

es in Dimethylamin, Monomethylamin, Ameisensaldehyd und Stickstoff gespalten nach der Gleichung



Diese Zersetzung scheint eine quantitative zu sein, denn die mit dem reinen pikrinsauren Salze ausgeführte Bestimmung des gasförmig entweichenden Stickstoffs gab genau die von obiger Gleichung verlangten Zahlen. (N gefunden = 8.1 pCt., berechnet = 8.1 pCt.) Die Nachweisung des Ameisensaldehyds, welcher bei dieser Zersetzung gebildet wird, geschah in der üblichen Weise durch Ueberführen desselben in den schön krystallisirenden polymeren Sulfaldehyd. (Schmelzpunkt gefunden = 217°.)

514. A. Michaelis: Ueber Aethylphosphorchlorür und dessen Homologen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. November.)

Durch frühere Untersuchungen ist festgestellt, dass die Quecksilberderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit anorganischen Chloriden so umsetzen, dass die Choratome stufenweise durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt werden. Der Gedanke lag nahe, dass auch die Quecksilberalkyle sich ähnlich verhalten würden und der Versuch hat dies durchbaus bestätigt.

Ein Gemisch von Quecksilberäthyl und Phosphorchlorür (im Verhältniss von 1 : 4) beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Quecksilberäthylchlorid auszuscheiden, dessen Menge beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° sich bedeutend vermehrt und nach dem Erhitzen auf 180° nicht mehr zunimmt. Es ist aber zweckmässiger, das Gemisch 4 Stunden lang auf 230° zu erhitzen, wodurch das Quecksilberäthylchlorid unter Bildung von Calomel und einem gasförmigen Produkt (vielleicht Butan) vollständig zerstört wird. Das Quecksilberäthylchlorid ist nämlich sehr leicht flüchtig, so dass es in alle Destillate mit übergeht, und daraus nicht entfernt werden kann. Die fraktionirte Destillation des vom Calomel getrennten Röhreninhaltes ergab neben überschüssigem Phosphorchlorür eine bei 110° siedende Flüssigkeit, die sich nach der Chlorbestimmung als Aethylphosphorchlorür ergab:

0.5186 g Substanz lieferten 1.1501 g Chlorsilber entspr. 0.2852 g Chlor = 54.9 pCt.

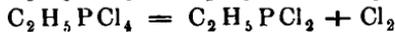
	Berechnet	Gefunden
Cl	54.2	54.9 pCt.

Das Aethylphosphorchlorür lässt sich nur durch lange fortgesetzte Fraktionirung von den letzten Antheilen anhängenden Phosphorchlorürs befreien. Es raucht stärker als Phosphorchlorür an der Luft und besitzt einen eigenthümlichen an Aepfel erinnernden Geruch. Von Wasser wird es leicht unter starker Erbitzung zersetzt. Die Lösung mit rauchender Salpetersäure zur Trockne verdampft lieferte die schon von A. W. Hofmann dargestellte Aethylphosphinsäure, $C_2H_5PO_3H_2$. Das aus dem Ammoniaksalz derselben dargestellte Silbersalz lieferte folgende Zahlen:

0.3137 g des Salzes lieferten 0.277 g Chlorsilber entspr. 0.2084 g Silber = 66.4 pCt.

	Berechnet	Geunden
Ag	66.6	66.4 pCt.

Mit Chlor vereinigt sich das Aethylphosphorchlorür leicht und unter bedeutender Wärmeentwicklung zu Aethylphosphortetrachlorid, $C_2H_5PCl_4$, aber nicht ohne dass ein kleiner Theil unter Bildung eines höher gechlorten Aethans zersetzt wird. Bringt man nämlich das Tetrachlorid mit Wasser zusammen, so scheidet sich etwas eines unlöslichen Oels aus, das seinem Ansehn zufolge aus gechlortem Aethan besteht. Beim Erhitzen im offenen Rohr schmilzt das Tetrachlorid nicht, ähnlich wie das Phosphorpentachlorid. Erbitzt man es im zugeschmolzenen Rohr, so zersetzt es sich unter Verflüssigung langsam bei 100° , schnell bei 160° , indem Phosphorchlorür, Aethylphosphorchlorür, ein gechlortes Aethan und Salzsäure entstehen. Es gehen also die beiden Zersetzungen:



gleichzeitig vor sich und das nach der letzten Reaktion frei werdende Chlor wirkt chlorirend auf das Chloräthyl.

Aus dem Tetrachlorid erhält man leicht das Aethylphosphoroxychlorid, $C_2H_5PCl_2O$, aber schwer frei von dem in dem Tetrachlorid enthaltenen, gechlorten Aethan. Es ist flüssig, siedet gegen 175° und wird lebhaft von Wasser zersetzt. Diese Verbindung ist isomer mit dem von Menschutkin erhaltenen Oxäthylphosphorchlorür, $PCl_2OC_2H_5$, das bei 117° siedet.

Ebenso wie das Aethylphosphorchlorür lässt sich auch das Isopropylphosphorchlorür, $C_3H_7PCl_2$, aus Quecksilberisopropyl und Phosphorchlorür erhalten. Es ist flüssig, siedet gegen 135° und hat einen nicht sehr unangenehmen, etwas intensiveren Geruch als die Aethylverbindung.

Neben dem Aethyl- und Isopropylphosphorchlorür bildet sich bei der angegebenen Einwirkung noch ein höher siedender (in Wasser unter Erwärmung völlig löslicher) Körper, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die Quecksilberalkyle verhalten sich, wie aus vorstehendem hervorgeht, ganz anders als die Zinkalkyle gegen anorganische Chloride; während durch diese stets alle Chloratome eines anorganischen Chlorides durch Alkylreste ersetzt werden, hat man in den Quecksilberalkylen ein Mittel, diese Substitution stufenweise auszuführen.

Die Alkylphosphorchlorüre werden die Darstellung einer Reihe noch nicht bekannter Verbindungen ermöglichen, so die Darstellung der phosphinigen Säuren, die der gemischten Phosphine und der Phosphoverbindungen ($C_2H_5P = PC_2H_5$). Auch die von A. W. Hofmann dargestellten primären Phosphine und die Phosphinsäuren werden sich nach den von mir in der aromatischen Reihe ausgebildeten Methoden erhalten lassen.

Da, wie Panek und ich früher mitgeteilt haben, durch die Chloraluminium-Reaktion auch die Toly- und Xylylreste in das Phosphorchlorür eingeführt werden können, so ist jetzt die Darstellung aller organischen Phosphorverbindungen dieser Art ermöglicht.

Zum Schluss sage ich Hrn. Cl. Panek für seine werthvolle Hülfe bei Ausführung vorliegender Untersuchung meinen besten Dank.

Aachen, November 1880.

515. W. La Coste: Ueber Arsinobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 26. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ über Tolyarsenverbindungen wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass sich die Tolyarsinsäure durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure unter Oxydation der Methylgruppe in eine Arsinobenzoësäure würden überführen lassen; beim Verfolgen dieser Reaktion stellte sich jedoch heraus, dass mässig verdünnte Salpetersäure selbst bei lange fortgesetztem Kochen am Rückflussekühler fast gar nicht, concentrirte dagegen nitrirend auf die Säure einwirkt. Auch durch Chromsäure versuchte ich die Oxydation der in Eisessig gelösten Säure zu bewerkstelligen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg; es tritt zwar beim Zusammenbringen beider unter schwacher Erwärmung freiwillig eine Reaktion ein, doch wird dabei die Tolyarsinsäure unter Abspaltung des Arsensäurerestes vollständig oxydirt, denn aus der resultirenden Lösung vermochte ich keine Spur einer Arsinobenzoësäure zu isoliren. Leicht führt dagegen

¹⁾ Ann. Chem. 201, 257.