

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.

Das geringe, bei 170 bis 185° übergehende Destillat gab bei fortgesetztem Fractioniren hauptsächlich noch niedrig Siedendes aus und nur eine äusserst geringe Menge einer bei 174 bis 176° constant siedenden Flüssigkeit, deren Siedepunkt und Geruch auf Benzylchlorid hindeuteten. Das schnelle Steigen der Thermometers bis 260° bewies, dass sich jedenfalls nur wenig Phosphenylchlorid gebildet haben konnte, so dass die das erste Mal gefundenen Mengen desselben auf einen Benzolgehalt des angewandten Toluols zurückgeführt werden mussten. Das Destillat von 260 bis 275° war ein klares, gelbes, dickflüssiges Oel, aus welchem sich nach kurzer Zeit eine ziemliche Menge eines festen Körpers ausschied. Letzterer enthielt eine beträchtliche Menge Phosphor, welcher sich zum Theil beim Behandeln mit heissem Wasser als specifisch schwerer zu Boden senkte, während der geschmolzene Kohlenwasserstoff sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelte. Zur Entfernung des noch hartnäckig anhaftenden Phosphors wurde die Masse am Rückflusskühler 3 bis 4 Tage lang gekocht, wobei zuerst Luft, zuletzt Sauerstoff eingeleitet wurde. Es wurde dann der feste Körper abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er ergab sich als ein Gemisch von Stilben und Dibenzyl in ungefähr gleichen Mengen. Der Schmelzpunkt des Gemisches, der zuerst bei 60° lag, stieg bei jedesmaligem Umkrystallisiren auf 86°, 97°, 112°, 118°, 120°, 122° bis er endlich constant bei 124° blieb. Die Analyse ergab dann Zahlen, welche genau auf die Formel des Stilbens stimmten:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 93.33 | 93.43 |
| H | 6.67 | 7.01 |
| | 100.00. | |

Die ätherische Lösung gab, mit Brom versetzt, sofort einen krystallinischen Niederschlag von Stilbenbromid $C_{14}H_{12}Br_2$, dessen Schmelzpunkt bei 230° lag. Die Schmelzpunktbestimmung des von uns erhaltenen Stilbens wurde mit einem Normalthermometer ausgeführt und gab bei zahlreichen Bestimmungen stets 124°. Die bisherigen Angaben darüber schwanken nicht unbeträchtlich.

Stoward ¹⁾ erhielt durch Destillation des Cinnamols mit Wasserdämpfen wenig Stilben vom Schmelzpunkt 125°. C. Märker ²⁾ stellte aus Benzylsulfür und Benzyldisulfür durch Destillation Stilben dar, das bei 120° schmolz; das von C. G. Williams ³⁾ aus Bittermandelöl dargestellte Stilben schmolz bei 113 bis 116°, bei 100° getrocknet, bei 120°, das von L. Brunner ⁴⁾ durch Destillation von Bezyllamin

¹⁾ Jahresber. f. Ch. 1860, 304.

²⁾ Jahresber. f. Ch. 1865, 547.

³⁾ Jahresber. f. Ch. 1867, 672.

⁴⁾ Jahresber. f. Ch. 1869, 669.

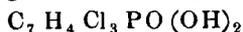
gewonnen, schmolz bei 120° . A. Franchimont¹⁾ erhielt durch trockene Destillation des Kalksalzes der Dibenzylcarbonsäure mit überschüssigem Aetzkalk Dibenzyl vom Schmelzpunkt 51° und Stilben vom Schmelzpunkt 118° .

Zur Isolirung des Dibenzyls zogen wir es vor, dasselbe vom noch anhängenden Stilben dadurch zu befreien, dass wir letzteres als Bromid aus der ätherischen Lösung ausfällten. Das Filtrat wurde dann zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Kalihydrat geschüttelt, filtrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Dibenzyl schmolz bei 52° und gab bei der Analyse richtige Zahlen.

Es war nun noch der bei 260 bis 275° siedende, flüssig gebliebene Antheil zu untersuchen. Dieser Antheil rauchte schwach an der Luft und zersetzte sich theilweise mit Wasser; es schied sich dann das gelöste Stilben und Dibenzyl aus. Durch fractionirte Destillation konnte noch etwas Kohlenwasserstoff herausgebracht werden und der Siedepunkt sank dadurch bis auf 250° . Allein derselbe wurde niemals constant und die Flüssigkeit enthielt noch immer Kohlenwasserstoff. Dieser Antheil konnte aber möglicherweise gerade die Toluol oder Benzylphosphorverbindung, welche wir suchten, enthalten. Wir beschlossen daher die ganze Menge mit Wasser zu zersetzen und die so eventuell gebildete, substituirt phosphorige Säure durch Oxydation in die entsprechende, jedenfalls leichter zu untersuchende Phosphinsäure überzuführen. Das Oel wurde dazu mit viel Wasser gekocht, vom ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorgas gesättigt. Dadurch schied sich allmählig eine ziemlich beträchtliche Menge einer Verbindung in glänzenden, weissen Blättchen aus, welche sich der qualitativen Analyse nach jedoch als chlorhaltig erwies. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergab sie

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|----|------------|-----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 30.40 | 30.34 | — |
| H | 2.18 | 2.59 | — |
| P | 11.25 | 11.55 | 11.33 |
| Cl | 38.66 | 38.6 | 38.19 |
| O | 17.42 | — | — |
| | 100.00. | | |

Aus diesen Zahlen geht unzweideutig die Formel



hervor, d. h. es war also durch das Chlor nicht nur die phosphorige Säure in Phosphinsäure übergeführt, sondern auch 3 Wasserstoffatome durch 3 Chlor ersetzt.

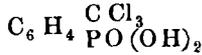
¹⁾ Jahresber. f. Ch. 1872, 570.

Die Trichlortolylphosphinsäure, wie wir die Verbindung vorläufig benannt haben, bildet weisse bis grauweisse Blättchen und ist sehr voluminös, ungefähr wie eine sublimirte Säure der aromatischen Reihe. Sie schmilzt bei 190.5⁰ und ist nicht unzersetzt sublimirbar. Im kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

Die Zusammensetzung der Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Dasselbe entsteht beim Fällen einer neutralen Lösung der Säure in Ammoniak durch Silbernitrat. Es ist ein fast weisses Pulver, bräunt sich nicht am Licht und ist in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Ag | 44.12 | 44.19. |

Die Säure hat entweder die Constition

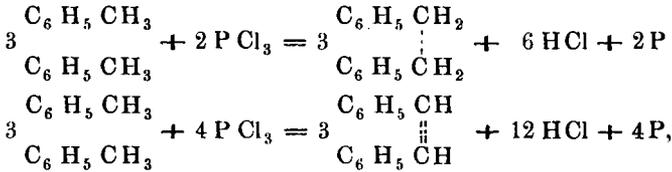


oder

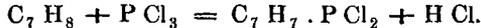


Doch halten wir die erstere für wahrscheinlicher.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol geht demnach in zweifacher Weise vor sich. Einerseits und zwar überwiegend wird



andererseits tritt auch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch den PCl₂-Rest ein:



Es ergibt diese Reaction also die Homologen des Phosphenylchlorids und damit eine fast endlose Reihe neuer Verbindungen.

Karlsruhe, October 1875.

387. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Erste [vorläufige] Mittheilung.)

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 25. October; verles. in d. Sitzung v. Herrn Liebermann.)

Graef¹⁾ und ich haben kürzlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phosphenylchlorid ent-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 922.