

constituirt ist, denn nur eine solche Verbindung kann bei der Oxydation Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure geben. Wie A. Broglie<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

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.

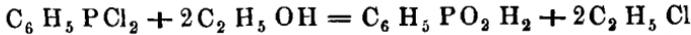
(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 628.

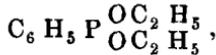
<sup>2)</sup> Phosphortrisulfid konnte die Flüssigkeit nicht enthalten, da dies in Aether unlöslich ist.

erhaltenen übereinstimmten. Die Einwirkung erfolgt also nach der Gleichung:



Es scheint sich daneben etwas des sauren Aethers  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  zu bilden, wenigstens ist der Geruch dieses Aethers, (siehe unten) dem dem der oben beschriebenen, ursprünglich bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Alkohol erhaltenen, dicken Flüssigkeit ganz gleich.

Das neutrale Oxäthylderivat des Phosphenylchlorids



welches wir der Kürze halber Phosphenyläther genannt haben, bildet sich leicht durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Natriumalkoholat. Trocknes, weisses Natriumalkoholat (das durch Erhitzen auf  $200^\circ$  völlig von Alkohol befreit war) wurde in der Retorte, in der es dargestellt, mit trockenem Aether übergossen und dann allmählig die äquivalente Menge Phosphenylchlorid aus einem Scheidetrichter hinzugefügt. Die Reaction ist sehr lebhaft, so dass man die Retorte gut kühlen muss. Zuletzt wurde im Wasserbade noch eine Zeit lang erwärmt, der Aether durch Decantiren von dem gebildeten, weissen Salzkuchen getrennt und der Rückstand mehrmals mit Aether ausgewaschen. Nach Abdestilliren des Aethers ging bei  $235^\circ$  der Phosphenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  über.

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.02	60.60
H	7.82	7.57

Derselbe bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von wahrhaft furchtbarem Geruch, der an den des Diaethylphenylphosphorus erinnert, aber noch bewältigender als der Geruch dieser Verbindung ist. Spec. Gew. 1.032 bei  $16^\circ$ .

In Wasser ist der Aether nicht löslich, wird aber allmählig davon zersetzt. Bringt man den Aether mit etwas Wasser unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man eine dicke Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Dieselbe ergab sich bei der Analyse als saurer Phosphenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  (gef. C = 56.47, H = 6.47, ber. C = 55.77, H = 6.43). Dieser Aether bildet mit Wasser ein sehr unbeständiges Hydrat. Setzt man nämlich wenig Wasser zu demselben, so bildet sich eine schuppige weisse Krystallmasse, die beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum sich wieder verflüssigt indem der unveränderte saure Phosphenyläther hinterbleibt. Bringt man den sauren Aether mit etwas mehr Wasser

in einem verschlossenen Glase zusammen, so bildet sich dagegen nach längerer Zeit phosphenyilige Säure, deren Schmelzpunkt gleich der aus Phosphenylchlorid und Wasser dargestellten Säure ist. Von unverändertem sauren Aether lässt sich die phosphenyilige Säure leicht durch gewöhnlichen Aether trennen. In diesem ist ersterer leicht, letztere dagegen sehr schwer löslich.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

### 208. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure.

Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Polytechnikums.  
(Eingegangen am 25. April.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten (S. 362) einige Körper beschrieben, welche ihren Ursprung der Einwirkung von Ammoniak und von Amidoderivaten auf Brenztraubensäure verdanken, und gleichzeitig Versuche in Aussicht gestellt, welche zur Erlangung normal constituirter Derivate ausgeführt werden sollten. Ich hoffte, derartige Körper als Produkte der Reaction von Anilin auf Brenztraubensäure zu gewinnen und habe in der früheren Mittheilung schon auf einige, den Prozess begleitende Umstände aufmerksam gemacht.

Aus Gründen, welche aus dem Nachfolgenden ersichtlich werden, habe ich es indessen vorgezogen, die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Anilin in ätherischer, anstatt in alkoholischer Lösung sich vollziehen zu lassen. Zu dem Ende bereitete ich mir ätherische Lösungen von 13.2 Gr Brenztraubensäure und von 27.90 Gr. Anilin und mischte dieselben unter Abkühlen. Die angegebenen Gewichte entsprechen dem Verhältniss von einem Molekül Säure auf zwei Moleküle Base. Es war demnach eine hinreichende Menge der Letzteren vorhanden, um nach der Bildung des Salzes in Wirkung treten zu können.

Die Reaction verläuft unter bedeutender Wärme- und etwas Kohlensäure-Entwickelung. Nach längerem Stehen scheidet die Flüssigkeit kleine Krystalle ab, um welche sich allmählich längere, glänzende Blättchen gruppieren. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, zwei Mal mit diesem Reagens ausgekocht und von Neuem damit gewaschen. Das erhaltene Produkt stellte einen schwach gelblichen, glänzenden, krystallinischen Körper dar, dessen ätherische Lösung stark saure Reaction zeigte. Der Körper löst sich mit stark saurer Reaction in lauwarmem Wasser auf, wobei Spuren einer schmierig-häutigen Substanz zurückbleiben. Neben diesem Körper entstehen nur syrupöse Massen, von deren Untersuchung Abstand genommen wurde.