

418. A. Michaelis und W. La Coste: Ueber Phenoxyldiphenylphosphin und einige seiner Derivate.

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

(Eingegangen am 3. August.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ ist unter den Derivaten des Triphenylphosphins auch dessen Oxyd $(C_6H_5)_3PO$ beschrieben worden; mit dieser Verbindung isomer ist ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, der uns aus theoretischen Gründen, die in der nachfolgenden Mittheilung eingehend erörtert werden sollen, ein besonderes Interesse zu verdienen schien. Diese Verbindung, welche wir als Phenoxyldiphenylphosphin bezeichnen wollen, lässt sich leicht durch Einwirkung von Phenol auf Diphenylphosphorchlorür erhalten. Das zur Darstellung derselben erforderliche Diphenylphosphorchlorür wurde nach dem von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Link ²⁾ beschriebenen Verfahren durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit reinem Phosphorylchlorid im Ueberschuss und Ausziehen des Reactionproductes mit trockenem Benzol gewonnen; dabei hat es sich als zweckmässig erwiesen, den nach dem Abdestilliren des Benzols und der Hauptmenge des unveränderten Phosphorylchlorids hinterbleibenden höher siedenden Rückstand unter stark vermindertem Druck in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Man erhält dann das Diphenylphosphorchlorür als vollkommen farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 57 mm zwischen 210 und 215° siedet; reines Phosphorylchlorid siedet unter den gleichen Bedingungen bei 140—142°. Destillirt man das Rohproduct unter gewöhnlichem Druck, so ist das Diphenylphosphorchlorür meist gelblich gefärbt und enthält leicht etwas freien Phosphor, der sich wahrscheinlich in Folge einer beim Erhitzen eintretenden Zersetzung harzartiger, phosphorhaltiger Verunreinigungen bildet.

Zur Darstellung des Phenoxyldiphenylphosphins wurde Diphenylphosphorchlorür, welches bei der oben angegebenen Temperatur siedete, in einem mit Kühlrohr verbundenen Destillirkölbchen mit reinem Phenol in geringem Ueberschuss erwärmt; da sich Diphenylphosphorchlorür und ebenso die daraus hervorgehende Phenolverbindung an der Luft leicht oxydirt, ist es nothwendig, während der Einwirkung durch den mit Quecksilber abgeschlossenen Apparat fortwährend einen langsamen Strom vollkommen trockenen Wasserstoffgases hindurchzu-

¹⁾ Diese Berichte XV, 802; Ann. Chem. 229, 295.

²⁾ Ann. Chem. 207, 208.

der Analyse beweisen, das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, ölarartige Product nach einigem Stehen in gut verschlossenem Gefäss nur mehrmals in einer Kältemischung stark abzukühlen und von den die Wand des Gefässes als compacte Masse auskleidenden Krystallen abzugliessen.

Die Analyse führte zu nachstehenden Werthen:

I. 0.3438 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1686 g Wasser und 0.9734 g Kohlensäure, entsprechend 0.018775 g Wasserstoff und 0.26547 g Kohlenstoff.

II. 0.2346 g Substanz, von einer zweiten Darstellung herrührend, lieferten 0.1106 g Wasser und 0.665 g Kohlensäure, entsprechend 0.01292 g Wasserstoff und 0.18136 g Kohlenstoff.

Bei einer mit der gleichen Substanz ausgeführten Phosphorbestimmung¹⁾ wurden aus 0.1718 g Substanz 0.0684 g $Mg_2P_2O_7$ erhalten, entsprechend 0.1912 g Phosphor.

	Ber. für $C_6H_5OP(C_6H_5)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	77.67	77.21	77.30 pCt.
H	5.40	5.46	5.50 „
P	11.16	—	11.13 „

Das reine Phenoxyldiphenylphosphin ist ein farbloses, dickes, in Alkohol und Aether lösliches Oel, dessen specifisches Gewicht bei 24° C. 1.140 beträgt, bezogen auf Wasser von 4° C. Da der Körper unter gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung siedet, im luftverdünnten Raum dagegen, wie schon oben bemerkt wurde, ohne eine Veränderung zu erleiden flüchtig ist, so musste auch die Bestimmung der Dampfdichte unter vermindertem Druck ausgeführt werden. Zu dem Zweck hat sich ein, dem V. Meyer'schen nachgebildetes Verfahren, welches weiter unten in einer besonderen Mittheilung näher beschrieben werden soll, als recht brauchbar erwiesen.

Die bei zwei im Schwefeldampf ausgeführten Bestimmungen erhaltenen Zahlen sind folgende:

1. 0.1066 g Substanz verdrängten 9.3 ccm Stickstoff gemessen über Wasser bei 24° und unter 750 mm Barometerstand.

2. 0.1263 g Substanz verdrängten 11.1 ccm Stickstoff gemessen bei 24.2° C. und 752.5 mm Barometerstand.

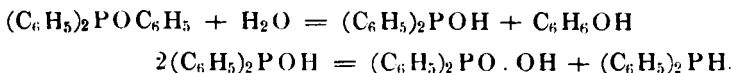
¹⁾ Die Phosphorbestimmung wurde durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf höhere Temperatur ausgeführt. Diese Methode, welche namentlich auch bei Schwefel- und Arsenbestimmungen sehr scharfe Zahlen giebt, scheint einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein; die in dieser Richtung von dem Einen von uns (La Coste) angestellten Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluss gelangt.

Ber. für $C_6H_5OP(C_6H_5)_2$		Gefunden	
		I.	II.
Dichte	9.68	10.07	9.97 pCt.

Beim Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz wird das Phenoxyldiphenylphosphin zähflüssig ohne jedoch zu erstarren. An der Luft erleidet es schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine Veränderung, welche einerseits auf die Einwirkung des Sauerstoffs, andererseits auf die der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen ist.

Leitet man durch die Verbindung unter Erwärmen einige Zeit Sauerstoff, so erhält man eine zähflüssige Masse, aus der sich bei längerem Stehen oder rascher beim Verdünnen mit Aether farblose Krystalle ausscheiden, welche mit dem weiter oben schon erwähnten Diphenylphosphinsäurephenoläther identisch sind; die gleichen Krystalle erhält man auch, wenn man die Verbindung in dünner Schicht ausbreitet mehrere Wochen dem Einfluss trockener Luft aussetzt. Aehnlich wie mit Sauerstoff vereinigt sich der Körper auch mit Schwefel und Selen, sowie mit Brom und verhält sich somit diesen Elementen gegenüber vollständig wie das Triphenylphosphin.

Kocht man Phenoxyldiphenylphosphin anhaltend mit Wasser, so wird Phenol gebildet und die in erster Phase entstehende diphenylphosphinige Säure zerfällt sofort in der früher von Gleichmann und dem Einen von uns angegebenen Weise in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Die an ihrem Schmelzpunkt, sowie an der charakteristischen Form ihrer Krystalle leicht erkennbare Säure liess sich aus dem bei der Destillation des Reactionsproductes hinterbleibenden Rückstand leicht abscheiden; das in reichlicher Menge entstandene Phenol wurde aus dem Destillat durch Bromwasser als Tribromphenol gefällt, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und durch Sublimation gereinigt den Schmelzpunkt $94-95^{\circ}$ zeigte. Die Zersetzung wird durch die Gleichungen ausgedrückt:



In gleicher Weise, wie durch Wasser, nur bedeutend rascher wird das Phenoxyldiphenylphosphin durch Natronlauge gespalten; nimmt man das Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre vor, so macht sich der charakteristische Geruch nach Diphenylphosphin deutlich bemerkbar; unterlässt man das Zuleiten von Wasserstoff, so oxydirt sich dieser Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Diphenylphosphinsäure. Unterwirft man die alkalische Lösung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Destillation, so enthält das Destillat wieder reichliche Mengen von Phenol, während sich im Rückstande Diphenylphosphinsäure vorfindet.

Das Phenoxyldiphenylphosphin vereinigt sich, was besonders bemerkenswerth ist und seine Aehnlichkeit mit Triphenylphosphin sehr deutlich hervortreten lässt, wie dieses mit Benzylchlorid sowie mit Jodmethyl beim Erwärmen zu krystallisirbaren, ziemlich beständigen Verbindungen, die durch Wasser namentlich leicht in der Hitze unter Abspaltung von Phenol und Bildung von entsprechend zusammengesetzten Phosphinoxyden zersetzt werden.

Um diese Aehnlichkeit mit Triphenylphosphin hervorzuheben, haben wir den Namen Phenoxyldiphenylphosphin¹⁾ gewählt. Man könnte die Verbindung auch als Diphenylphosphinigsäurephenoläther bezeichnen, da sie in der That der Aether der hypothetischen Verbindung $(C_6H_5)_2P.OH$ ist und sich auch bei der Zersetzung durch Wasser als solcher verhält.

Diphenylphosphinsäurephenoläther, (Phenoxyldiphenylphosphinoxyd) $(C_6H_5O)_2 \rightarrow PO$.

Der Phenoläther der Diphenylphosphinsäure wird, wie oben schon angeführt wurde, als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenoxyldiphenylphosphins, sowie bei der directen Oxydation des letzteren durch Sauerstoff erhalten, und lässt sich auch aus dem Bromadditionsproduct des Phenoxyldiphenylphosphins durch Behandeln mit Wasser leicht gewinnen.

Versetzt man eine Lösung von Phenoxyldiphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff nach und nach mit kleinen Mengen einer verdünnten Lösung von Brom, so wird dieses unter Erwärmung aufgenommen; die Farbe der Bromlösung verschwindet sofort, während sich gleichzeitig eine gelblich weisse Trübung bemerkbar macht und bei weiterem Zusatz von Brom ein honiggelbes Harz ausscheidet, das an feuchter Luft stark raucht. In analysirbarer Form konnte dieses Additionsproduct, das seiner Entstehung und seinem Verhalten zufolge als Phenoxyldiphenylphosphindibromid $(C_6H_5O)_2 \rightarrow PBr_2$ anzusprechen ist, nicht erhalten werden. Um den Körper in den Phenoläther der Diphenylphosphinsäure überzuführen trennt man, sobald kein Brom mehr aufgenommen wird, die Tetrachlorkohlenstofflösung von dem entstandenen Harz und übergiesst dieses mit Wasser. Unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff erhält man zunächst ein dickes Oel, das jedoch nach kurzem Kochen mit einer verdünnten,

¹⁾ Der Ausdruck Phenoxy entsprechend Aethoxy, Methoxy schien uns passender als Oxyphenyl zu sein, da man auch eine Verbindung $(C_6H_5)_2PC_6H_4OH$ als Oxyphenyldiphenylphosphin bezeichnen könnte.

mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Sodalösung zu einer festen röthlich gelb gefärbten Masse erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in kleinen farblosen Nadeln, welche genau wie der auf anderen Wegen erhaltene Körper bei 135—136° schmelzen.

Um nachzuweisen, dass wirklich der Diphenylphosphinsäurephenoläther vorlag wurde die Verbindung auch noch aus dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylphosphinsäure entstehenden Chlorid dargestellt. Erwärmt man nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids, welches sich bei der Wechselwirkung von Diphenylphosphinsäure und Phosphorpentachlorid neben Diphenylphosphoroxychlorid $(C_6H_5)_2P \left(\begin{smallmatrix} O \\ \vdots \\ Cl \end{smallmatrix} \right)$ bildet, den hochsiedenden Rückstand mit Phenol bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man bei der Destillation nach Entfernung des überschüssigen Phenols ein über 360° siedendes Oel, welches beim Stehen in der Kälte erstarrt; aus Alkohol umkrystallisirt zeigt es vollkommen dieselben Eigenschaften, wie die in anderer Weise dargestellten als Phenoläther der Diphenylphosphinsäure bezeichnete Verbindung. Der Diphenylphosphinsäurephenoläther krystallisirt aus alkoholischen Lösungen je nach der Concentration in kleinen farblosen Nadeln oder in kurzen ziemlich derben Prismen. Bei sehr langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung erhält man zuweilen grosse gut ausgebildete, durchsichtige Tafeln. Die Verbindung ist in Wasser so gut wie unlöslich; in heissem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, von kaltem wird sie in bedeutend geringerer Menge aufgenommen, in Aether ist sie schwer löslich. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und auch im luftverdünnten Raum scheint der Aether nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig zu sein, bei der Bestimmung der Dampfdichte wurde daher eine etwas zu grosse Zahl (11.16 statt 10.16) erhalten und im Erhitzungsgefäss fand sich eine geringe Menge eines braunen Harzes.

Bei der Analyse wurden aus 0.3048 g Substanz 0.1444 g Wasser und 0.8190 g Kohlensäure erhalten, entsprechend 0.01608 g Wasserstoff und 0.22336 g Kohlenstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	73.45	73.28 pCt.
H	5.11	5.28 »

Phenoxyldiphenylphosphinsulfid $(C_6H_5)_2P \left(\begin{smallmatrix} O \\ \vdots \\ S \end{smallmatrix} \right) \rightarrow PS$.

Noch leichter wie mit Sauerstoff vereinigt sich das Phenoxyldiphenylphosphin mit Schwefel; giesst man eine Lösung beider Körper in Schwefelkohlenstoff zusammen, so macht sich eine schwache Erwärmung bemerkbar und beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Sulfid als farblose krystallinische Masse, die sich schwer

in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff löst. Aus siedendem Alkohol krystallisirt die Verbindung in kurzen feinen Nadeln, aus Aether in kleinen durchsichtigen Prismen, die bei 124° schmelzen. Enthält die Verbindung etwas freien Schwefel beigemengt, was selbst bei Anwendung berechneter Mengen der Componenten leicht vorkommt, so setzt man beim Umkrystallisiren einige Tropfen Phenoxyldiphenylphosphin zu.

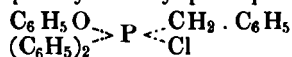
Bei einer durch Erhitzen mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr ausgeführten Schwefelbestimmung wurden aus 0.3986 g Substanz 0.3070 g BaSO₄ erhalten, entsprechend 0.04219 g Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	10.34	10.59 pCt.

Phenoxyldiphenylphosphinselenid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}$.

Aehnlich wie mit Schwefel, nur bedeutend schwieriger vereinigt sich das Phenoxyldiphenylphosphin auch mit Selen; um das Selenid zu erhalten erhitzt man berechnete Mengen beider Componenten bis das Selen gelöst ist, nimmt das Reactionsproduct mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung freien Selens mit Cyankaliumlösung. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende dicke harzartige Rückstand, welcher beim Behandeln mit kaltem Alkohol allmählich krystallinisch erstarrt, wird durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von einer anhängenden harzartigen Verunreinigung möglichst befreit und dann aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung auf diese Weise in feinen, fast farblosen Nadelchen, oder gelblich gefärbten körnigen Krystallen, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem bedeutend leichter löslich sind und bei 114—115° schmelzen. Es ist bemerkenswerth, dass bei den Verbindungen des Phenoxyldiphenylphosphins mit Sauerstoff, Schwefel, Selen der Schmelzpunkt regelmässig fällt, während er bei den entsprechenden Verbindungen des Triphenylphosphins steigt.

Phenoxyldiphenylbenzylphosphoniumchlorid,



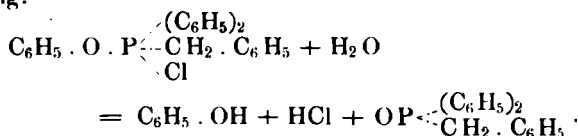
Wie schon weiter oben angegeben wurde, vereinigt sich das Phenoxyldiphenylphosphin gerade wie Triphenylphosphin leicht mit Benzylchlorid und mit Jodmethyl; um die Benzylverbindung darzustellen, erhitzt man den Körper kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Benzylchlorid und reinigt das beim Erkalten sich ausscheidende gelblich gefärbte krystallinische Pulver durch Waschen mit wasser-

freiem Aether. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmilzt die Verbindung unter theilweiser Zersetzung zwischen 232 bis 236°; sie beginnt jedoch schon gegen 194° zu erweichen.

0.2208 g Substanz lieferten 0.0778 g Chlorsilber, entsprechend 0.019239 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8.765	8.713 pCt.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Benzylverbindung in Phenol, Salzsäure und Diphenylbenzylphosphinoxyd, entsprechend der Gleichung:

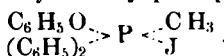


Das Diphenylbenzylphosphinoxyd krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193°.

Bei der Verbrennung gaben 0.2052 g Substanz 0.1108 g Wasser und 0.5872 g Kohlensäure, entsprechend 0.012338 g Wasserstoff und 0.160144 g Kohlenstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	78.06	78.04 pCt.
H	5.835	6.013 "

Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid,



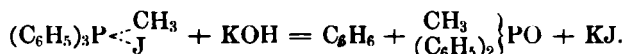
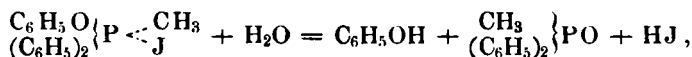
Diese ziemlich leicht veränderliche Verbindung lässt sich am besten durch längeres Erwärmen von Phenoxyldiphenylphosphin mit überschüssigem reinem Jodmethyl am Rückflusskühler in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten; beim Erkalten scheidet sie sich zunächst als Harz ab, das beim Behandeln mit wasserfreiem Aether allmählich zu einer gelblich gefärbten, körnig krystallinischen Masse erstarrt. Ueber Schwefelsäure getrocknet schmilzt die Verbindung unter theilweiser Zersetzung zwischen 134 und 136°; ein Erweichen macht sich schon gegen 131° bemerkbar.

Eine Jodbestimmung ergab die Reinheit des Körpers: 0.3266 g Substanz lieferten 0.1832 g AgJ, entsprechend 0.09898 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	30.20	30.31 pCt.

Das Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid riecht an feuchter Luft schwach nach Phenol und zerfliesst allmählich unter Zersetzung;

beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen färbt es sich unter Abscheidung von Jod rasch braun. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in ganz ähnlicher Weise wie die Benzylverbindung; es entstehen Phenol, Jodwasserstoff und Diphenylmethylphosphinoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{PO}$. Dieser Körper ist schon früher von v. Soden¹⁾ und dem Einen von uns in ganz ähnlicher Weise aus dem Triphenylmethylphosphoniumjodid durch Einwirkung von Alkalien oder Silberoxyd erhalten worden; während sich bei dem Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid Phenol abspaltet, so bildete sich dort Benzol:



Durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, schmolzen die nach beiden Reactionen erhaltenen Körper bei 111 bis 112° und erwiesen sich auch in ihren anderen Eigenschaften als völlig identisch.

Unter gewissen Bedingungen, die wir jedoch noch nicht völlig aufgeklärt haben, wird bei der Einwirkung von Jodmethyl die Phenoxygruppe durch Methyl ersetzt, indem das schon früher von Link und dem Einen von uns dargestellte Diphenyldimethylphosphoniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{PJ}$ entsteht. Wir erhielten diese Verbindung einmal beim Erhitzen von Phenoxyldiphenylphosphin und Jodmethyl in ätherischer Lösung unter Druck, wobei zugleich freies Jod ausgeschieden wurde. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt wie die oben genannte Verbindung (245°) und lieferten 36.68 pCt. Jod, während die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{PJ}$ 37 pCt. verlangt.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch anführen, dass auch das Diphenylphosphorchlorür die Fähigkeit besitzt sich mit Benzylchlorid und Jodmethyl zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen. Das durch Erhitzen mit Benzylchlorid erhaltene Product bildet ein bräunlich gefärbtes krystallinisches Pulver, welches, wie aus seinem Verhalten hervorgeht, als Diphenylbenzylphosphindichlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \rightarrow \text{PCl}_2$ aufzufassen ist. Der Luft ausgesetzt, zieht die Verbindung Wasser an und verwandelt sich in eine zähe harzartige Masse; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Salzsäure und das oben schon beschriebene Diphenylbenzylphosphinoxyd vom Schmelzpunkt 192—193°.

¹⁾ Ann. Chem. 229, 316.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass Phenoxydiphenylphosphin und Triphenylphosphin durchaus analoge Körper sind und sich in ihrem chemischen Verhalten zum Verwechseln gleichen, während sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Folgende Zusammenstellung wird dies noch deutlicher hervortreten lassen:

Derivate des			
Phenoxydiphenylphosphins		Triphenylphosphins	
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{P}$	flüssig	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	Monokl. Krystalle Schmp. 79°
	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{PO}$	136	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	253.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{PS}$	124	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$	157.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{PSe}$	114	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe}$	183.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{matrix}$	134—136	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{matrix}$	182.5
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$	232—236	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$	287.5

419. A. Michaelis und W. La Coste: Ueber die Valenz des Phosphors.

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Die Frage nach der Constitution des Phosphorpentachlorids, welches zwar nach der heute gebräuchlichen Auffassungsweise als Atomverbindung, PCl_5 , betrachtet wird, das aber wegen seines bei höherer Temperatur eintretenden Zerfalls in Phosphorchlorür und Chlor auch als Molekülverbindung $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ aufgefasst worden ist, hat trotz ihrer Wichtigkeit bei Ableitung des chemischen Werthes des Phosphors und überhaupt der Elemente der Stickstoffgruppe eine endgültige Entscheidung auf experimentellem Wege noch nicht gefunden.

Würtz hat zwar nachgewiesen, dass sich Phosphorpentachlorid in einer Atmosphäre von Phosphorchlorür unzersetzt verdampfen lässt und annähernd die richtige Dampfdichte zeigt; da jedoch die Existenz von Molekülverbindungen im Gaszustand theoretisch nicht ausge-