildet hätten, wurde das zuerst und das zuletzt auskrystallisirende Salz untersucht: beide Theile erwiesen sich als vollkommen gleich, sie hatten beide die Zusammensetzung $C_6 H_4 NO_2 POO_2 Ba + 2H_2 O$, beide gleiche Löslichkeit und zeigten beide die Erscheinung, dass die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen einen Theil des Salzes abschied. Zur Darstellung der Säure wurde das reine Barytsalz mit Wasser übergossen und etwas weniger, als die entsprechende Menge Schwefelsäure hinzugefügt. Ohne zu filtriren, wurde darauf auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann die reine Säure.

Die Nitrophosphenylsäure $C_6 H_4 NO_2 \cdot PO(OH)_2$ krystallisirt aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen. Sie ist in Wasser äusserst leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft. Obgleich sie trocken völlig weiss ist, löst sie sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe, und es hinterbleibt beim Eindampfen wieder rein weisse Säure. Auch in Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich, nicht löslich in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 132° , derselbe ist aber nicht plötzlich, sondern es tritt vorher Erweichen der Masse ein. Die Säure erstarrt wieder bei 105° . Ueber 200° erhitzt, explodirt sie schwach unter Feuererscheinung und Abscheidung von viel Kohle. Man bemerkt dann den Geruch von Nitrobenzol.

Die Alkalisalze der Nitrosäure werden leicht durch Neutralisation mit dem entsprechenden Alkali erhalten. Sie sind in Wasser äusserst leicht löslich, krystallisiren nicht und haben eine gelbe Farbe. Die wässrige Lösung trocknet über Schwefelsäure zuerst zu einer sehr dickflüssigen Masse ein, welche erst nach sehr langer Zeit fest wird.

Das Barytsalz $C_6 H_4 NO_2 POO_2 Ba + 2H_2 O$ ist das am meisten charakteristische Salz. Es bildet gelbe, lebhaft glänzende Blättchen, und ist, wie schon gesagt, in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. 100 Th. Wasser lösen bei 22° 0.844 Th., bei 100° dagegen nur 0.464 Th. Es verliert bei 180° $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, das letzte halbe Molekül aber erst bei einer Temperatur, bei welcher das ganze Salz sich zersetzt.

Das saure Barytsalz $(C_6 H_6 NO_2 \cdot POO_2 H)_2 Ba + 2H_2 O$ bildet weisse Blättchen, krystallisirt viel schwieriger und ist bei weitem leichter löslich, als das neutrale Salz.

Das Calciumsalz $C_6H_4NO_2POO_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$ wurde wie das Barytsalz erhalten. Es scheidet sich als gelbweisses, amorphes Pulver ab.

Das Silbersalz $C_6H_4NO_2PO(OAg)_2$ fällt beim Versetzen einer neutralen Lösung von nitrophosphenylsaurem Ammoniak als gelblichweisses Pulver aus. Es ist wasserfrei und leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. In Wasser löst es sich nur sehr schwer und krystallisirt daraus in weissen Blättchen.

Das Bleisalz $C_6H_4NO_2POO_2Pb$ fällt als weisses Pulver beim Versetzen einer neutralen Lösung von Ammoniaksalz mit Bleiacetat aus.

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird die Nitrosäure mit grosser Energie reducirt. Mit der Untersuchung der entstehenden Amidosäure sind wir beschäftigt.

386. A. Michaelis und H. Lange: Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol und über Trichlortolylphosphinsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, vierzehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 22. October; verles. in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

In unserer ersten Mittheilung (diese Ber. VIII., 502) über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol konnten wir die Bildung von Stilben und die Abwesenheit eines dem Phosphenylchlorid homologen Toluolderivates constatiren. Wir haben nun weniger in der Hoffnung, noch ein solches zu erhalten, als in der Absicht, das interessante Auftreten des Stilbens und das Wesen des dasselbe begleitenden und verunreinigenden Körpers näher zu untersuchen, unsere Versuche wiederholt. Wie bei den ersten Versuchen haben wir am Phosphenylapparat eine grössere Menge gleicher Volumina Phosphorchlorür und Toluol auf einander einwirken lassen. Das Gemisch wurde 10 bis 12 Tage gekocht, während die Dämpfe durch ein Porcellanrohr strichen, welches in einer in mässiger Rothgluht erhaltenen Eisenhülle ruhte. Unter anhaltendem Entweichen bedeutender Mengen Salzsäure stieg der Siedepunkt der Flüssigkeit allmählig, dieselbe bräunte sich, blieb aber klar. Bei der fractionirten Destillation lieferte die Flüssigkeit fast zwei Drittel ihres Volumens niedrig siedendes Gemisch von Phosphorchlorür und Toluol. Nach dem Abdestilliren dieses bis etwa 130° siedenden Antheils stieg das Thermometer schnell bis 170° , dann langsam bis 180° , um darauf wieder schnell bis etwa 260° in die Höhe zu gehen. Zuletzt stieg es langsam bis über 300° , worauf die Operation wegen Verkohlung des Rückstandes abgebrochen wurde.