

Didymplatojodonitrit:  $\text{Di}_2 \cdot 3 [\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2 \cdot \text{Pt}] + 24 \text{H}_2\text{O}$  ist dem Lanthansalz dem Aussehen und Eigenschaften nach vollkommen ähnlich. Gef. 12.55—12.66 Di, 25.49—25.55 Pt, 32.57 J; ber. 12.46, 25.19, 32.32.

Die krystallographische Beschreibung der hier angeführten und in messbaren Krystallen angeschossenen Salze hat Hr. Professor P. Groth in Strassburg gütigst übernommen; dieselbe wird in der ausführlichen Abhandlung bald erscheinen.

Upsala, Univ.-Laborat., 29. März 1878.

**225. H. Götter und A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid und über einfach phenylirten festen Phosphorwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H}$ .**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf überschüssiges Wasser entsteht, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, phosphenyliche Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H}_2$ . Ganz anders aber verläuft die Reaction, wenn man zu dieser Umsetzung unzureichende Mengen von Wasser auf Phosphenylchlorid einwirken lässt. 63 Gr. (1 Mol.) Phosphenylchlorid wurden in einem Kölbchen auf  $100^\circ$  erwärmt<sup>2)</sup> und dann langsam 6.7 Gr. Wasser (1 Mol.) aus einem Scheidetrichter hinzugetropf. Unter heftiger Reaction und Entwicklung von viel Salzsäure entstanden zwei Schichten eine untere hellgelbe, und eine obere mehr dunkelgelbe, welche sich bei weiterem Erhitzen, zuerst auf  $200^\circ$ , dann auf  $260^\circ$ , ebenfalls unter Entwicklung von Salzsäure, vollständig mischten. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer hellgelben, sehr harten Masse. Dieselbe wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

In der wässrigen Lösung befand sich neben wenig phosphenylicher Säure hauptsächlich Phosphenylsäure, in der alkoholischen Diphenylphosphinsäure. Der Rückstand bestand aus einer, oft zähen, gelben Masse, die sich in Schwefelkohlenstoff vollständig löste. Beim Stehen und Verdunsten dieser Lösung schieden sich gelbe Flocken aus, die hernach in kaltem Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich und auch in heissem nur schwer löslich waren, während die Mutterlauge einen in kaltem Schwefelkohlenstoff ausserordentlich leicht löslichen Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1688.

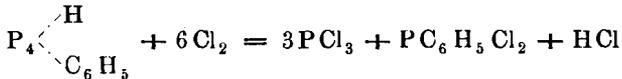
<sup>2)</sup> Das Erwärmen des Phosphenylchlorids ist deshalb nöthig, weil nur dann beim Zutropfen des Wassers die Umsetzung sogleich vor sich geht, während bei dem kalten Phosphenylchlorid das Wasser sich erst ansammelt und dann plötzlich eine stürmische Reaction eintritt.

enthielt. Derselbe war mitunter zähe und harzartig, wurde aber beim Stehen unter Alkohol hart und spröde. Beide Substanzen, die leicht und die schwer lösliche, wurden zur Entfernung von etwa noch vorhandenen Spuren von Diphenylphosphinsäure wiederholt mit Alkohol ausgekocht und dann durch nochmaliges Lösen in Schwefelkohlenstoff gereinigt. Die leicht lösliche Substanz scheidet sich dann in drusenförmig gruppirten Nadeln aus, die schwerlösliche in amorphen Flocken. Die Analyse ergab für die schwer lösliche Substanz die Formel  $C_6H_5P_4H$

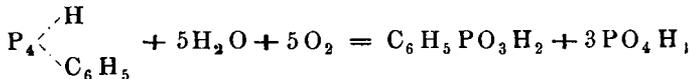
	Gefunden	Berechnet
C	35.35	35.64
H	3.1	2.98
P	61.82	61.38,

also die eines einfach phenylirten festen Phosphorwasserstoffs  $P_4H_2$ . Sie bildet sich auf die eben angegebene Weise nur immer in geringer Menge (neben viel der leicht löslichen Substanz), in bedeutend grösserer dagegen bei langsamer Zersetzung von Phosphenylchlorid an feuchter Luft. Aus einer grösseren Menge von Phosphenylchlorid, dass in einer schlecht schliessenden Flasche aufbewahrt worden war, wurden in dieser Weise gegen 10 Gr. erhalten. Die Behandlung der Substanz mit kaltem und die Ausscheidung aus der Lösung in heissem Schwefelkohlenstoff gab eine Garantie dafür, dass sie frei von gewöhnlichem und von amorphem Phosphor war.

Der phenylirte feste Phosphorwasserstoff bildet ein dunkelgelbes, amorphes Pulver von schwachem, an Phenylphosphin erinnerndem Geruch und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim Erwärmen an der Luft entzündet er sich und verbrennt in Chloigas unter Abscheidung von Kohle. Mit durch Kohlensäure verdünntem Chlor bildet er Salzsäure, Phosphorchlorür und Phosphenylchlorid resp. Phosphorpentachlorid und Phosphenyltetrachlorid:



In Salpetersäure ist die Substanz in der Kälte langsam, in der Wärme leicht löslich; die Lösung enthält Phosphenylsäure (neben phosphenyliger Säure) und Phosphorsäure:



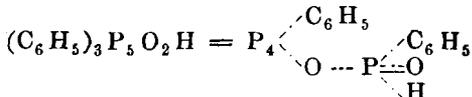
Dieses Verhalten liess sich zur Controle der Zusammensetzung der Verbindung benutzen, es musste so  $\frac{3}{4}$  des in derselben enthaltenen Phosphors in Phosphorsäure übergeführt werden. Zur Ausführung wurde eine gewogene Menge der Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$  erhitzt, oder mit chlor-

saurem Kalium und Salzsäure behandelt, um vollständige Oxydation zu Phosphorsäure zu erreichen und dann letztere wie gewöhnlich mit Magnesiumgemisch gefällt. Es wurde so stets etwas zu viel Phosphor, 47.87 pCt. gefunden, während sich 46.04 berechnen. Es ist dies aber nicht zu verwundern, da bei der genannten Behandlung immer eine geringe Menge von Phosphenylsäure zerstört wird<sup>1)</sup>.

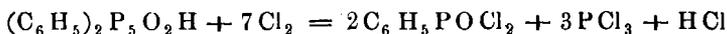
Die in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Substanz hat nach einer Reihe von Analysen die Zusammensetzung  $(C_6H_5)_2P_5O_2H = C_6H_5P_4H + C_6H_5PO_2$

	Gefunden			Berechnet
C	42.82	42.56	42.79	42.39
H	3.83	3.78	3.69	3.21
P	45.43	—	—	45.32

Sie ist am einfachsten als phenylirter Phosphorwasserstoff aufzufassen, in welchem das eine am Phosphor gebundene Wasserstoffatom durch den Rest der phosphenyigen Säure  $O \cdots PC_6H_5, OH$  ersetzt ist:



Die Substanz bildet gelbe Nadeln oder ein schön hellgelbes Pulver von schwachem Geruch nach Phenylphosphin. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, ausserordentlich leicht löslich, wie schon gesagt, in Schwefelkohlenstoff. In reinem Chlorgas entzündet sie sich unter Abscheidung von Kohle, in verdünntem bildet sie Phosphenyloxychlorid, Phosphorchlorür und Salsäure:



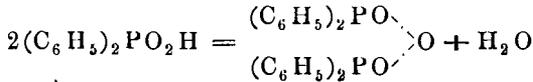
Mit Salpetersäure entsteht Phosphenylsäure und Phosphorsäure und zwar 2 Mol. Phosphenylsäure und 3 Mol. Phosphorsäure (gef. 28.57 bis 29.94 pCt. P als  $PO_4H_3$ , ber. 27.19). Es wurden aus 63 Gr. Phosphenylchlorid etwa 6 Gr. dieser Verbindung erhalten<sup>2)</sup>.

Was die Menge der bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid gebildeten Diphenylphosphinsäure betrifft, so ist dieselbe ziemlich bedeutend, gegen 30 pCt. des angewandten Phosphenylchlorids. Es ist daher diese Reaction die ergiebigste und einfachste Methode zur Darstellung dieser Säure. Die Diphenylphosphinsäure  $(C_6H_5)_2PO_2H$  ist zum Theil schon früher beschrieben aber noch nicht ausführlich untersucht. Sie ist eine sehr schöne Verbindung,

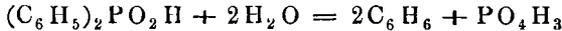
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 550 u. 1310.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung hat grosse Aehnlichkeit mit dem früher von mir beschriebenen Diphosphobenzol  $C_6H_5P_2.OH$ , das ich durch Einwirkung von Alkohol auf das Einwirkungsprodukt von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff auf Phosphenylchlorid erhalten hatte. Die Verbindungen scheinen mir aber nicht identisch zu sein. Jedenfalls werde ich sie einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.

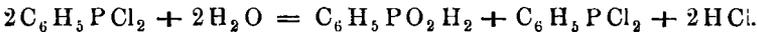
die sich leicht in grossen Krystallen, wie es scheint des triklinen Systems, erhalten lässt. Bei 230° verlieren zwei Mol. derselben 1 Mol. Wasser (4.86 pCt. ber. 4.12) indem Anhydrid entsteht:



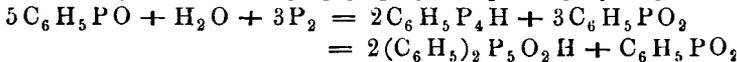
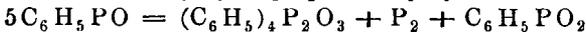
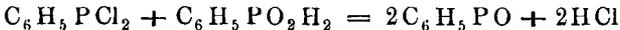
Die löslichen Salze der Säure krystallisiren ebenfalls sehr gut, am besten das Calciumsalz  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  (triklin). Es ist in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heissem, so dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen breiartig erstarrt. Der Aethyläther bildet farblose Nadeln die bei 165° schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt die Säure Phosphorsäure und Benzol:



Ganz die nämlichen Produkte die bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  entstehen, bilden sich auch bei der Einwirkung von phosphenyliker Säure auf Phosphenylchlorid. Wahrscheinlich entsteht daher zuerst diese:



Bei der Reaction spaltet sich offenbar durch die Bildung der Diphenylphosphinsäure Phosphor ab, der aber nicht frei wird, sondern die gelben, phosphorreichen Substanzen bildet:



Die Anhydride  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  geben dann mit Wasser Diphenylphosphinsäure und Phosphenylsäure. Aus dem Vorhandensein von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  erklärt es sich, dass so nur wenig  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H}$  aber viel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}_5\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  gebildet wird.

Karlsruhe, April 1878.

## 226. Malvern W Iles und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren.

### IV. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]  
(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Anfang dieser Untersuchung arbeiteten wir mit zwei scheinbar gut characterisirten Xylolsulfamiden, welche in ihren Eigenschaften beinahe vollständig mit den von Jacobsen beschriebenen Amiden übereinstimmten. Da wir nicht die Sulfamide selbst, sondern ihr Verhalten bei der Oxydation studiren wollten, haben wir damals keine sehr grosse Sorgfalt auf die Reindarstellung dieser Körper verwendet.