

fernung etwa ausgeschiedenen, nitrobenzoësauren Alkalis, abgewaschen wurden; ihre Menge betrug circa 7 pCt. des Oels. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt verwandeln sich die braunen Krystalle in lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74° , stellen also *o*-Nitrobenzylalkohol dar ¹⁾.

Soll dieser Alkohol in analoger Weise, wie es zuvor bei der Metaverbindung angegeben, in das Chlorid verwandelt werden, so muss man beim Eintragen der kleinen Portionen Phosphorpentachlorid das Gefäss in kaltes Wasser einstellen, weil bei gewisser Temperatur unter Feuererscheinung Verkohlung eintritt; das Reaktionsgemisch, eine dunkle Flüssigkeit, lässt man am besten in flacher Schale an der Luft stehen, bis das Phosphoroxychlorid verdampft ist; es hinterbleibt dann eine Krystallmasse, welche aus warmem Petroleumäther in kalkspathähnlichen, schwachgelben, derben Krystallen vom Schmelzpunkt $48-49^{\circ}$ anschießt. Der Chlorgehalt der Verbindung ergab sich zu

	Gefunden	Berechnet
Cl	20.67	20.70 pCt.,

es liegt also *o*-Nitrobenzylchlorid vor.

Die Ueberführung desselben in die entsprechende Säure geschah in analoger Weise, wie bei der *m*-Verbindung angegeben; die Ausbeute war gering, doch reichte sie zur Bestimmung des Schmelzpunkts der *o*-Säure aus. Derselbe lag bei $139.5-140^{\circ}$. (Bedson (?)) giebt 137 bis 138° an.) Die Säure bildete lange, farblose Nadeln.

Ueber die weitere Untersuchung der vorgenannten Substanzen und ihrer Derivate hoffen wir bald weiter berichten zu können.

388. Hans Schulze: Die »niederen Sulfide« des Phosphors.

(Eingegangen am 13. August.)

Isambert hat in neuester Zeit wiederholt Beobachtungen über die »Subsulfüre« des Phosphors veröffentlicht ²⁾ und mit Entschiedenheit die Ansicht vertreten, dass jene Körper nur Lösungen und von der Liste der Schwefelverbindungen des Phosphors zu streichen seien. Nichts deutet darauf hin, dass genannter Forscher von einer vor circa drei Jahren erschienenen Abhandlung ³⁾ über denselben Gegenstand

¹⁾ Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 2, 47; Friedländer und Henriques, loc. cit.

²⁾ Compt. rend. 96, p. 1499, 1628 u. 1771.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. (N. F.) 22, S. 113.

Kenntniss gehabt habe, einer Abhandlung, deren Ergebniss sich mit Isambert's Schlussfolgerung vollständig deckt. Er beobachtete gleich mir, dass die Bildung der »Subsulfüre« aus den Elementen sich ohne Wärmeentwicklung vollzieht, nicht minder, dass ein indifferenten Gasstrom auch bei niederen Temperaturen den gelblichen Flüssigkeiten Phosphor entführt. Ich hatte versucht, durch anhaltendes Erhitzen derselben im Kohlensäurestrom eine vollständige Austreibung des Phosphors zu erreichen, doch scheiterte der Versuch regelmässig an der früher oder später eintretenden Explosion, dem Merkmal der nunmehr erst eintretenden chemischen Vereinigung der bis dahin nur gemischten Elemente. Isambert führte ähnliche Versuche mit besserem Erfolge durch; es glückte ihm durch tagelang fortgesetztes Erhitzen im Vacuum auf 100° allen Phosphor vom zurückbleibenden Schwefel abzudestilliren. Die nunmehr also von zwei Seiten erkannte Möglichkeit, den Phosphor schon bei weit unter seinem Siedepunkte liegenden Temperaturen aus den »Subsulfüren« zu verflüchtigen, ist unvereinbar mit der Annahme einer chemischen Bindung. Dieses Argument allein würde genügen, um die beim Contact von Phosphor und Schwefel entstehenden Flüssigkeiten als Mischungen zu kennzeichnen.

Ich habe indess für diese Auffassung noch weitere nicht minder schlagende Gründe beigebracht. Zunächst habe ich gezeigt, dass die gemäss den Formeln P_4S und P_2S bereiteten flüssigen »Subsulfüre« bei allmählicher Abkühlung nie einheitlich erstarren; das erstere scheidet vielmehr Phosphor, das letztere Schwefel in Krystallen ab. Gegen die noch offene Annahme aber, dass eine zwischen beiden stehende Schwefelphosphorverbindung als chemisches Individuum existire, spricht die Thatsache, dass aus Phosphor und Schwefel auch bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten entstehen, die bei geringer Abkühlung Phosphor abscheiden. Ferner habe ich nachgewiesen, dass durch geeignete abwechselnde Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Chloroform die »Subsulfüre« in ihre Componenten zerlegt werden können, und endlich auch erkannt, dass es — entgegen älteren Angaben — unmöglich ist, jene Flüssigkeiten als solche zu destilliren.

Die nochmalige Zusammenstellung aller gegen die chemische Individualität der »Subsulfüre« sprechenden Thatsachen schien mir geboten, weil neuerdings Lemoine ¹⁾ in einer Kontroverse mit Isambert sich für dieselbe erklärt hat. Er gedenkt seine Gründe für solche Auffassung demnächst in der Encyclopédie chimique, dirigée par M. Fremy eingehend zu entwickeln. Man darf dem Erscheinen dieser Publikation mit um so grösserem Interesse entgegen sehen, als sie auch

¹⁾ Compt. rend. 96, p. 1630.

die nähere Begründung der von Lemoine vertretenen Ansicht bringen soll, dass die Sulfide P_4S_3 , P_2S_3 und P_2S_5 den Phosphor in der rothen Modifikation enthalten.

Lemoine beansprucht die Priorität für Isambert's Beobachtung, dass das Sulfid P_4S_3 nicht bloß aus rothem, sondern auch aus gelbem Phosphor und Schwefel, insbesondere beim Erhitzen der »Subsulfüre« sich zu bilden vermöge. Ohne Kenntniss von Lemoine's älterer Publikation habe ich seiner Zeit dieselbe Thatsache beobachtet. Die Théses de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris 1865, auf welche Lemoine zur Stützung seines Anspruches verweist, sind allerdings so wenig zugänglich (selbst Isambert vermochte nicht sie nachträglich sich zu verschaffen), dass ich die Bemerkung nicht unterdrücken kann, es sei zur Wahrung eines Prioritätsanspruches doch wohl erforderlich, die Beobachtungen an solcher Stelle zu publiciren, dass das Uebersehen, nicht aber die Auffindung unmöglich ist.

Lemoine hat übrigens auch in seiner neuesten Veröffentlichung den grossen Unterschied zwischen den bei niederen Temperaturen aus den Elementen hervorgegangenen und den »explodirten« Flüssigkeiten gänzlich übersehen. Erstere sind Gemische von Phosphor und Schwefel; den Vorgang ihrer Entstehung bezeichnete ich als analog der »Verflüssigung in Wasser löslicher fester Salze in Berührung mit Eis«. Letztere sind Gemische des Sulfides P_4S_3 mit dem nach vollzogener chemischer Vereinigung der Elemente übriggebliebenen Phosphor. Isambert hat den Unterschied beider durch Destillation im Vacuum überzeugend und prägnanter nachgewiesen als mir es möglich war; er zeigte dass beide hierbei Phosphor verlieren, dass aber jene freien Schwefel, diese das Sulfid P_4S_3 zurücklassen.

Dagegen hält Lemoine die »Subsulfüre« für Verbindungen des weissen Phosphors im Gegensatz zu den schwefelreicheren Sulfiden, in denen er die Existenz der rothen Modifikation des Phosphors annimmt. Diese Verbindungen des weissen Phosphors gehen beim Erhitzen über 100^0 in ein flüssiges Gemisch von Phosphor mit dem (rothen Phosphor enthaltenden) Sulfid P_4S_3 über. Lasse man nunmehr die Temperatur wieder unter 100^0 herabsinken, so entstehe durch die umgekehrte Reaktion wieder die ursprüngliche Flüssigkeit. Um darum jenes Sulfid zu erhalten, müsse man den freigewordenen Phosphor durch anhaltendes Erhitzen des Gemisches auf 200^0 in die rothe Modifikation überführen, die nun nicht mehr im Stande ist, beim Sinken der Temperatur auf das Sulfid einzuwirken.

Diese der experimentellen Begründung gänzlich entbehrende Auffassung ist durch Isambert's, sowie durch meine eigenen älteren Versuche genügend widerlegt.

Die in den deutschen Journalen erschienenen Referate genügen nicht, um ein klares Bild von der neuerlichen Kontroverse über die Natur der »Subsulfüre« des Phosphors zu gewähren. Ich hielt es darum für gerechtfertigt, die wichtigsten Momente derselben an dieser Stelle kurz darzulegen, nicht minder auch dafür zu sorgen, dass mein Antheil an der Aufklärung der streitigen Verhältnisse nicht in Vergessenheit gerathe.

389. Franz Schütt: Ueber Reduktion von Monobrom-*o*-nitrophenol.

(Eingegangen am 8. August.)

Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Mittheilung von F. Pfaff¹⁾, dass Monobrom-*m*-nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu *m*-Amidophenol reducirt werde. Da F. Pfaff ferner anführt, dass die relative Stellung der substituierenden Atomgruppen auf dies Verhalten nicht von Einfluss sein könne, so müsste auch das Monobrom-*o*-nitrophenol bei der Reduktion entbromt werden, während nach den Untersuchungen von Staedel über Bromnitro- und Bromamido-Anisole und -Phenetole²⁾ zu erwarten war, dass analog den Aethern auch die Phenole selbst zu bromhaltigen Amidokörpern reducirt werden. Es war demnach interessant, das Verhalten des Brom-*o*-nitrophenols beim Reduciren näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde reines *p*-Brom-*o*-nitrophenol in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinnfolie und concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich theilweise unter freiwilliger Erwärmung auf. Gegen Ende der Reaktion wurde die Masse, um völlige Auflösung herbeizuführen, gelinde erwärmt. Aus der Lösung wurde, nachdem durch Eindampfen ein Theil der Salzsäure entfernt war, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde nun stark eingedampft, dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle aus derselben aus. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Waschen mit Eiswasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich erhielt auf diese Weise schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen sich in erheblicher Menge lösen. Beim Erkalten der heiss gesättigten Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich feine Blättchen aus.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 613.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.