

Ich habe diese Substanz noch einmal dargestellt und analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den früheren Analysen überein, lassen jedoch bei dem geringen Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung die Annahme der einen oder der andern von den obigen Formeln unentschieden. So wurde gefunden:

C	77.68 pCt.	C	77.57 pCt.	C	77.24 pCt.
H	5.62 -	H	5.88 -	H	5.60 -
N	16.81 -				

Hoffentlich wird die fortgesetzte Untersuchung des Indols und seiner Derivate, namentlich aber des durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf das Reductionsprodukt entstehenden Farbstoffes die richtige Zusammensetzung und die Beziehung dieser Substanzen zum Indol aufklären können.

Bern, im November 1875.

443. Gustav Jacobsen: Ueber Phenylphosphorsäuren und Chloride derselben.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 22. November.)

Veranlasst durch Hrn. Professor A. Michaelis habe ich zur weiteren Ausführung seiner Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen es unternommen, zunächst die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Phenol einem eingehenderen Studium zu unterziehen. Es sind bereits früher in dieser Richtung Untersuchungen angestellt worden, die ich hier in aller Kürze anführen will; dieselben sind indess in mancher Beziehung lückenhaft und werden durch folgende Beiträge im Allgemeinen wesentlich vervollständigt werden.

Zu allererst wurde das Endprodukt der Einwirkung von Phenol und POCl_3 auf einander, der neutrale Phosphorsäurephenyläther, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, von Williamson und Scrugham¹⁾ bei der Darstellung des Monochlorbenzols aus Phenol und Phosphorpentachlorid beobachtet. Derselbe ist später von L. Glutz constatirt und etwas näher charakterisirt worden²⁾. Die Chloride, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, aber, denen man auf dem Wege zu jenem Aether bei der Darstellung desselben aus Phosphoroxchlorid und Phenol begegnen muss, wurden von Glutz durch die Behandlung einestheils des Chlorbenzols, andertheils des Aethers mit Natronlauge zerstört und übersehen. Ohne Zweifel bestand das (Ann. loc. cit. pag. 183)

¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. XCII, 316.

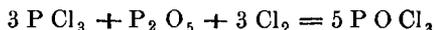
²⁾ Ann. Ch. u. Ph. CXLIII, 192 und Ztschr. f. Ch. 1867, 595.

angeführte, zwischen 215 und 250° aufgefangene Destillat zu einem beträchtlichen Theile aus dem Chloride der Monophenylphosphorsäure. Von dem neutralen Phosphorsäurephenyläther gelangte Glutz durch die Einwirkung starker Basen zu der Diphenylphosphorsäure. Diese letztere wurde ebenfalls von O. Rembold beobachtet¹⁾. Er vermochte indess keinen geeigneten Weg ausfindig zu machen, um sie aus dem Gemische mit der Monophenylphosphorsäure, das er durch die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol erhalten hatte, rein abzusondern. Etwas mehr erfahren wir durch Rembold (loc. cit.) über die Monophenylphosphorsäure, die er mittelst des Kupfersalzes in reinem Zustande erhielt. Neuerdings hat F. Schwarze²⁾ über Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren gearbeitet; doch berücksichtigen seine Untersuchungen nur die neutralen Aether, während die einschlagenden Aethersäuren und deren Chloride durch die Reinigung jener mit Natronlauge beseitigt wurden. Es wird sich in der Folge wohl Gelegenheit bieten, auch auf diese geschwefelten Produkte näher einzugehen.

In Folgenden theile ich die von mir gewonnenen Resultate, soweit sie bis jetzt mit Sicherheit haben festgestellt werden können, mit.

Bei der Beschaffung der nöthigen Mengen Phosphoroxchlorids schlug ich, um die unangenehme Darstellung des Phosphorpentachlorids zu umgehen, ein Verfahren ein, das sich als höchst bequem, Zeit ersparend und ergiebig herausgestellt hat.

In dem nach der Gleichung:

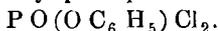


erforderlichen Verhältnisse mengte ich in einer geräumigen Retorte Phosphorchlorür und käufliches Phosphorsäureanhydrid (von letzterem wegen seines Gehaltes an Metaphosphorsäure einen guten Ueberschuss abwägend). Auf das breiartige Gemenge leitete ich, nachdem ich die Retorte mit Rückflusskühler versehen hatte, einen starken Chlorstrom. Es trat sofort so starke Erwärmung ein, dass das sich bildende Pentachlorid augenblicklich mit dem Anhydrid umgesetzt wurde. Nach kurzer Zeit war der ganze Inhalt der Retorte flüssig. Zur Vollendung der Reaction musste wegen der durch das gebildete Oxychlorid bewirkten Verdünnung öfters umgeschüttelt und erhitzt werden. Als von weiterer Aufnahme des Chlors nichts mehr zu bemerken war, destillirte ich ab. Aus 400 gr. P Cl_3 und 180 gr. $\text{P}_2 \text{ O}_5$ erhielt ich auf diese Weise nach 3stündiger Arbeit 700 gr. P O Cl_3 .

¹⁾ Ztschr. f. Ch. 1866, 651.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. 1874, 222.

1. Monophenylphosphorsäurechlorid.



Zur Darstellung desselben mischte ich abgewogene Mengen (1 Mol. auf 1 Mol.) Phenol und Phosphoroxychlorid der Art, dass ich ersteres, um P O Cl_3 stets im Ueberschuss zu behalten, in kleinen Portionen unter beständigem Umschütteln in letzteres eintrug. Das Phenol löste sich in der Kälte ohne Reaction auf. Beim Erhitzen der Flüssigkeit am Rückflusskühler entwich reichlich Salzsäure. Als nach mehrstündigem Erhitzen die Gasentwicklung aufgehört hatte, schritt ich zur Destillation der etwas gelb gefärbten Flüssigkeit. Zunächst ging eine ziemliche Menge unverbrauchten Phosphoroxychlorids, dann wenig Phenol über. Die zwischen 200 und 300° destillirende Flüssigkeit fing ich besonders auf und unterwarf sie der fractionirten Destillation. So gelangte ich endlich zu einem einheitlichen Produkt, dass zwischen 241 und 243° (uncorr.) siedet und sich nach den damit vorgenommenen Analysen als das Chlorid, $\text{P O}(\text{O C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, herausstellte:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Cl	33.65	33.14	33.39	33.64
P	14.69	15.18	15.01	

Dieses Chlorid ist ein schweres, stark lichtbrechendes, nicht unangenehm riechendes Liquidum, das sich an feuchter Luft leicht zur entsprechenden Säure umsetzt.

2. Monophenylphosphorsäure.



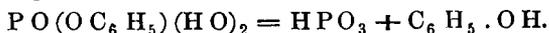
Um aus dem Chlorid diese Säure zu erhalten, liess ich es allmählich in mässig erwärmtes Wasser eintropfen. Es zersetzte sich hierbei fast so lebhaft wie das Phosphoroxychlorid. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trat, wohl durch den Einfluss der bei der Umsetzung freigewordenen Salzsäure, partielle Zersetzung in Phenol und Phosphorsäure ein.

Die zwischen Fliesspapier abgepresste und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure schmilzt bei $97-98^\circ$ (uncorr.). Sie bildet, langsam krystallisirt, schöne, derbe, etwas röthlich scheinende Nadeln, ist zerfliesslich in Wasser und Alkohol.

Ihre Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
P	17.81	17.88

Bei einem Versuche sie zu destilliren, zersetzte sie sich in Phenol und Metaphosphorsäure, entsprechend der Gleichung:

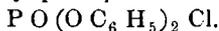


Wir finden in dieser Spaltung eine völlige Analogie mit der

Phosphenylsäure, welche, an sich um 1 Sauerstoffatom ärmer, in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt¹⁾.

Von den Salzen der Monophenylphosphorsäure habe ich bis jetzt nur ein Bariumsalz in schönen, wasserklaren Säulen krystallisirt erhalten. Es ist sehr löslich in Wasser.

3. Diphenylphosphorsäurechlorid.



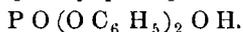
Wie oben bemerkt, gingen bei der ersten Destillation bedeutende Mengen unbenutzten Phosphoroxychlorids, dagegen nur wenig Phenol über. Es war demnach zu erwarten, dass durch Umsetzung mehrerer Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ mit 1 Mol. P O Cl_3 auch höhere Aether entstanden seien. Da für normalen Druck der Siedepunkt der rückständigen Flüssigkeit zu hoch lag, um mit dem Thermometer die fractionirte Destillation fortzusetzen, so destillirte ich fortan im luftverdünnten Raume. (Ich habe mich dabei der „Wasserstrahlpumpe“ von Arzberger und Zulkowsky²⁾ bedient, die für solche Zwecke sich ganz vorzüglich eignet). Bei 272^{mm} fing ich zunächst bis 330° auf, vereinigte dieses Destillat mit den bei Abscheidung des ersten Chlorides erhaltenen höher siedenden Portionen und fractionirte weiter. Zwischen 310 und 316° unter obigem Druck ging der grösste Theil über. Dieser dann für sich destillirt lieferte bei 314—316° (uncorr.) ein dickflüssiges, dem ersten Chlorid ähnlich riechendes Produkt, welches durch die Analyse als das Chlorid der Diphenylphosphorsäure constatirt wurde.

Die Formel $\text{P O (O C}_6\text{H}_5)_2 \text{Cl}$

	Verlangt.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl	13.22	12.69	13.39
P	11.54	11.76	

Dieses Chlorid zersetzt sich bei Weitem nicht so leicht mit Wasser wie das erstere. Selbst mit Alkalien in verdünner Lösung geht die Zersetzung in der Kälte höchst langsam vor sich.

4. Diphenylphosphorsäure.



Von derselben habe ich einstweilen nur eine geringe Menge dargestellt und zwar so, dass ich das entsprechende Chlorid mit bedeutendem Ueberschusse von Wasser mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmte. Es war von der Umsetzung äusserlich nichts bemerkbar. Wie das Chlorid sich zu Anfang als Öl unter dem Wasser hielt, so bildete die Säure nach der Einwirkung eine gleiche Schicht. Zur Reinigung derselben führte ich sie in das Natriumsalz

¹⁾ Diese Ber. VII, 1070.

²⁾ Ann. Ch. u. Ph. CLXXVI, 327.

über und schied sie mit Salzsäure daraus ab. Bei dieser Darstellung des Natriumsalzes krystallisirte dasselbe in schönen, klaren Nadeln. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Säure durch Kältemischung in den festen Zustand überzuführen. Vorläufig bildet sie ein farbloses, dickflüssiges Oel, das sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist.

Die höchst siedenden Rückstände, die selbst bei sehr vermindertem Druck über dem Bereiche des Thermometers siedeten, destillirte ich ohne Thermometer unter häufigem Wechsel der Vorlagen. Die Destillate wurden fast alle in der Kälte fest und erwiesen sich als der neutrale Phosphorsäurephenyläther, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$; durch Schütteln mit Natronlauge reinigte ich denselben völlig. Er bildet feine, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 45° (uncorr.) liegt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Karlsruhe, 20. November 1875.

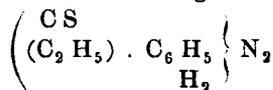
444. W. Weith: Ueber gemischte Sulfocarbamide.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Durch directe Verbindung primärer Amine RNH_2 mit Senfölen R'NCS entstehen bekanntlich disubstituirte Sulfoharnstoffe, in welchen verschiedene Radicale (R und R') enthalten sind. Nach den üblichen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen ist a priori zu erwarten, dass ein und derselbe Sulfoharnstoff entsteht, ob RNH_2 und R'NCS oder R'NH_2 und RNCS zusammentreten. Die in dieser Beziehung vorliegenden Versuche stehen indessen nicht mit der erwähnten Erwartung im Einklang.

Gelegentlich der Vergleichung des aus Naphtylsenföl und Anilin erhaltenen Sulfoharnstoffs (Hall) mit dem aus Phenylsenföl und Naphtylamin (A. W. Hofmann) dargestellten lässt A. W. Hofmann die Frage unentschieden, ob die beiden Sulfoharnstoffe identisch oder nur isomer seien seien¹⁾.

In seiner klassischen Abhandlung „Ueber die dem Senföl entsprechenden Schwefelcyanwasserstoffäther“ erwähnt dagegen derselbe Forscher, dass auf den zwei verschiedenen Wegen dargestellte Aethylphenylsulfoharnstoffe nicht identisch seien: „Aethylphenylsulfocarbamid gebildet durch Behandlung des Aethylsenföls mit Anilin



¹⁾ Jahresber. 1868, S. 350.