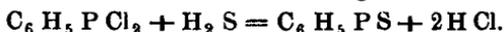


206. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Isophosphenylsulfid.

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

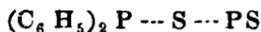
Im Anschluss an die Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin haben wir auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid untersucht, um die Produkte beider Reactionen mit einander zu vergleichen. Diese Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen und wir betrachten die erhaltenen Resultate nur als vorläufige. Trocknes Schwefelwasserstoffgas wirkt auf Phosphenylchlorid erst beim Erhitzen des letzteren bis nahe zu seinem Siedepunkte lebhaft ein, indem reichlich Salzsäure entweicht. Man erhält so eine schwach gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer klaren, zähen Masse erstarrt. Sie wurde mit heissem Aether behandelt, in welchem sie sich grösstentheils löst. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, das Filtrat von diesen hinterliess beim völligen Verdunsten des Aethers eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, die der aus Phenylphosphin und Schwefel erhaltenen sehr ähnlich sah. Die Analyse derselben ergab 51.71 pCt. C, 4.74 pCt. H und 21.96 pCt. S. Diese Zahlen stimmen nahezu auf die Formel des Phosphenylsulfids C_6H_5PS , welche 51.43 pCt. C, 3.6 pCt. H und 22.80 pCt. S verlangt. Danach verläuft also die Einwirkung nach der Gleichung:



Diese Verbindung ist wie schon gesagt dem Phenylphosphinsulfid sehr ähnlich und entfernt sich auch in ihrer procentischen Zusammensetzung nicht weit von diesem. Dennoch sind beide Substanzen völlig von einander verschieden. Die Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_5PS — wir wollen sie als Isophosphenylsulfid bezeichnen — ist nämlich gar keine eigentliche Monophenylverbindung mehr, sondern eine Diphenylverbindung. Oxydirt man sie durch Erhitzen mit Salpetersäure, so entsteht nicht Phosphenylsäure, sondern Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure. Beim Erkalten der salpetersauren Lösung krystallisirt die Diphenylphosphinsäure sogleich in schönen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genau den Schmelzpunkt der aus Diphenylphosphorchlorid erhaltenen Säure (190°) besitzt. Die Analyse des daraus dargestellten Silbersalzes ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	33.11	33.17

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das erhitzte Phosphenylchlorid muss demnach eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben. Wir halten es für wahrscheinlich, dass das Isophosphenylsulfid die doppelte Molekulargrösse des eigentlichen Phosphenylsulfids besitzt und



constituirt ist, denn nur eine solche Verbindung kann bei der Oxydation Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure geben. Wie A. Broglie¹⁾ gefunden hat, spalten sich zwei Moleküle Phosphenylchlorid bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Diphenylphosphorchlorür und Phosphorchlorür; ebenso tritt auch bei der Verbindung C_6H_5PS in der Hitze Umlagerung ein, nur dass sich kein Phosphortrisulfid abspaltet, sondern der Diphenylphosphor- und Schwefelphosphorrest mit einander verbunden bleiben. Das Isophosphenylsulfid $(C_6H_5)_2P \cdots S \cdots PS$ ist demnach ein Phosphortrisulfid $PS \cdots S \cdots PS$, in welchem ein Schwefelatom durch zwei Phenylgruppen ersetzt ist.²⁾

Wir haben oben erwähnt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Phosphenylchlorid neben dem Isophosphenylsulfid noch ein anderer Körper entsteht, der aus der warmen ätherischen Lösung auskrystallisirt. Derselbe bildet schöne, weisse Krystalle, die fast geruchlos sind und von Wasser kaum verändert werden. Sie schmelzen bei 192—193°. Von Salpetersäure werden sie unter heftiger Reaction gelöst; beim Erkalten scheidet sich sofort Diphenylphosphinsäure in reichlicher Menge aus. Die Substanz ist also ebenfalls eine Diphenylverbindung. Eine Elementaranalyse führte zu der Formel $(C_6H_5)_4P_2S_3$:

	Gefunden.	Berechnet.
C	61.80	61.80
H	4.71	4.30

Danach wäre die Verbindung ein tetraphenylirtes Phosphor-pentasulfid.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

207. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Phosphenyläther.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Phosphenylchlorid löst sich unter Erwärmung in Alkohol leicht auf. Lässt man die Lösung über Schwefelsäure und Kalk verdunsten, so hinterbleibt ein farbloser, dicker Syrup von schwach aromatischen Geruch, der erst nach längerer Zeit erstarrt. Die Krystalle lassen sich nach dem Abpressen leicht aus Alkohol umkrystallisiren, bilden dann schöne, breite Blätter und sind vollkommen geruchlos. Sie bestehen der Analyse nach aus reiner phosphenylier Säure, deren Eigenschaften (Schmelzp. und Löslichkeit) völlig mit der aus Wasser

¹⁾ Diese Berichte X, 628.

²⁾ Phosphortrisulfid konnte die Flüssigkeit nicht enthalten, da dies in Aether unlöslich ist.