

Meine Resultate stehen also in völligem Einklange mit den Angaben Nöldeckes sowie der Formel, welche der mit Acetopropionsäure identischen Laevulinsäure zugeschrieben werden muss, nach welcher dieser Säure 5 normal verbundene Kohlenstoffatome¹⁾ zukommen, was ebenso für die Kohlenhydrate, aus welcher sie entsteht, gilt²⁾.

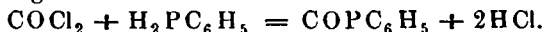
Im Anschluss an vorstehende Mittheilung möchte ich berichten, dass Hr. E. Kehler vor kurzem durch Behandeln der Laevulinsäure mit Jodwasserstoff eine nach Butter- oder Valeriansäure riechende Säure erhalten hat, welche ein leicht krystallisirendes Bariumsalz besitzt, und deren Silbersalz zu der Formel $C_5H_9AgO_2$ passende Zahlen für den Silbergehalt ergeben hat. Wie es scheint, ist also die theoretisch zu erwartende normale Valeriansäure von Lieben und Rossi bei dieser Reaction entstanden.

87. A. Michaelis und F. Dittler: Zur Kenntniss des Phenylphosphins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 20. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die von H. Köhler³⁾ und dem einen von uns aufgefundene Methode zur Darstellung von Phenylphosphin ist man in den Stand gesetzt grössere Mengen dieser Verbindung ziemlich leicht zu erhalten. Wir haben damit begonnen das Phenylphosphin genauer zu studiren und geben im folgenden eine erste Mittheilung. Dieselbe ist nur als eine vorläufige zu betrachten und nur deshalb veröffentlicht, weil der eine von uns genöthigt ist die Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen.

Es lag zunächst nahe, vermittelst des Phenylphosphins, Carbonylphosphin, $COPC_6H_5$, Phosphorsenföl, $CSPC_6H_5$ und Carbylphosphin, CPC_6H_5 , zum Theil nach dem in der Stickstoffreihe angewandten Methoden darzustellen. Carbonylphosphin konnte am einfachsten vermittelst Phosgen erhalten werden:



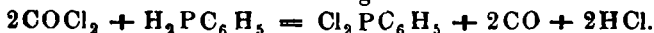
Es findet aber nicht diese, sondern eine ganz andere Reaction statt. Lässt man Dämpfe von Carbonylchlorid langsam zu Phenylphosphin hinzutreten, so beginnt sogleich unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit eine bedeutende Gasentwicklung, das Phenylphosphin färbt sich schwach gelb und wird anfangs dickflüssig, zuletzt aber wieder ganz dünnflüssig. Der Rückstand ergab sich als reines Phosphenyl-

1) Diese Berichte X, S. 1443.

2) Conrad, diese Berichte XI, S. 2179.

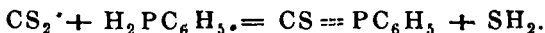
3) Diese Berichte X, 807.

chlorid, die entwickelten Gase als Salzsäure und Kohlenoxyd. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:



Wahrscheinlich war intermediär Diphosphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \equiv \text{PC}_6\text{H}_5$, gebildet, welches die vorübergehende zähe Consistenz bewirkt hatte.

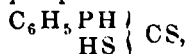
Ein Phosphorsenföl liess sich am einfachsten aus Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff erhalten:



Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff wirken in der That beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf einander ein. Beim Verdunsten der entstandenen, sehr dicken Flüssigkeit hinterblieb ein sprödes Harz, das, da es sich in Schwefelkohlenstoff nicht klar löste, nochmals in diesem gelöst wurde. Beim Verdunsten des Filtrats hinterblieb eine wasserhelle, spröde, glasartige Masse, deren Analyse die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCS})_2\text{S}$ ergab.

	Gefunden	Berechnet
C	49.8	49.7
H	3.64	3.5
S	28.1	28.3.

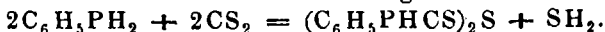
Die Verbindung steht gerade in der Mitte zwischen dem directen Additionsprodukt von Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff,



(Phosphorsulfocarbaminsäure) und dem Senföl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCS}$. Sie würde als Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure oder als Phenylphosphorsulfocarbaminsäureanhydrid zu bezeichnen sein:

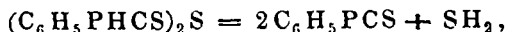


Die wirkliche Einwirkung von Phenylphosphin auf Schwefelkohlenstoff verläuft also nach der Gleichung:



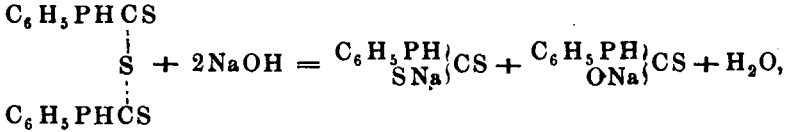
Auch bei wiederholten Darstellungen wurde stets diese Substanz erhalten.

Die Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure ist in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich. Sie wird auch beim längeren Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie unter Aufschäumen Schwefelwasserstoff, in dem ein dunkel gefärbtes Harz hinterbleibt. Es schien uns zunächst unzweifelhaft, dass sich auf diese Weise das wirkliche Senföl werde erhalten lassen:

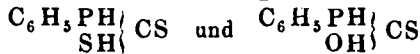


es ist uns aber bei vielen Versuchen bis jetzt nicht gelungen dieses, wenigstens nicht im reinen Zustande, zu erhalten.

In Alkalien ist die Verbindung auflöslich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Wahrscheinlich bilden sich dabei zwei Salze gemäss der Gleichung:

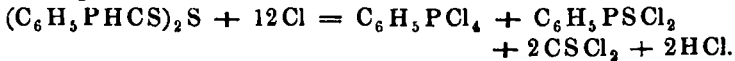


und es treten bei Säurezusatz die freigewordenen Verbindungen

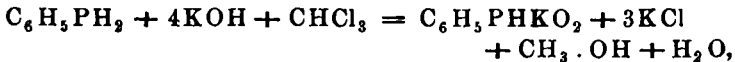


unter Wasseraustritt wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammen. Auch von Schwefelkalium wird die Verbindung und zwar noch leichter als von Kaliumhydrat gelöst.

Chlor wird von der Verbindung unter lebhafter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure absorbirt, indem eine rothgelbe, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch entsteht, aus welcher sich allmählig eine feste Verbindung in feinen Krystallen ausscheidet. Die nähere Untersuchung ergab, dass die feste Verbindung Phosphenyltetrachlorid, die Flüssigkeit ein Gemenge von Sulfocarbonylchlorid und Phosphenylsulfochlorid war. Die Einwirkung war also nach der Gleichung verlaufen:



Zur Darstellung von Carbylphosphin lag es am nächsten, Phenylphosphin und Chloroform auf Kalihydrat einwirken zu lassen. Lässt man eine Mischung der beiden Substanzen in einer Wasserstoffatmosphäre zu alkoholischer Kalilösung hinzufliessen, so erfolgt allerdings unter Ausscheidung von Chlorkalium eine heftige Reaction, dieselbe verläuft aber in einem ganz anderen Sinne als dem erwarteten. Das alkoholische Filtrat lieferte beim Verdunsten eine reichliche Menge von phosphenyligsaurem Kalium, es war also nicht Kohlenstoff, sondern Sauerstoff zum Phosphor hinzugetreten. Aus dem Kohlenstoff des Chloroforms konnte dabei am einfachsten Methylalkohol gebildet sein:



doch ist die Gegenwart desselben noch nicht mit Sicherheit constatirt.

Die im obigen angegebenen, von denen des Anilins so verschiedenen Reactionen des Phenylphosphins finden im wesentlichen in der grossen Affinität des Phosphors zu Chlor und zu Sauerstoff ihre Erklärung.