

m-Methyl- α -Stilbazolin wird durch Reduction des entsprechenden Stilbazols mit Natrium und siedendem Alkohol hergestellt. Es bildet ein helles Oel, das unter 35 mm Druck bei 195—197° überdestillirt.

0.194 g Sbst.: 0.5856 g CO₂, 0.1778 g H₂O.

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.65, H 10.68.

Gef. » 82.32, » 10.25.

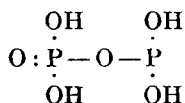
Krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden.

462. Arthur Rosenheim, Wilhelm Stadler und Felix Jacobsohn: Ueber die Molekulargröße der Unterphosphorsäure.

(Eingegangen am 3. August 1906.)

Die Unterphosphorsäure, für deren Existenz schon im Jahre 1796 Pelletier Anzeichen entdeckte, hat zuerst im Jahre 1877 Th. Salzer¹⁾ über das Natriumsalz rein dargestellt.

Salzer kam auf Grund der Untersuchung der Salze und der Zersetzungsproducte der Säure dazu, sie als ein Condensationsproduct von phosphoriger Säure und Phosphorsäure aufzufassen, sodass das Molekül nach der folgenden Structurformel 3- und 5-werthigen Phosphor enthielt:



Diese Formel wurde bei fast allen späteren Untersuchungen der Hypophosphate als gegeben angenommen²⁾; jedoch können die Gründe, die zu ihr führten, heute nicht mehr als stichhaltig angesehen werden. Aus der Existenz saurer Salze kann man nicht, wie es Salzer that, einen bindenden Rückschluss auf die Basicität einer Säure machen; ebensowenig ist die Spaltbarkeit der Säure bei höherer Temperatur in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure Ausschlag gebend. Auch das Bestreben, die Structurformel aller Phosphorverbindungen auf 3- oder 5-werthigen Phosphor zurückzuführen, kann heute nicht

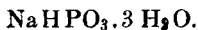
¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 322; 194, 28; 211, 1; 232, 114.

²⁾ Zusammenstellung der Literatur s. C. Bansa, Zeitschr. für anorgan. Chem. 6, 128.

mehr bestehen, nachdem man sowohl die Existenz von Stickstoffdioxyd mit 4-werthigem Stickstoff, wie der Doppelverbindungen von 4-werthigem Antimon¹⁾ mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Wäre demnach die Unterphosphorsäure als Verbindung des 4-werthigen Phosphors aufzufassen, so würde sie mit der Structurformel $OP(OH)_2$ das natürliche Zwischenglied zwischen phosphoriger Säure und Phosphorsäure darstellen, eine Stellung, die allen ihren Reactionen vollkommen entspricht. Schon A. Sängner²⁾ hat diese Möglichkeit erwogen und versucht zum Beweise derselben, Ester der Unterphosphorsäure darzustellen, um ihre Dampfdichte zu bestimmen, doch scheiterte dieser Versuch an der Zersetzlichkeit der Ester.

Zur Darstellung des sauren, unterphosphorsauren Natriums wurde die von Salzer gegebene und von Bansa später vereinfachte Vorschrift etwas modificirt. 6—7 cm lange Stangen von gelbem Phosphor wurden mit Hülfe einer Stricknadel in Wasser von 41—42° der Länge nach durchbohrt und mittels dieser Durchbohrung durch einen Bindfaden an einem dicken Pappeckel befestigt, der ein weites, 2 L fassendes Becherglas bedeckte. 15—20 derartig befestigte Stangen wurden so weit in eine 25-procentige, in dem Becherglas befindliche Natriumacetatlösung hineingetaucht, dass sie höchstens $\frac{1}{2}$ cm über den Flüssigkeitsspiegel hervorragten. Darauf wurde der Pappeckel durch Wattebausche an den Rändern so gedichtet, dass nur eine sehr geringe Luftmenge in das Becherglas eintreten konnte, und das Ganze an einen Ort gestellt, an dem höchstens eine Temperatur von 6—8° herrschte. Waren die über dem Flüssigkeitsspiegel hervorragenden Enden der Phosphorstangen fortoxydirt, so wurden die Stangen mit Hülfe der Bindfäden wieder gehoben. Es krystallisirten alsbald im Laufe von 6—8 Tagen grosse Mengen des sauren, unterphosphorsauren Natriums aus, und aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen weitere Portionen erhalten. Das Rohproduct wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwach essigsauerm Wasser gereinigt und stimmte dann auf die Formel:



Ber. Na 14.65,	HPO_3 50.95.
Gef. » 15.12, 15.20, 14.74,	» 50.90, 50.83.

¹⁾ Wells und Metzger, Amer. chem. Journ. 26, 286. — Weinland und Feige, diese Berichte 36, 248 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 232, 1.

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt gegen Phenophtalein schwach sauer, gegen Methylorange fast neutral. Im ersteren Falle bedarf die Lösung eines Moleküles annähernd eines halben Aequivalentes Natrium bis zur Neutralisation. Diese Thatsache stimmt mit der Beobachtung von Salzer überein, dass aus wässrigen Lösungen des zweibasischen Natriumsalzes $\text{Na}_2\text{PO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sich Krystalle von $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ abscheiden.

Bestätigt wird dieses Verhalten durch die folgenden, bei der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit erhaltenen Werthe. Dieselben sind bei 25° gemessen und auf reciproke Ohm berechnet. Die ersten zwei Columnen enthalten die beim sauren Salze $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefundenen Werthe, die dritte und vierte Columnne wurden mit einer Lösung des Salzes erhalten, der ein Aequivalent Natriumhydrat zugesetzt war.

v	NaHPO_3		$\text{NaHPO}_3 + \text{NaOH}$	
	κ	μ	κ	μ
16	$0.493 \cdot 10^{-2}$	75.5	$0.799 \cdot 10^{-2}$	126
32	$0.255 \cdot 10^{-2}$	81.6	$0.460 \cdot 10^{-2}$	147
64	$0.138 \cdot 10^{-2}$	88.1	$0.265 \cdot 10^{-2}$	170
128	$0.740 \cdot 10^{-3}$	94.5	$0.155 \cdot 10^{-2}$	199
256	$0.390 \cdot 10^{-3}$	100.2	$0.860 \cdot 10^{-3}$	220
512	$0.210 \cdot 10^{-3}$	105.9	$0.470 \cdot 10^{-3}$	240
1024	$0.110 \cdot 10^{-3}$	111.9	$0.240 \cdot 10^{-3}$	247

NaHPO_3 verhält sich wie ein saures Salz; die Lösung, die mit einem Aequivalent Natriumhydrat neutralisirt ist, enthält offenbar Hydroxyl-Ionen. Unter diesen Umständen kann man aus den Leitfähigkeitswerthen keine schlüssigen Folgerungen über die Basicität des Salzes und keine Rückschlüsse auf die wahrscheinliche Molekularformel machen. Inmerhin sprechen die folgenden aus obiger Tabelle berechneten Werthe für die äquivalente Leitfähigkeit von NaHPO_3 :

v:	16	32	64	128	256	512	1024
λ :	40.8	44.0	47.2	50.1	53.0	56.0	60.8

sehr stark dafür, dass dem Salze diese einfache Formel und nicht die bisher angewendete $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ zuzusprechen ist. Denn da erwiesen ist, dass die Lösung jedenfalls, wenn auch geringe Mengen, Wasserstoff-Ionen enthält, so ist die Grössenordnung der Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 16.8$ wohl verständlich, wenn man in der Hauptsache eine Dis-

sociation in Na^{\cdot} und HPO_3^{\cdot} annimmt, dagegen für eine Dissociation in 2Na^{\cdot} und $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{\cdot}$ ganz anomal klein.

Eingehende Versuche über die Unterphosphorsäure und ihre Hydrate sind vor allem von Joly¹⁾ und dann auch von Sängner²⁾ ausgeführt. Nach denselben kann man mit ziemlicher Bestimmtheit die Existenz der folgenden Hydrate annehmen, deren erneute Untersuchung allerdings wünschenswerth wäre:

H_2PO_3	Schmp. 55°
$\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Schmp. 79.5—81.5°
$\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Schmp. 62—62.5°

In reinem Zustande sollen alle diese Verbindungen recht beständig sein, bei Gegenwart von Wasser jedoch und beim Erhitzen auf ca. 70° für sich allein in phosphorige Säure und Phosphorsäure bzw. in die entsprechenden Pyrosäuren zerfallen. Hierin erblicken beide Forscher eine Bestätigung der im Anfange dieser Abhandlung angeführten Structurformel der Unterphosphorsäure und ertheilen ihr demgemäss die doppelte Molekulargrösse $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Es war nun zu erwarten, dass, wenn thatsächlich die Unterphosphorsäure ein Condensationsproduct von phosphoriger Säure und Phosphorsäure wäre, sie beim Zusammenschmelzen der beiden Componenten, wenn auch in noch so geringer Menge, sich bilden würde, und dass dies dann auf der Erstarrungscurve von Gemischen von phosphoriger Säure und Phosphorsäure zum sichtbaren Ausdruck kommen würde.

Wir haben deswegen die Erstarrungscurve von Gemischen beider Säuren bestimmt, derart, dass wir diese Gemische im Thermostaten längere Zeit (bisweilen 48—72 Stunden) auf ca. 60° unter Durchleiten von Kohlensäure, um entstandenes Wasser zu entfernen, erhitzen und dann den Erstarrungspunkt des Gemisches bestimmten. Höher als 60° zu erwärmen, war nicht angängig, da nach den oben citirten Angaben bei 70° umgekehrt eine Zersetzung der Unterphosphorsäure eintritt.

Die verwendete phosphorige Säure und Phosphorsäure waren krystallisirte Präparate (Kahlbaum), die durch mehrtägiges Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 150° von den letzten Spuren eingeschlossenen Wassers befreit wurden. Durch Analyse der getrockneten Substanzen überzeugte man sich von der Abwesenheit von Pyrosäuren.

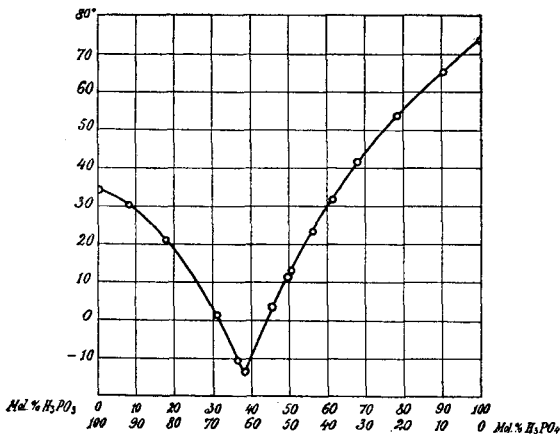
¹⁾ Compt. rend. 102, 110, 765, 1065 [1886].

²⁾ Ann. d. Chem. 232, 14.

Erstarrungspunkte von Gemischen von H_3PO_3
 und H_3PO_4 .

H_3PO_3 in Molekül- procenten	H_3PO_4 in Molekül- procenten	Erstarrungspunkt in Graden
100.0	—	73.6
90.9	9.1	65.8
78.5	21.5	53.7
68.5	31.5	42.4
61.1	38.9	31.1
56.3	43.7	23.8
50.4	49.6	13.2
50.0	50.0	12.7
45.5	54.5	3.0
39.0	61.0	— 13.0 (Eutectischer Punkt)
37.5	62.5	— 10.5
31.2	68.8	+ 1.5
18.2	81.8	21.0
8.5	91.5	30.3
—	100.0	35.0

Die mit Hilfe dieser Werthe gezeichnete Erstarrungcurve giebt ein fast ideales Bild einer solchen von zwei Stoffen, die, ohne isomorphe Gemische zu bilden und ohne chemische Verbindungen mit einander einzugehen, in flüssigem Zustande in jedem Verhältnisse sich mischen.

 Kurve der Erstarrungspunkte von Gemischen. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$.


Es ergibt sich hieraus, dass jedenfalls durch Zusammenschmelzen von phosphoriger Säure und Phosphorsäure unter den hier gewählten Bedingungen Unterphosphorsäure nicht

entsteht, und damit wird die Auffassung derselben als Condensationsproduct dieser beiden Säuren wenig wahrscheinlich.

Immerhin muss zugegeben werden, dass diese Beobachtung hierfür noch nicht streng beweisend ist, da möglicher Weise unter anderen Temperaturverhältnissen noch Condensation eintreten kann. Dazu ist aber zuerst ein erneutes Studium der Hydrate der Unterphosphorsäure nothwendig, das noch aussteht. Die hier gefundenen Erstarrungspunkte für H_3PO_3 und H_3PO_4 weichen von den bisherigen Angaben in der Literatur etwas ab.

Die Ester der Unterphosphorsäure hat, wie oben erwähnt, schon Sängler dargestellt. Er erhielt sie durch Umsetzung von Silberhypophosphat mit Jodalkylen und fand, dass die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 30–40 tägigem Stehen verläuft und zur Beschleunigung im Einschlussrohre bei höherer Temperatur ausgeführt werden muss. Die erhaltenen Ester waren bei der Destillation selbst unter stark vermindertem Drucke zersetzlich und zerfielen im wesentlichen in Ester der phosphorigen und der Phosphor-Säure.

Im Gegensatz zu diesen Angaben fanden wir, dass trocknes Silberhypophosphat sich mit Jodalkylen sofort, ja sogar stürmisch umsetzt, wenn man schwach erwärmt, sodass man nach Beginn der Reaction dieselbe sogar durch Kühlen des Kolbens mässigen muss. Es wurde demgemäss die Reaction im Kolben am Rückflusskühler eingeleitet, alsdann das Reactionsproduct mit wasserfreiem Aether versetzt, noch mehrere Stunden zur Vollendung der Reaction gesotten und unter vermindertem Druck der Aether sowie das überschüssige Jodalkyl abdestillirt.

Der zurückbleibende, viscose, farblose Ester hatte einen aromatischen Geruch. Er wurde durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei noch geringe Mengen Jodalkyl fortgingen und grössere Mengen gelösten Silberjodides — auch diese Beobachtung hat schon Sängler gemacht — sich ausschieden. Der so erhaltene Ester wurde analysirt.

Der Unterphosphorsäure-methylester ergab folgende Werthe:

$(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3$. Ber. C 22.00, H 5.55, P 28.44.

Gef. » 21.22, » 5.25, » 27.90.

Der Unterphosphorsäureäthylester konnte nun merkwürdiger Weise auf die analoge Weise trotz vielfach wiederholter und modificirter Versuche und trotzdem unter Ausschluss von Luft im Kohlensäurestrom gearbeitet wurde, nicht erhalten werden. Es wurde stets statt seiner der Pyrophosphorsäureäthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7$, gewonnen. Wodurch diese Oxydation hervorgerufen wurde, ob etwa

die zu hohe Bildungstemperatur des Unterphosphorsäureesters und eine dabei eintretende partielle Zersetzung daran schuld war, konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

(C₂H₅)₄P₂O₇. Ber. C 33.10, H 6.90, P 20.89.
Gef. » 32.66, 33.46, » 7.08, 6.90, » 21.41, 21.42, 20.75.

Qualitative Unterscheidungen des Unterphosphorsäure- und des Pyrophosphorsäure-Esters konnten nicht gefunden werden, zumal die Ersteren bei der Verseifung Phosphorsäure und phosphorige Säure ergeben. Clermont¹⁾ hat den obigen Pyrophosphorsäureester dargestellt und beschreibt seine Eigenschaften, die fast identisch sind mit den des von Sängler beschriebenen und nur durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung festgelegten Unterphosphorsäureäthylesters, (C₂H₅)₂PO₃.

Von diesen beiden hier erhaltenen Estern wurde mit Hilfe der Beckmann'schen Siedepunktmethode die Molekulargröße ermittelt und zwar wurde, da die Ester bei höherer Temperatur sich möglicher Weise verändern konnten, mit niedrig siedenden Lösungsmitteln: Jodäthyl, Bromäthyl und Chloroform, gearbeitet. Es wurden die folgenden Werthe erhalten:

Lösungsmittel g	Molekulare Siedepunkts- erhöhung	Ester angew. g	Siedepunkts- erhöhung in Graden	Molekular- Gewicht gef.
I. Unterphosphorsäure-methylester, (C₂H₅)₂PO₃ (Mol.-Gew. 109).				
C ₂ H ₅ J 47.5	K = 50.1	0.1144	0.115	104.9
		0.0973	0.092	111.5
C ₂ H ₅ Br 26.1	K = 25.3	0.1012	0.080	122.8
		0.1657	0.128	125.5
CHCl ₃ 33.6	K = 36.6	0.2506	0.255	109.5
		0.3007	0.265	123.7
II. Pyrophosphorsäure-äthylester, (C₂H₅)₄P₂O₇ (Mol.-Gew. 290).				
C ₂ H ₅ J 36.5	K = 50.1	0.2181	0.116	258
		0.2991	0.140	294
		0.2750	0.110	343
C ₂ H ₅ Br 26.7	K = 25.3	0.4142	0.114	343.6

Diese Resultate sprechen nun mit Sicherheit dafür, dass dem Unterphosphorsäureester die einfache Molekularformel (CH₃)₂PO₃ zuzuertheilen ist, und dass mithin die Unterphosphorsäure selbst H₂PO₃ als Derivat des vierwerthigen Phosphors und nicht wie bisher mit der Formel H₄P₂O₆ als Derivat des drei- und fünf-werthigen Phosphors zu betrachten ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 91, 375 [1854].

Die Parallelversuche mit dem Pyrophosphorsäureester beweisen, dass die angewandten Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen von Estern sich normal verhalten. Die von der Theorie etwas abweichenden Werthe bei diesen Versuchen sind wohl ebenso wie die theilweise nicht gut stimmenden Analysenzahlen auf Verunreinigungen der Stoffe zurückzuführen, da, wie erwähnt, dieselben nicht durch Destillation gereinigt werden konnten.

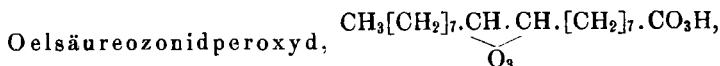
Wissensch.-chemisches Laboratorium Berlin N., 1. August 1906.

463. C. Harries und Carl Thieme: Ueber das Ozonid der Oelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. August 1906.)

Wir haben gezeigt¹⁾, dass sich die Oelsäure, wenn man sie in Chloroform aufnimmt und mit Ozon behandelt, in einen dicken Syrup überführen lässt, der nach den Resultaten der Analyse durch Anlagerung von 4 Atomen Sauerstoff an die Elemente der Oelsäure entstanden ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Erfahrungen, die bei anderen ungesättigten, sauerstoffhaltigen Verbindungen mit Carbonyl gemacht worden sind. Wäscht man nun diesen Syrup mit Wasser und Natriumbicarbonat und trocknet das mit Aether isolirte Product, so erhält man jetzt ein Liquidum, welches dünnflüssiger ist. Dasselbe liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, die erheblich von den früher gefundenen abweichen, indem sie nunmehr ganz genau auf die Anlagerung von einem Molekül Ozon an die Elemente der Oelsäure hinweisen. Man erhält also ein normales Ozonid. Bei dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat wird das vierte Sauerstoffatom herausgenommen und in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt: die Waschwässer reagiren stark auf Wasserstoffsuperoxyd. Denselben Körper kann man direct gewinnen, wenn man die Oelsäure in Eisessig ozonisiert, dann mit Wasser verdünnt und mit Bicarbonat neutralisirt. Wir nennen jetzt das Ozonid mit 4 Atomen Sauerstoff Oelsäureozonidperoxyd, das andere mit drei Atomen Sauerstoff *norm.* Oelsäureozonid.



entsteht quantitativ nach der früher beschriebenen Methode. Durch Auflösen in Essigester und Fällen mit Petroläther gereinigt, ist es

¹⁾ Ann. d. Chem. 343, 318 [1906].