

# Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe;

von *A. Michaelis*.

(Eingelaufen den 27. März 1876.)

E r s t e A b h a n d l u n g.

(Hierzu Tafel I und II.)

## Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

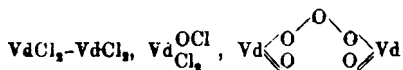
Wenn wir einen Blick auf das System der anorganischen und der organischen Chemie werfen, so bemerken wir, dass dasselbe bei der letzteren ein nahezu vollendetes, bei der ersteren dagegen nur ein in den primitivsten Anfangszuständen befindliches ist. Während das System der organischen Chemie einem reich gegliederten architectonischen Bau gleicht, welcher beinahe vollendet dasteht und bei welchem man in den nicht ausgebauten Theilen doch den Styl sofort erkennt, in welchem diese ausgeführt werden müssen, sehen wir in der anorganischen Chemie erst die Rudimente eines einheitlichen Systems. Beides ist jedoch aus dem Inhalt der betreffenden Disciplinen sehr leicht erklärbar: die organische Chemie verhält sich zur anorganischen wie der specielle Fall zum allgemeinen. Die organische Chemie behandelt eben im Grunde genommen nur ein einziges Element, den Kohlenstoff und die Verkettung der Atome desselben. Alle übrigen Elemente treten für die Systematik in den Hintergrund, wenigstens soweit letztere in der organischen Chemie eine vollendete ist. Die anorganische Chemie behandelt dagegen alle übrigen Elemente. Es ist daher bei der Systematik derselben zweierlei zu leisten: erstens ein System der Elemente und

zweitens ein System der Verbindungen der einzelnen Elemente. Die Schwäche aller Systeme der anorganischen Chemie liegt eigentlich nur in dem ersten Theil, während der zweite verhältnißmäßig viel vollkommener ist. Die organische Chemie hat es leicht, bei ihr giebt es eben nur den zweiten Theil. Eigentlich müßte die Chemie in die Gruppen zerfallen: allgemeine Chemie und Chemie der einzelnen Elemente. Die allgemeine Chemie hätte dann das System der Elemente festzustellen, die Chemie der einzelnen Elemente diese selbst und ihre Verbindungen zu beschreiben. Das System der Elemente war bis vor Kurzem nur nach Utilitätsprincipien geordnet, nicht auf eine wissenschaftliche Basis gegründet. Charakteristisch für die übliche Eintheilung in Metalle und Metalloide ist schon, daß der Name Metalloid eigentlich das entgegengesetzte von dem bedeutet, was man unter einem Metalloid versteht. Die einzig consequente und, wie bis jetzt scheint, die einzig mögliche Eintheilung ist das auf der Atomgröße beruhende periodische System der Elemente von Mendelejeff und von Lothar Meyer. Dieses System vereinigt zugleich Consequenz und Zusammenfassung aller vorher bekannten Aehnlichkeiten, so daß die als natürliche Glieder einer Familie erkannten Elemente zu einer Gruppe zusammengefaßt werden.

Es ist wohl eine der größten Aufgaben der Chemie, die chemischen Eigenschaften der Elemente festzustellen und aus diesen die möglichen Verbindungen und die Eigenschaften der letzteren voraus zu bestimmen. Vorläufig ist aber nur der umgekehrte Weg möglich, d. h. wir können die chemischen Eigenschaften der Elemente nur aus einem Studium der Verbindungen dieser Elemente erfahren. Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, die Elemente der Stickstoffgruppe (Stickstoff), Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth einerseits und Vanadin, Tantal, Niob anderseits, in die aromatische Reihe

einzuführen, um aus den so erhaltenen zahlreichen und meistens sehr stabilen Verbindungen Rückschlüsse auf die Natur dieser Elemente machen zu können. Bevor ich jedoch zu diesem speciellen Thema übergehe, sei es mir gestattet, noch einiges Allgemeine über die genannte Reihe zu bemerken.

Aus der chemischen Formel uer Verbindungen geht zunächst die Valenz der Elemente hervor und diese ergiebt sich dann ziemlich sicher für Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon (Vanadin, Tantal, Niob) zu 3 und 5, für Wismuth zu 3 und wahrscheinlich auch zu 5. Ohne hier auf die oft besprochene Frage, ob die Valenz eine constante oder veränderliche sei, näher einzugehen, bemerke ich nur, dafs in der anorganischen Chemie jedenfalls allein mit einer veränderlichen oder was wahrscheinlicher mit einer constanten Maxivalenz, der gegenüber alle niedrigeren Verbindungsstufen als ungesättigte oder in einigen Fällen durch doppelte Bindung zusammengehaltene Verbindungen erscheinen, auszukommen ist. Diefs geht z. B. sehr deutlich aus der Nebengruppe der Stickstoffreihe Vanadin, Tantal, Niob hervor. Das Vanadin bildet die Chloride  $VdCl_2$ ,  $VdCl_3$ ,  $VdCl_4$ , ein Oxychlorid  $VdOCl_3$  und eine Säure  $Vd_2O_5$ . Man kann nun sagen, das Vanadin ist dreiwertig und den Verbindungen kämen die Formeln :



zu. Dem widerspricht aber das Chlorid  $VdCl_4$ ; hier ist weder moleculare Addition möglich, noch Verdoppelung der Moleculargröße zu  $VdCl_4-VdCl_4$ , da Roscoe \*) die Dampfdichte dieses Chlorids der Formel  $VdCl_4$  entsprechend gefunden hat.

Es bleibt daher für Vanadin nur die Maxivalenz 5 übrig und  $VdCl_2$ ,  $VdCl_3$ ,  $VdCl_4$  sind ungesättigte,  $VdOCl_3$  und  $Vd_2O_5$  gesättigte Verbindungen. Diefs geht noch weiter daraus her-

\*) Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. 7 (1870), 74.

vor, daß die beiden zugehörigen Elemente Niob und Tantal Chloride von der Zusammensetzung  $NbCl_5$  und  $TaCl_5$  bilden, welche beide die der Formel entsprechende Dampfdichte zeigen. Das Vanadin spielt in der Stickstoffreihe eine ähnliche Rolle wie das Molybdän in der Sauerstoffreihe. Hier haben wir als höchstes Chlorid  $MoCl_5$ , Oxychloride  $MoO_3Cl_2$  und  $MoOCl_4$ , eine Säure  $MoO_3$ , während Wolfram außer dem Chlorid  $WCl_6$  auch das den Oxychloriden und der Säure  $WO_3$  entsprechende Hexachlorid  $WCl_6$  bildet. Die Pentavalenz des Phosphors ist übrigens durch die Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids durch Würtz \*) und durch die Darstellung und Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentafluorids von Thorpe \*\*) aufs Bestimmteste festgestellt.

Noch jetzt wie früher, allerdings mit einigen Ausnahmen, ist es den Chemikern unbequem, so viele ungesättigte Verbindungen zugeben zu müssen, man sagt lieber, es sei der Valenzbegriff auf die anorganische Chemie noch nicht anwendbar. Wenn die Valenz wirklich eine wesentliche Eigenschaft der Atome ausdrücken soll, so gilt sie sicher eben so gut für alle Elemente, wie für den Kohlenstoff und die Nichtanwendbarkeit heißt weiter nichts als eine zu enge, zu beschränkte Fassung des Begriffs. Ich habe nun schon früher \*\*\*) angegeben, wie der Begriff der Valenz nach meiner Ansicht definiert werden muß, um allgemeine Gültigkeit zu haben. Die Valenz bezeichnet die Anzahl von Angriffspunkten, die ein Atom besitzt. Die Intensität der Anziehung eines jeden dieser Angriffspunkte in Beziehung auf dasselbe Element ist entweder für jeden oder mehrere Punkte verschieden, oder

---

\*) Compt. rend. **76**, 601.

\*\*) Chem. News **33**, 232; Chem. Centr. 1876, 67.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. **164**, 13.

was wahrscheinlicher, sie wird verschieden, wenn an einigen Punkten Atome hinzugetreten sind. Dieser Valenzbegriff ist der einzige, der allgemeine Gültigkeit besitzt und der für die anorganische und organische Chemie gilt.

Dafs übrigens durch den Eintritt von gewissen Gruppen an die Stelle eines Elements in eine ungesättigte Verbindung die noch freien Affinitäten ihrer Intensität nach sich wesentlich ändern, ist ja unzweifelhaft. So verbindet sich Arsenchlorür nicht mit zwei Atomen Chlor, was noch jüngst J. Mayrhofer \*) bestätigt hat, führt man jedoch an Stelle eines Atoms Chlor Methyl ein, so addirt jetzt das Arsenmonomethylchlorid,  $\text{AsCH}_3\text{Cl}_2$ , sehr leicht Chlor, indem sich das allerdings sehr unbeständige Arsenmonomethyltetrachlorid,  $\text{AsCH}_3\text{Cl}_4$ , bildet. Auch aus meinen in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuchen geht dies sehr deutlich hervor. Das Phosphorchlorür verbindet sich nur sehr schwierig mit Brom zu dem Chlorbromphosphor,  $\text{PCl}_2\text{Br}$ . Das phenylirte Phosphorchlorür,  $\text{PC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ , addirt dagegen eben so leicht Brom wie Phosphorchlorür Chlor und diese Verbindung ist so beständig, dafs sie bei  $130^\circ$  grösstentheils unzersetzt sublimirt. Diese so hervorgebrachte thatsächliche Verschiedenheit der Intensität der einzelnen Angriffspunkte der Elemente bringt ganz allein die gröfsere Schwierigkeit in Anwendung des Valenzbegriffes auf die anorganische Chemie hervor.

Wenn wir die Stärke der Anziehung der niederen Chlorstufen (der Trichloride) der Elemente der Stickstoffreihe zu Chlor betrachten, so ergiebt sich, dafs mit zunehmendem Atomgewichte abwechselnd eine Verstärkung und Schwächung derselben eintritt. Der Chlorstickstoff verbindet sich gar nicht mit Chlor, Dreifach-Chlorphosphor sehr leicht, Chlorarsen

---

\*) Ann. Chem. Pharm. 1858, 326.

nicht, Antimontrichlorid wieder und Chlorwismuth nicht. Die höchsten Chlorstufen sind also :

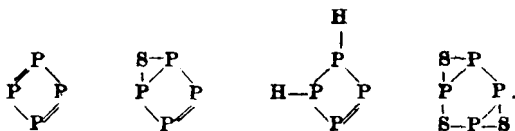


Ganz das nämliche ist in Bezug auf die Affinität der Trioxyde zu Sauerstoff der Fall.  $\text{N}_2\text{O}_5$  läßt sich nicht direct aus  $\text{N}_2\text{O}_3$  darstellen,  $\text{P}_2\text{O}_5$  nimmt begierig Sauerstoff auf, Arsensäureanhydrid giebt beim Glühen  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Antimonsäureanhydrid nur  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , hier wird der Sauerstoff also fester gehalten;  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  \*) läßt sich dagegen nur schwierig darstellen und giebt beim Glühen leicht wieder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Was die Stärke der Intensität der drei ersten Angriffspunkte der Elemente dieser Reihe betrifft, so scheint diese mit steigendem Atomgewicht zu wachsen, wenigstens habe ich früher nachgewiesen, dafs beim Erhitzen von Phosphorchlorür mit Antimon amorpher Phosphor und Antimonchlorid entstehen \*\*). Gegen Brom ist nur noch der Phosphor, gegen Jod keines der Elemente dieser Reihe mehr pentavalent. Fluor dagegen scheint sehr grofse Affinität zu denselben zu besitzen. Diese Verbindungen verdienen eine sehr eingehende Untersuchung. Die Intensität der Anziehung der Elemente dieser Reihe zu Schwefel ist bei Stickstoff sehr gering, bei Phosphor sehr stark, bei Arsen und Antimon fast gleich, doch läßt sich aus dem Umstande, dafs Arsensäure und Schwefelwasserstoff nur ein Gemenge von Arsentrisulfid und freien Schwefel, Antimonsäure dagegen Antimonpentasulfid liefert, schliessen, dafs Arsentrisulfid den Schwefel weniger anzieht, als Antimontrisulfid. Bei Wismuth existirt überhaupt ein  $\text{Bi}_2\text{S}_6$  nicht mehr, so dafs also auch gegenüber dem Schwefel eine alternirende Verstärkung und Schwächung der freien Valenzen der Triverbindungen vorhanden ist. Besonders merkwürdig sind die Schwefelungs-

\*) Ann. Chem. Pharm. **123**, 61.

\*\*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1871, 247.

stufen des Phosphors, die sehr zahlreich sind :  $P_4S$ ,  $P_2S$ ,  $P_4S_3$ ,  $P_2S_3$ ,  $P_2S_5$ . Die Existenz der Verbindungen  $P_4S$  und  $P_4S_3$ , die der entsprechenden Selenverbindungen, sowie die des festen Phosphorwasserstoffs,  $P_4H_2$ , scheint übrigens mit der Moleculargröße des Phosphors zusammenzuhängen, welche bekanntlich  $P_4$  ist. Berücksichtigt man bei diesen nur die drei Valenzen, so hat man für diese Verbindungen folgende einfache Formeln :



Charakteristisch für die letztere Verbindung ist, daß sie nur mit gewöhnlichem Phosphor, nicht mit amorphem Phosphor zu erhalten ist.

Die Elemente der Stickstoffreihe sind ferner sämtlich ausgezeichnet durch die Befähigung, sich mit Kohlenwasserstoffradicalen zu vereinigen. Doch zeigen ihre Verbindungen mit denselben eben so große Unterschiede unter einander, wie die Verbindungen mit Wasserstoff, den Salzbildnern u. s. w., die wir vorhin betrachtet haben. Diese Unterschiede zeigen sich sowohl in der Zusammensetzung und ihrem Verhalten, wie auch ganz besonders in den Methoden, nach denen die Darstellung erfolgen kann. Betrachten wir zunächst die Zusammensetzung, so finden wir die bei weitem größte Mannigfaltigkeit bei den organischen Verbindungen des Stickstoffs. Sie allein finden wir in der Natur vorkommend. Nur mit Stickstoff kennen wir Verbindungen mit mehrwerthigen und mit Sauerstoff enthaltenden organischen Radicalen.

Alle andere Elemente dieser Gruppe sind bisher nur mit einwerthigen Radicalen in Verbindung gebracht worden und scheinen, so weit unsere Kenntniss reicht, überall und wo sie neben Sauerstoff in organischen Verbindungen eintreten, selbst in unmittelbarer Verbindung mit dem Sauerstoff zu stehen. Be-

trachten wir nur die Verbindungen mit „einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen“, so sind auch unter diesen die Verbindungen des Stickstoffs sehr viel zahlreicher und mannigfaltiger, als die aller übrigen Elemente der genannten Gruppe. Wir können im Ganzen drei bestimmte Gruppen dieser Stickstoffverbindungen unterscheiden: 1) eine Gruppe, in welcher der Wasserstoff des Ammoniaks oder Ammoniums durch organische Radicale vertreten ist, 2) eine Gruppe, in welcher die organischen Radicale mit Stickstoff verbunden sind, der zugleich an Sauerstoff gebunden: die Nitroso- und Nitroverbindungen, und 3) eine Gruppe, in welcher die organischen Radicale mit Stickstoff verbunden sind, welcher mit noch einem Stickstoffatom in Verbindung steht: die Azo- und Diazoverbindungen. Von diesen Verbindungen sind von der ersten und zweiten Gruppe sowohl Repräsentanten aus der Fettsäure-, als auch aus der aromatischen Reihe bekannt. Man kennt aber keine Verbindungen  $NCl_2CH_3$ ,  $NBr_2CH_3$  u. s. w., was sich wohl aus der Schwäche der Affinität von Stickstoff zu Chlor u. s. w. erklärt, dagegen giebt es Verbindungen  $NR_4J_3$ ,  $NR_4J_5$  (Weltzien's Polyjodide), wenn R ein einwerthiges Alkoholradical bezeichnet, und einige Chlor und Brom enthaltende Analoge derselben.

Die Verbindungen des Phosphors sind denen des Stickstoffs in mancher Hinsicht ähnlich, zeigen jedoch auch bemerkenswerthe Verschiedenheiten, die sich zumeist daraus erklären, daß der Phosphor, wie schon oben hervorgehoben, eine viel größere Verwandtschaft zu O, Cl, Br u. s. w. hat, als der Stickstoff, dagegen den Wasserstoff weniger fest bindet als dieser. Verbindungen, in denen neben Kohlenwasserstoffradicalen auch Wasserstoff vorkam, waren lange unbekannt, bis vor wenigen Jahren es A. W. Hofmann \*)

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 372.



gelang, solche darzustellen. Man kennt von organischen Phosphorverbindungen in der Fettsäurereihe danach substituirte Phosphorwasserstoffe, und zum Theil die Verbindungen derselben mit Cl, HCl, HBr, HJ, Sauerstoff und Schwefel, und substiuirte Phosphorsäuren, d. h. solche Phosphorsäuren, die an Stelle einer oder zweier Hydroxylgruppen ein Alkoholradical enthalten, wie die Monäthyl- und Diäthylphosphinsäuren  $PO(OH)_2C_2H_5$  und  $PO(OH)(C_2H_5)_2$ . In der aromatischen Reihe waren bislang keine Phosphorderivate bekannt. Die von mir dargestellten schliesen sich den bei der Fettsäurereihe erwähnten an, nur dafs es in der aromatischen Reihe noch substituirte Phosphorchloride und phosphorige Säuren giebt.

Die Verbindungen, welche Arsen, Antimon und Wismuth mit Kohlenwasserstoffradicalen bilden, gleichen viel mehr denen des Phosphors, als denen des Stickstoffs. Man kennt unter ihnen keine, in denen Wasserstoff in unmittelbarer Verbindung mit dem Arsen, Wismuth oder Antimon anzunehmen wäre, wohl aber sind solche bekannt, in denen diese Elemente aufser mit Kohlenwasserstoffradicalen mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel verbunden sind. Während die meisten Stickstoffverbindungen auf dreiwerthigen Stickstoff zu beziehen und manche derer, die man auf fünfwerthigen Stickstoff beziehen kann, wenig beständig sind, zeigen die genannten drei Halbmetalle eben so wie Phosphor eine Neigung, völlig gesättigte Verbindungen einzugehen. Beim Arsen sind auch Verbindungen vorhanden, bei denen Arsen mit Arsen verbunden, Verbindungen [wie z. B.  $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ ] also, welche den Azoverbindungen entsprechen.

Die Methoden, nach welchen sich die Verbindungen der in Rede stehenden Elemente mit Kohlenwasserstoffradicalen darstellen lassen, sind ziemlich verschieden von einander. Sie zeigen für die Stickstoffverbindungen die grösste Mannigfaltig-

keit. Nur Stickstoff- und Phosphorverbindungen sind bis jetzt aus den Wasserstoffverbindungen dargestellt (aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{PH}_3\text{J}$ ),  $\text{PR}_3$  (wo R ein Alkoholradical bezeichnet) aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{ZnR}_2$  die Arsen-, Antimon- und Wismuthverbindungen durch Einwirkung von Alkoholjodüren auf die Kalium- oder Natriumlegirungen der Elemente.

Eigenthümlich ist für die Stickstoffverbindungen die Darstellung der Amine durch Reduction der Nitroverbindungen. Da dem letzteren analoge Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismuthverbindungen bis jetzt nicht beschrieben sind, vielleicht auch, falls sie existiren, nicht zu Wasserstoffverbindungen zu reduciren sind, so bleibt diese Methode der Reduction vielleicht für immer auf die Stickstoffverbindungen beschränkt.

Verbindungen der aromatischen Radicale mit Arsen, Antimon, Wismuth waren bislang eben so wenig, wie beim Phosphor bekannt. Ich werde im Folgenden eine Methode beschreiben, welche für Phosphor und Arsen bereits sich als geeignet für die Einführung dieser Elemente in die aromatische Reihe gezeigt hat und welche wahrscheinlich auch für Antimon- und Wismuthverbindungen anwendbar ist. Gegenstand der folgenden Abhandlung ist zunächst die Einführung des Phosphors in das Benzol. Es sei mir jedoch zuvor gestattet, einen kurzen historischen Ueberblick über die bis jetzt bekannten organischen Phosphorverbindungen zu geben.

---

Organische Phosphorverbindungen wurden zuerst von P. Thenard \*) im Jahre 1846 dargestellt. Thenard untersuchte die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl

---

\*) Compt. rend. 25, 892; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1847 und 1848, 645.

und erhielt dabei fünf phosphorhaltige Körper. Unter diesen befand sich zunächst das Trimethylphosphin  $P(CH_3)_3$  und der selbstentzündliche, dem Kakodyl entsprechende substituirte Zweifach-Phosphorwasserstoff  $P(CH_3)_2$ . Letztere Verbindung ist bis jetzt nicht weiter untersucht. Thenard beschreibt sie als farblose durchsichtige, etwas dickliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei  $250^0$  siedet. Dieselbe soll sich mit Salzsäure zuerst zu einer festen beständigen krystallinischen Verbindung vereinigen, dann aber eine saure flüssige Verbindung damit bilden und zuletzt sollen salzsaures Trimethylphosphin und ein gelber geruch- und geschmackloser Körper von der Zusammensetzung  $CH_3P_2$  entstehen. Die feste salzsaure Verbindung soll dagegen beim Erwärmen mit Wasser in eine saure Flüssigkeit und einen gasförmigen Körper  $CH_3P(=CH_3PH_2?)$  zerfallen. Auch mit Chloräthyl sollten ähnliche Körper entstehen. A. Cahours und A. W. Hofmann \*) nahmen später, 1855, die Untersuchungen Thenard's wieder auf. Sie erhielten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphornatrium die Verbindungen Thenard's  $P(CH_3)_2$  und  $P(CH_3)_3$  und außerdem Tetramethylphosphoniumjodid  $P(CH_3)_4J$ . Da die Trennung dieser Verbindungen jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft war, zogen sie es vor, umgekehrt Zinkmethyl auf Phosphorchlorür einwirken zu lassen. Durch diese Reaction gelang es ihnen, auf verhältnißmäßiger leichte Weise Trimethylphosphin und dessen Homologen darzustellen, Verbindungen, welche für die theoretische Chemie sehr wichtig wurden und theils von Cahours und Hofmann, theils von Hofmann allein ausführlich untersucht wurden. Berlé \*\*) stellte (1855) Triäthylphosphin durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium

\*) Comp. rend. 41, 831.

\*\*) Journal für praktische Chemie 66, 73; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1855, 590.

dar und Cahours \*) (1859) erhielt die Methyl- und Aethylverbindungen durch Einwirkung der entsprechenden Jodide auf krystallisirtes Phosphorzink. L. Pebal \*\*) faßte das Triäthylphosphinoxyd als Keton auf, indem er als ein solches eine Verbindung von Säure- und Alkoholradical bezeichnete. Er zeigte, daß aus Phosphoroxchlorid und Zinkäthyl Tetraäthylphosphinchlorid entsteht, aus welchem er mit Kalihydrat Tetraäthylphosphinoxyd erhielt. Es gelang ihm jedoch nicht, eine Verbindung des letzteren Körpers mit saurem schwefeligsauerm Ammoniak zu erhalten.

Janssen \*\*\*) will aus unterphosphorigsauerm Kalk einen Phosphorwasserstoff  $P_3H_2$  und ein bei  $90^\circ$  siedendes Phosphoräthyl  $C_2H_5P$  erhalten haben.

Eine interessante Phosphorcyanverbindung wurde von L. Darmstädter und A. Henneberg †) dargestellt. Erhitzt man nach diesen eine ätherische Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf  $100^\circ$ , so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers einen Syrup, der in einer trockenen Atmosphäre bald erstarrt. Nach dem Abpressen mit Fließpapier und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man rhombische Tafeln von der Zusammensetzung  $P(CN)_2C_2H_5 \cdot H$ . Das Cyanäthylphosphid schmilzt bei 49 bis  $50^\circ$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt bei der Oxydation Aldehyd und Essigsäure.

Für die Analogie zwischen Phosphorwasserstoff und Ammoniak wichtig waren die Untersuchungen von A. Cahours und H. Gal ††) über die Einwirkung von Triäthylphosphin

\*) Compt. rend. **49**, 87; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1859, 430.

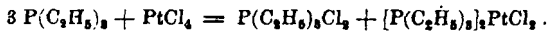
\*\*) Ann. Chem. Pharm. **130**, 194.

\*\*\*) Chem. News **4**, 312; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1861, 182.

†) Zeitschrift für Chemie 1870, 179.

††) Compt. rend. **30**, 897; diese Annalen **155**, 223.

auf Platinchlorid. Cahours und Gal erhielten so eine dem Magnus'schen Salz entsprechende Verbindung  $[P(C_2H_5)_3]_3PtCl_2$  gemäß der Gleichung :



Dieselbe Verbindung entsteht, aber nur unter gewissen Vorsichtsmafsregeln, durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Platinchlorür. Sie bildet hellgelbe Krystalle, welche bei  $150^\circ$  schmelzen. Auch das Bromür, Jodür, Sulhydrat und Acetat wurden dargestellt. Für die Constitution ist noch wichtig, dafs sich diese Körper mit Brom und Jod direct zu krystallisirten Verbindungen vereinigen. Neben dem oben beschriebenen gelben Chlorid soll sich noch eine weifse, in Aether unlösliche Verbindung bilden, welche mit dem gelben Chlorid isomer zu sein scheint. Läfst man Triäthylphosphin weiter auf die gelbe Verbindung einwirken, so entsteht ein dem Reiset'schen Salz entsprechender Körper  $[P(C_2H_5)_3]_4PtCl_2$ , welcher schon beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen auf  $100^\circ$  Triäthylphosphin verliert und die weifse Verbindung zurückläfst. Aehnliche Derivate wurden auch vom Palladiumchlorid erhalten.

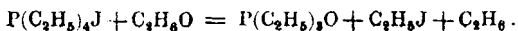
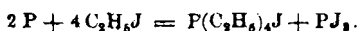
A. W. Hofmann \*) erhielt durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodäthyl unter Druck Triäthylphosphin, indem er Jodphosphonium mit Jodäthyl und etwas Wasser in der geeigneten Weise in einem zugeschmolzenen Glasrohr zusammenbrachte und das Rohr auf  $180^\circ$  erhitzte. Leichter bildete sich das Phosphin, als Hofmann Jodphosphonium und Alkohol zusammen erhitzte. Es bildeten sich dann Jodäthyl und Phosphorwasserstoff und diese setzten sich zu Triäthyl- und Teträthylphosphoniumjodid um.

Triäthylphosphinoxyd erhielt Carius \*\*) auch durch Er-

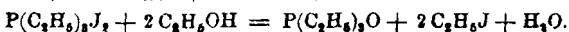
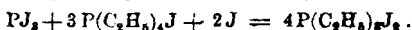
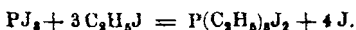
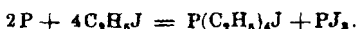
\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 206.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. 137, 117.

hitzen von Jodäthyl mit Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 175° und Ausziehen der erhaltenen Masse mit Alkohol. Carius giebt hierfür folgende Bildungsgleichungen:



Nach J. M. Crafts und R. Silva \*) verläuft die Reaction dagegen folgendermaßen:



Viel später als die tertiären Phosphine wurden die primären und secundären Phosphorbasen erhalten.

E. Drechsel und Finkelstein \*\*) glaubten das Monomethyl- und Monoäthylphosphin durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodmethyl oder Aethyl erhalten zu haben. Durch Hinüberleiten eines Gemenges von  $PH_3$  mit Jodmethyl(-äthyl-)Dampf über Platinschwamm war zwar keine Vereinigung beider Körper zu bewirken, wohl aber fand nach ihnen eine solche statt, wenn man Jodmethyl oder -äthyl mit dem Gase gesättigt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefs oder in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitze. Es bildete sich dabei kein Jodphosphonium, da sich die erhaltenen Krystalle leicht und ohne Gasentwicklung in Wasser lösten, so dafs hieraus E. Drechsel und Finkelstein schliessen zu können glaubten, es habe sich Monomethyl- resp. -äthylphosphoniumjodid gebildet.

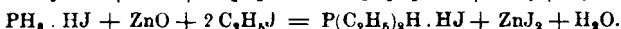
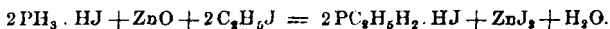
Auch durch Erhitzen einer Mischung von 1 Vol. Jodmethyl mit 1 Vol. einer concentrirten ätherischen Lösung von

\*) Chem. Soc. J. [2] 9, 629.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 352.

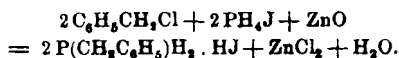
Jodzink, welche bei  $-10^{\circ}$  mit  $\text{PH}_3$  gesättigt war, bildete sich nach ihnen Monomethylphosphoniumjodid.

A. W. Hofmann \*) widerlegte jedoch diese Angabe völlig und zeigte, dafs auf diese Weise sich nur tertiäre Basen bilden. Zugleich fand er aber ein Verfahren, nach welchem sich die primären und secundären Phosphine leicht und glatt erhalten lassen. Erhitzt man Zinkoxyd, Jodphosphonium und Jodäthyl, so oxydirt der Sauerstoff des Zinkoxyds einen Theil des Wasserstoffs des Phosphorwasserstoffs und das Zink bildet mit dem Jod des Jodäthyls Zinkjodid. Die so freigewordenen Reste:  $\text{PH}_2$  resp.  $\text{PH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  treten dann zu den gesuchten Phosphinen zusammen:



Es bildet sich auf diese Weise also zugleich Monäthyl und Diäthylphosphoniumjodid. Von diesen zerfällt das erste sogleich mit Wasser in Jodwasserstoffsäure und Monäthylphosphin, während das letztere erst durch Alkalien zersetzt wird. Diefs Verhalten ermöglichte eine sehr leichte Trennung der beiden Phosphine.

Eben so leicht wie die Phosphine der Fettsäurereihe gelang es, solche aromatische Phosphine zu erhalten, in welchen ein  $\text{CH}_2$ -rest mit dem Phosphor verbunden war \*\*). So wurde das Benzylphosphin  $\text{PH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zink erhalten:



Das Benzylphosphin, welches bei  $180^{\circ}$  C. siedet, ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft sich sofort oxydirt. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

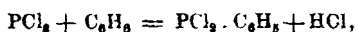
\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 872.

\*\*) Dasselbst **5**, 100.

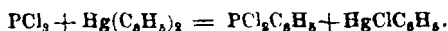
Bei der Darstellung der genannten Base bildet sich auch das Dibenzylphosphin  $\text{PH} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , welches in schönen, geruch- und geschmacklosen weissen Nadeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether wenig löslich sind. Die Krystalle schmelzen bei  $205^\circ \text{C}$ .; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich aber nicht ohne partielle Zersetzung. Dieses Phosphin zeigt also ein von den anderen Phosphinen völlig abweichendes Verhalten.

A. W. Hofmann bemerkte dann in seiner Abhandlung, *dafs* zur Darstellung eines wirklichen Phenylphosphins, in welchem also der Benzolrest selbst am Phosphor sich befindet, ein ganz neuer Weg eingeschlagen werden müsse.

Es sind im Folgenden zwei Wege angegeben, um den Phosphor mit dem Benzolrest zu verbinden, von welchen der eine sich auf die Umsetzung von Phosphorchlorür mit Benzol in höherer Temperatur gründet :



der andere auf der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür beruht :



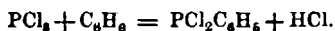
Ich gehe jetzt zur genaueren Beschreibung dieser Darstellungsmethoden über.

### **Darstellung des Phosphbenzylchlorids aus Phosphorchlorür und Benzol.**

A. W. Hofmann ging bei der zuletzt erwähnten Methode zur Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen vom Phosphorwasserstoff aus. Mir schien Phosphorchlorür als Ausgangspunkt geeigneter zu sein, da Benzol jedenfalls nur durch stark wirkende Reagentien beeinflusst werden konnte, Reagentien, welche wahrscheinlicher Weise Phosphorwasserstoff gänzlich zerstören würden. Phosphorchlorür und



Benzol konnten am einfachsten nach der Gleichung auf einander wirken :



Bei einem ersten Versuch wurden etwa gleiche Volume Phosphorchlorür und Benzol in ein Rohr eingeschlossen. Bei 250° fand noch keine Einwirkung statt und bei höherer Temperatur sprangen die Röhren beständig. Es blieb daher nichts übrig, als beide Substanzen dampfförmig durch ein erhitztes Rohr zu leiten. Ich wandte dazu zuerst folgenden Apparat an. Ein geräumiger Kolben war mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung das ausgezogene und schräg heruntergebogene Ende eines böhmischen Glasrohrs ging, welches mit ausgeglühten Bimssteinstücken gefüllt war und welches seiner Hauptlänge nach in einem schräg in die Höhe gestellten Glaser'schen Ofen lag. Die zweite Bohrung enthielt einen Thermometer und durch die dritte Bohrung ging ein Glasrohr bis zum Boden des Kolbens, welches aufserhalb desselben rechtwinkelig umgebogen war und durch Kautschuk mit einem zweiten eben solchen Glasrohr verbunden war, das in einen anderen Kolben, der dicht neben den ersten aufgestellt, hineinragte. Der letztere Kolben war ferner durch ein Chlorcalciumrohr von der feuchten Luft abgeschlossen. Der obere, aus dem Glaser'schen Ofen herausragende Theil des böhmischen Glasrohres wurde mit einem niedergehenden Liebig'schen Kühler luftdicht verbunden. Es wurde nun das Glasrohr zunächst erhitzt, so das das Eisen des Ofens schwach rothglühend war und in dem ersten Kolben ein Gemisch von gleichen Volumen Phosphorchlorür und Benzol zum Sieden erhitzt. Unter gelinder Entwicklung von Salzsäure destillirte dann das Gemisch durch das heisse Rohr hindurch. Das Destillat wurde in den ersten Kolben zurückgebracht und wiederum destillirt, aber jetzt nur so lange, bis das Thermometer 80° zu übersteigen begann.

Der Rückstand wurde ausgegossen und das Destillat von neuem durch das Rohr hindurch destillirt und dies so lange wiederholt, bis eine genügende Menge hochsiedenden Products erhalten war. Der zweite Kolben diente hauptsächlich dazu, um ein Zerspringen des ersten Kolbens zu verhüten, wenn das Glasrohr durch ausgeschiedene Kohle verstopft war. In diesem Falle wurde einfach die Flüssigkeit aus dem ersten Kolben in den zweiten hinübergedrückt. Die fractionirte Destillation des höher siedenden Productes ergab zunächst noch eine große Menge Phosphorchlorür und Benzol und eine wenn auch nur geringe Menge (etwa 30 Grm. aus 1 Liter Benzol und 1 Liter Phosphorchlorür nach achttägiger Destillation) einer constant bei 220 und 222° siedenden Flüssigkeit. Dieselbe ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,4536 Grm. Substanz gaben 0,7257 AgCl = 0,1795 Cl.

0,3174 Grm. Substanz gaben 0,4638 CO<sub>2</sub> = 0,1265 C, und 0,0791 H<sub>2</sub>O = 0,008792 H.

Ferner ergaben 0,4839 Grm. Substanz 0,2970 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub> = 0,08294 P.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub>	Gefunden
Cl	39,66	39,58
C	40,23	39,85
H	2,79	2,77
P	17,32	17,14.
	<hr/> 100,00.	

Die Substanz hatte also in der That die Zusammensetzung der gesuchten Verbindung PCl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Dafs die Verbindung wirklich diese Constitution hatte, wurde noch durch einen vorläufigen Versuch, Einwirkung von Chlor auf dieselbe, bestätigt : das Chlor wurde begierig unter Bildung eines Tetrachlorids PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> aufgenommen.

Es handelte sich jetzt zunächst darum, die Darstellung dieser Verbindung zu vereinfachen. Es war einmal höchst lästig, das Destillat immer wieder zurück zu giefsen, andererseits zersprang das Glasrohr leicht schon nach einigen Tagen,

wodurch, wenn man den Apparat sich selbst überlassen, alles verbrennen konnte. Ein Gemisch gleicher Volume von Phosphorchlorür und Benzol verbrennt nämlich beim Anzünden fast eben so leicht wie Benzol unter Abscheidung von viel Ruß und Bildung starker Salzsäure- und Phosphorsäurenebel. Nach mancherlei Versuchen bin ich zuletzt bei folgendem Apparat stehen geblieben, welcher allerdings immerhin noch etwas vorsichtig zu handhaben ist. Vgl. Taf. I.

Der Kolben B (welcher etwa eine Capacität von 3 Liter haben muß) ist wie vorher mit einem dreifach durchbohrten Stopfen und zwar mit einem Gummistopfen (Kork wird sehr schnell zerstört und undicht) verschlossen. Durch die eine Bohrung geht an Stelle des ausgezogenen Glasrohres ein Bleirohr b etwa 10 CM. unterhalb des Stopfens hinab, welches unten schräg abgeschnitten und oben an das weitere Bleirohr c angelöthet ist. In letzteres paßt vermittelt eines Kautschukringes das Porcellanrohr C luftdicht hinein, welches in einen schräg in die Höhe gerichteten Glaser'schen Ofen hineingelegt ist und dessen oberes Ende vermittelt eines Korkes (nicht Kautschuk, da dieser zu schnell verbrennt) in den einen Tubulus der dreifach tubulirten Kugel E luftdicht hineinpaßt. Zweckmäßig wird dieser Kork hart an dem Tubulus abgeschnitten und dicht mit Glaserkitt überzogen. Durch den gegenüberliegenden Tubulus ist das untere Ende eines in die Höhe gerichteten Liebig'schen Kühlers vermittelt Kautschuks luftdicht eingesetzt. Um den unteren Tubulus der Kugel endlich paßt vermittelt eines Kautschukringes das weite Bleirohr e, an welches das engere lange Bleirohr f gelöthet ist, das in den Kolben B zurück und zwar bis auf den Boden desselben führt. Der Kolben B ist wie in dem vorher beschriebenen Apparat mit einem zweiten Kolben A verbunden. H und J endlich sind zweifach tubulirte Flaschen, welche etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Das Rohr l

geht nur bis auf die Oberfläche des Wassers, während m etwa  $\frac{1}{2}$  CM. tief eintaucht. Das Porcellanrohr C ist nicht mit Bimssteinstücken gefüllt, sondern völlig leer und das aus dem Ofen herausragende Ende k desselben mindestens 10 CM. lang, um das Verkohlen des oberen Korkes zu verhindern. Das untere weite Bleirohr c endlich hat eine nicht zu enge Oeffnung, welche durch den Stopfen d luftdicht verschlossen ist. Diese Oeffnung dient dazu, um, wenn sich viel Kohle im Porcellanrohr angesetzt hat, resp. dieses verstopft ist, einen Glasstab hindurch zu lassen und die Kohle zurück zu schieben. Um den Apparat in Gang zu setzen, bringt man in A ein Gemisch von gleichem Volum Phosphorchlorür und Benzol hinein (ich habe meistens von jeder dieser Verbindungen 1 Liter angewandt) und drückt dieses durch Blasen in das Chlorcalciumrohr in den Kolben B hinüber. Dann wird das Porcellanrohr C gelinde (zu Anfang nicht zu stark) erhitzt und das Flüssigkeitsgemisch in B zum Sieden gebracht. Erst wenn in der Kugel E und im Kühler F sich lebhaft Flüssigkeit verdichtet, erhitzt man das Porcellanrohr so, daß die Eisen des Glaser'schen Ofens lebhaft rothglühend sind. Es bildet sich dann in dem erhitzten Rohr etwas Phosphenylchlorid, welches sich sammt dem unveränderten Phosphorchlorür und Benzol in der Kugel und dem Kühler verdichtet und durch das Bleirohr f in dem Kolben B zurückfließt. Da nun das Gemisch von Phosphorchlorür und Benzol etwa bei  $80^{\circ}$ , das Phosphenylchlorid aber bei  $222^{\circ}$  siedet, so bleibt alles Phosphenylchlorid in den Kolben B zurück, während der Dampf von Phosphorchlorür und Benzol stetig das heiße Rohr passirt. Am Ende des Kühlers entweicht die Salzsäure, welche in den Flaschen H und J aufgenommen wird. Damit nicht eventuell feuchte Luft in den Apparat eintreten kann, ist das Chlorcalciumrohr g eingeschaltet. Die Oeffnung h, die gewöhnlich durch einen Hahn geschlossen ist, dient dazu, um die

Stärke der Salzsäureentwicklung zu beobachten. Es entwickeln sich übrigens leicht auch andere, wie es scheint auch phosphorhaltige Gase, die nicht absorbiert werden. Es ist zweckmäßig, die Temperatur des Porcellanrohres und die Stärke des Siedens der Flüssigkeit so zu reguliren, daß in J ein langsames aber stetiges Aufsteigen von Gasblasen zu bemerken ist. Beim Anheizen des Apparates pflegt fast immer eine sehr lebhaft Gasentwicklung einzutreten und erhitzt man das Porcellanrohr dann zu stark, so beschlägt sich die ganze Kugel E im Innern mit Kohle. Wenn der Apparat drei bis vier Tage im Gang gewesen, ist es nöthig, jeden Morgen vor dem Erhitzen des Rohres den Tubulus d zu öffnen und mit einem Glasstab durch das Porcellanrohr hindurch zu fahren. Es incrustirt sich dieses allmählig mit einer sehr dichten und harten Kohle. Die Kugel E überzieht sich nach einigen Tagen im Innern mit einer dichten Schicht von amorphem Phosphor, der einen Einblick in das Innere verhindert. Ich habe durchschnittlich, wenn der Apparat von 8 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends im Gang war, täglich 100 Grm. Phosphenylchlorid erhalten, mitunter jedoch mehr, mitunter weniger. Das Gemisch läßt sich etwa bis zur Hälfte in Phosphenylchlorid überführen; alsdann destillirt man am besten ab und bringt das niedriger Siedende in den Apparat zurück. Um den Kolben B zu entleeren ist es nur nöthig, denselben gelinde zu erhitzen und das Rohr g zu verschließen, es wird dann alles in A hinübergedrückt.

Die Porcellanrohre habe ich von der Berliner Königl. Porcellanmanufactur bezogen; sie hielten meistens sehr gut, doch ist auch nach längerer Zeit das eine und andere zersprungen, so daß immerhin der Apparat vorsichtig zu handhaben ist. Viel leichter als ein Zerspringen tritt ein gänzlich Verstopfen des Porcellanrohres ein, länger als 8 Tage hat fast keines gebraucht werden können. Wegen der großen

Härte der abgeschiedenen Kohle muß man die Rohre dann förmlich ausbohren lassen.

Das durch einmalige Fractionirung erhaltene Phosphenylchlorid ist noch unrein. Es enthält noch freien Phosphor aufgelöst und eine weiße, an der Luft sich entzündende organische Phosphorverbindung und zwar um so mehr von dieser bei je höherer Temperatur das Phosphenylchlorid dargestellt ist. Wenn das Chlorid auch bei dem richtigen Siedepunkt völlig klar übergeht, so scheidet sich doch beim Stehen, besonders im Sonnenlicht, wieder amorpher Phosphor aus. Am besten destillirt man zuerst Phosphenylchlorid für sich, zuletzt unter Zusatz von etwas Phosphenyltetrachlorid. Diefs führt den Phosphor in Phosphorchlorür über, welches mit den ersten Tropfen des Phosphenylchlorids übergeht.

Die weiße selbstentzündliche organische Phosphorverbindung tritt neben freiem Phosphor in ziemlich bedeutender Menge bei der ersten Destillation des rohen Phosphenylchlorids auf. Sie wird später ausführlich beschrieben werden.

Außer dem eben beschriebenen Apparat habe ich noch einen anderen construirt, der sich auf das nämliche Princip gründet und zur Darstellung von größeren Mengen Phosphenylchlorid dienen soll. Er ist auf Taf. II. in Vorder- (Fig. 1) und Seitenansicht (Fig. 2) und im Grundrifs (Fig. 3) abgebildet.

Wir haben zunächst wieder wie bei dem zuletzt beschriebenen Apparat die beiden Kolben A und B mit den entsprechenden Röhren. Das Porcellanrohr (k, Fig. 3) führt aber nicht zu der Kugel E, sondern das obere Ende desselben ist vermittelst Kautschuks luftdicht in ein weites Bleirohr eingesetzt, an welches ein langes engeres Bleirohr  $\alpha$  (Fig. 2) angelöthet ist, das zu dem Kolben L führt. Dieser befindet sich in dem Wasserbade K, so daß er bis auf den kurzen

herausragenden Theil des Halses auf 100° erhitzt werden kann. Der Gummistopfen, welcher diesen Kolben verschließt, hat außerdem noch zwei Durchbohrungen. Durch die eine geht das Glasrohr s (Fig. 2), das rechtwinkelig umgebogen, am herausragenden Theil ausgezogen und zugeschmolzen ist, bis dicht auf den Boden, durch die andere Bohrung ein Bleirohr, das wie Rohr b im Kolben B beschaffen und durch ein weiteres Bleirohr wie c mit einem zweiten Porcellanrohr k<sub>11</sub>, das sich im Glaser'schen Ofen II. befindet, verbunden ist. Von diesem zweiten Porcellanrohr führt dann ein Bleirohr nach dem Kolben N, der genau so wie L eingerichtet ist. Das Porcellanrohr k<sub>11</sub>, endlich führt zu der dreifach tubulirten Kugel E und hier ist die Einrichtung genau wie bei dem ersten Apparat, das Bleirohr führt also zu dem Kolben zurück. Um den Apparat in Gang zu setzen werden zuerst die Porcellanrohre in den drei Glaser'schen Oefen wie vorher erhitzt, die Wasserbäder K und M angeheizt und dann das Flüssigkeitsgemisch in B zum Sieden gebracht. Das im ersten Ofen gebildete Phosphenylchlorid condensirt sich dann im Kolben L, während Phosphorchlorür und Benzoldampf das zweite Rohr passiren; das hier gebildete Phosphenylchlorid condensirt sich in N und das im letzten Rohr gebildete Phosphenylchlorid wird in den Kolben B zurückgeführt. Durch diesen Apparat wird also die dreifache Menge Phosphenylchlorid in derselben Zeit gebildet, wie in dem ersten Apparat. Die Flasche P (Seitenansicht Fig. 2) dient dazu, um ein Austrocknen der beiden Wasserbäder, die mit einander communiciren, zu verhindern. Alles Wasser, welches (also schon etwas gewärmt) von dem Kühler abfließt, läuft in diese Flasche und von da durch das Rohr y in die beiden Wasserbäder. Sobald aber das Niveau, welches diese haben sollen, erreicht ist, fließt durch das Rohr x, welches natürlich die entsprechende Länge haben

mufs, alles Wasser ab. Verdunstet jetzt in L und in M Wasser, so würde dort das Niveau sinken, also von P immer wieder hinein fliefsen.

Der beschriebene Apparat wirkt ausgezeichnet, natürlich nur bei einem Gasdruck, welcher in den drei Oefen die Porcellanröhren auf die nöthige Temperatur zu bringen vermag. Die durch Stopfen verschlossenen Oeffnungen der oberen und unteren weiten Bleirohre dienen wie beim vorigen Apparat dazu, die Porcellanrohre von Zeit zu Zeit zu reinigen. Zum Verbinden der weiteren Bleirohre mit den engeren an den oberen Theilen der Porcellanrohre mufs nicht zu leicht schmelzbares Loth genommen werden, da sonst durch den sehr heifsen Dampfstrom sofort ein Leck eintritt. Ich habe häufig durch benetzte Leinwand diese Löthstellen stetig etwas abkühlen müssen. Die Glasrohre s und r dienen bei geschlossenem Rohr g und Erwärmen des Kolbens B dazu, um die Kolben L und M zu entleeren. Man bricht dazu die Spitzen der Rohre s und r ab und schmilzt dieselben hernach wieder zu.

Ein solcher oder ähnlicher Apparat würde sich auch wahrscheinlich zur Darstellung des Chlorids im Grofsen eignen.

### **Darstellung des Phosphenylchlorids aus Phosphorchlorür und Quecksilberdiphenyl \*).**

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl wurde bereits von E. Dreher und R. Otto \*\*) gleich nach der Entdeckung des Quecksilberdiphenyls studirt, in der Erwartung, dafs sich so Triphenylphosphin bilden werde. Dreher und Otto erhitzen dazu Quecksilber-

\*) Vgl. Michaelis und Gräff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 922.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. 154, 180.



diphenyl und Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 180° und constatirten auch die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid, ohne jedoch ein Phenylderivat des Phosphors, das sich hierbei offenbar gebildet haben mußte, isoliren zu können. Später wiederholte F. Schwarze \*) die Versuche von Dreher und Otto, ohne jedoch ein anderes Resultat zu erhalten. Schwarze liefs einen Ueberschuß von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl einwirken, konnte aber nach dem Abdestilliren des überschüssigen Phosphorchlorürs, in welchem er das gebildete Triphenylphosphin gelöst vermuthete, nur einen Rückstand erhalten, welcher Spuren von Krystallisation zeigte, der sich aber seiner geringen Menge wegen nicht untersuchen liefs. Er constatirte ebenfalls die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid.

Nach diesen negativen Resultaten schien es mir zur endgültigen Entscheidung der Frage vor allem nöthig, in großem Mafsstabe zu arbeiten. Es war also zunächst nöthig, eine gröfsere Menge von Quecksilberdiphenyl darzustellen. Das dazu nöthige Brombenzol wurde durch Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Jod erhalten. 2500 Grm. Benzol (doppelt so viel, als im Verhältnifs zum Brom nöthig) wurden mit 50 Grm. Jod versetzt, am Rückflufskühler im Wasserbade erwärmt und allmähig aus einem Scheidetrichter 2½ Kilogramm. Brom hinzugefügt. Es ist zweckmäfsig, nicht stetig tropfenweise das Brom zufliefsen zu lassen, sondern immer auf einmal einige hundert Gramme hinzuzusetzen. Man braucht dann nur ganz gelinde zu erwärmen und erhält eine ruhige und stetige Entwicklung von Bromwasserstoffgas, das man durch vorgelegtes Wasser absorbiren läfst. Nachdem alles Brom hinzugefügt und auch beim Sieden des Wassers keine nennenswerthen Mengen von Bromwasserstoff

---

\*) Journal für praktische Chemie [2] 10, 222.

entwichen, wurde das überschüssige Benzol abdestillirt und der Rückstand, welcher stärker erhitzt noch stark Bromwasserstoff entwickelte, zur Entfernung alles Broms und Jods zuerst mit Natronlauge, zuletzt wiederholt mit Wasser geschüttelt. Die dunkle, auch nach dem Trocknen mit Chlorcalcium nur unter heftigem Stossen siedende Flüssigkeit wurde dann in einer Retorte auf 120 bis 130° erhitzt und mittelst eines kräftigen, in den Tubulus der Retorte geleiteten Stromes von Wasserdampf überdestillirt. Das von dem Wasser getrennte und mit Chlorcalcium getrocknete Brombenzol wurde mit Thermometer für sich destillirt und ergab sich als fast ganz reines, bei 154° siedendes Monobrombenzol. Aus den angewandten 2½ Kilogrm. Brom wurden so 2 Kilogrm. reines Monobrombenzol erhalten. Letzteres wurde dann nach der Methode von Dreher und Otto in Portionen von 250 Grm. (mit dem gleichen Volum wasserfreien, bis 140° siedenden Steinkohlentheers versetzt) unter Anwendung von 6 Kilogrm. 1 bis 0,8 procentigem Natriumamalgam und 20 Grm. reinem Essigäther in Quecksilberdiphenyl übergeführt. Man erhitzt in mit Rückflufs versehenem Kolben im Oelbad zuerst auf 110°, dann auf 120 bis 130°. Nach sechs bis acht Stunden haben sich dicke Krusten von Bromnatrium gebildet und die Reaction ist beendet. Man filtrirt heifs, zieht den Rückstand wiederholt mit siedendem Benzol aus und destillirt aus dem Oelbad. Zuletzt läßt man die Temperatur desselben auf 160 bis 180° steigen, um den Steinkohlentheer und unverändertes Brombenzol überzudestilliren. Den Rückstand gießt man am zweckmäßigsten in eine Reibschale aus, reibt in dieser bis zum Erkalten und Erstarren des Quecksilberdiphenyls und wäscht letzteres zuletzt mit kaltem Alkohol so lange aus, bis dieser völlig farblos abläuft. Es hinterbleibt dann das Quecksilberdiphenyl als fast weisses Pulver. Das überdestillirte Gemenge von Steinkohlentheer und Brombenzol wird mit

weiteren 250 Grm. Brombenzol gemischt und wieder wie vorher verfahren. Die Ausbeute bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück; wir erhielten von 2000 Grm. Brombenzol nur 616 Grm. Quecksilberdiphenyl, also nur 13,6 pC. der theoretischen Ausbeute. Ladenburg \*) giebt an, daß er aus 5 Pfund Monobrombenzol etwa 700 Grm. Quecksilberdiphenyl erhalten habe, was einer Ausbeute von 12,4 pC. entspricht.

Dreher und Otto hatten angenommen, daß sich auch bei Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorür Triphenylphosphin bilden werde. Diefß erschien aber bei der großen Beständigkeit des Quecksilberdiphenyls durchaus unwahrscheinlich, ich vermuthete vielmehr, daß nur ein Chlor im Phosphorchlorür durch Phenyl ersetzt und so das schon auf andere Weise erhaltene Phosphenylchlorid entstehen würde. Schon ein vorläufiger Versuch mit nur kleinen Mengen Quecksilberdiphenyl bestätigte diefß durchaus. 10 Grm. Quecksilberdiphenyl wurden mit 34 Grm. reinem, bei 76 bis 78° siedendem Phosphorchlorür im zugeschmolzenem Rohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die Flüssigkeit von dem reichlich gebildeten Quecksilbermonophenylchlorid abgossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Phosphorchlorür übergegangen war, stieg das Thermometer sehr schnell und es destillirte zwischen 216 und 220° etwas einer noch trüben Flüssigkeit über, welche beim Stehen sehr wenig suspendirtes metallisches Quecksilber absetzte, und hiervon abgossen durch nochmalige Destillation vollkommen farblos erhalten wurde. Schon die kleine Menge der so erhaltenen Substanz zeigte durch ihre charakteristischen physikalischen Eigenschaften, namentlich Siedepunkt und Geruch, daß sich meine

---

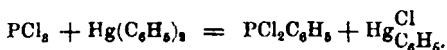
\*) Ann. Chem. Pharm. 178, 151.

Vermuthung bestätigt und dafs hier Phosphenylchlorid vorlag. Zum sicheren Nachweis wiederholte ich den Versuch mit 30 Grm. Quecksilberdiphenyl und erhielt so etwa 5 Grm. reines, bei 220° siedendes Phosphenylchlorid. Die Analyse ergab :

0,2245 Grm. Substanz lieferten 0,8562 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	89,66.	89,20.

Aus einem Theil des Phosphenylchlorids wurde zur weiteren Bestätigung Phosphenyltetrachlorid dargestellt und hieraus bei 158° schmelzende Phosphenylsäure (siehe hierüber weiter unten) erhalten. Danach geht also die Umsetzung zwischen Phosphorchlorür und Quecksilberdiphenyl bei einem Ueberschufs des ersteren nach der Gleichung vor sich :

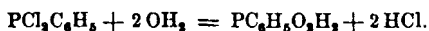


Diese Bildungsweise des Phosphenylchlorids ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil sie allgemein ist. Man kann so einerseits die Toly- und Naphtylverbindungen unter Anwendung von Quecksilberditolyl oder -dinaphtyl erhalten, anderseits die Phenylverbindungen von Arsen, Antimon u. s. w. darstellen. Als Darstellungsmethode für Phosphenylchlorid ist dagegen die vorher beschriebene : Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol, bei weitem vorzuziehen.

Ich gehe jetzt dazu über, das Phosphenylchlorid und dessen Derivate zu beschreiben. Letztere wurden theils von mir allein, theils in Gemeinschaft mit Schülern des hiesigen Laboratoriums dargestellt. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenfassung der früher schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft in gedrängter Kürze veröffentlichten Publikationen. Aus letzteren ist auch der Antheil, den die betreffenden Schüler an dieser Arbeit nahmen, zu ersehen.

**Phosphenylchlorid und Derivate.***Phosphenylchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-PCl<sub>2</sub> \*).*

Das Phosphenylchlorid bildet eine farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, von durchdringendem, an Phenylphosphin erinnerndem Geruch. Enthält das Chlorid Salzsäure absorbiert (was immer der Fall ist, wenn es nicht sehr häufig destillirt), so tritt dieser Geruch sehr zurück, wird aber sehr deutlich bemerkbar, wenn man einige Tropfen in wenig Wasser fallen läßt. Es siedet bei 222° (uncorr.) unter schwacher Bräunung. Das spec. Gewicht bei 20° ist = 1,319. Mit Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältniß mischbar. Mit Wasser zersetzt es sich unter starker Erwärmung nach der Gleichung :



Die so gebildete phosphenylige Säure scheidet sich als erst allmählig erstarrendes Oel ab, so daß scheinbar unzersetztes Phosphenylchlorid zurückbleibt. Reines Phosphenylchlorid scheidet, wenn man das zur Zersetzung dienende Wasser kühlt, keinen Phosphor aus. Läßt man aber das Wasser sich erwärmen, so erfolgt eine geringe Abscheidung von amorphem Phosphor. Das Phosphenylchlorid löst sehr leicht Phosphor auf und läßt sich dann sehr schwer wieder durch Destillation hiervon befreien. Ein solch' phosphorhaltiges Phosphenylchlorid wird beim Stehen, rascher im Sonnenlicht, zuerst gelb und scheidet dann Flocken von amorphem Phosphor aus. Es scheint übrigens, als ob ganz phosphorfrees Phosphenylchlorid im Sonnenlicht unter geringer Zersetzung etwas Phosphor ausscheide. Wenigstens habe ich dieses bei Phosphenylchlorid, welches bei der Analyse völlig richtige Zahlen gab, öfters beobachtet. Phos-

\*) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 602 u. 816.

phenylchlorid von verschiedenen Darstellungen her gab bei der Analyse folgende Zahlen :

- I. 0,3923 Grm. Substanz gaben 0,6279 AgCl = 0,1553 Cl  
 0,3275 Grm. gaben 0,4795 CO<sub>2</sub> = 0,1308 C und 0,0840 H<sub>2</sub>O  
 = 0,009334 H.  
 0,5321 Grm. gaben 0,3257 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub> = 0,09098 P.
- II. 0,4138 Grm. Substanz gaben 0,6592 AgCl = 0,1631 Cl.  
 0,2935 Grm. Substanz gaben 0,4274 CO<sub>2</sub> = 0,1166 C und  
 0,0795 H<sub>2</sub>O = 0,008834 H.  
 0,5064 Grm. Substanz gaben 0,3124 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub> = 0,08725 P.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	39,66	39,60	39,41
C	40,23	39,93	39,72
H	2,79	2,85	3,01
P	17,32	17,10	17,23
	100,00	99,48	99,37.

Das Phosphenylchlorid addirt sehr leicht Chlor und Brom unter starker Erwärmung und verbindet sich auch mit Sauerstoff und Schwefel.

*Phosphenyltetrachlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>4</sub> \*).*

Leitet man zu gut abgekühltem Phosphenylchlorid trockenes Chlor, so bemerkt man, dafs die Wände sich sofort mit weifsen Nadeln überziehen. Das Chlor, welches man, um ein Verstopfen des Einleitungsrohres zu verhindern, nur auf die Oberfläche des Chlorids leiten mufs, wird sehr begierig und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung absorbirt und es erstarrt allmähig das Ganze zu einer breiförmigen Masse, die nach öfterem Durchstechen der oberen festen Kruste und Durcharbeiten des Ganzen mit einem Glasstabe allmähig völlig fest und trocken wird. Dieselbe hat eine citronengelbe Farbe und enthält noch etwas anhaftendes überschüssiges Chlor. Hiervon be-

\*) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 817.

freit man es durch einen anhaltenden Strom trockener Kohlen- säure. Bisweilen bleibt die Masse auch nach lang anhalten- dem Einleiten von Chlor breiförmig, namentlich wenn man nicht sehr gut gekühlt hatte. Es erstarrt dann das Ganze nach einiger Zeit von selbst zu einer steinharten Masse, die ohne Zertrümmerung des Kolbens nicht aus diesem zu ent- fernen ist.

Das so dargestellte Tetrachlorid hat immer eine gelbe Farbe, welche jedoch für die Substanz nicht wesentlich zu sein scheint und vielleicht von etwas anhaftendem Chlor hervorgebracht wird. Leitet man in ganz reines Phosphenyl- chlorid, welches sich in einer unten zugeschmolzenen und oben etwas ausgezogenen Glasröhre befindet, völlig (durch  $P_2O_5$ ) getrocknetes Chlor, so dafs nur etwa ein Drittheil des Chlors in Tetrachlorid übergeführt wird, schmilzt dann das Rohr zu und erhitzt im Wasserbad, so löst sich das Tetra- chlorid in dem überschüssigen Phosphenylchlorid auf und scheidet sich beim Erkalten in schön weissen, wie es scheint, monoklinen Prismen ab. Die Analyse ergab :

0,4588 Grm. Substanz lieferten 1,0500 AgCl.

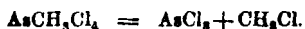
	Berechnet für $C_6H_5PCl_4$	Gefunden
Cl	56,80	56,61.

Das Phosphenyltetrachlorid schmilzt bei  $73^\circ$  zu einer klaren farblosen oder schwach gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Erhitzt man es in offenem Röhrchen höher, so sublimirt es theilweise, theilweise zerfällt es in Phosphenylchlorid und freies Chlor. Das Phos- phenyltetrachlorid verhält sich also in dieser Beziehung ganz dem Phosphorpentachlorid analog.

Es war interessant, das Verhalten des Phosphenyltetra- chlorids beim Erhitzen \*) im zugeschmolzenen Rohr kennen

\*) Vgl. Michaelis und Kammerer, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft **8**, 1307.

zu lernen. Wahrscheinlich mußte dabei ein dem Arsenomomethyltetrachlorid analoges Zerfallen eintreten. Dieses zerfällt bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlormethyl- und Arsenchlorid :



Dem entsprechend mußte Phosphenyltetrachlorid in Monochlorbenzol und Phosphorchlorür zerfallen. Beim Erhitzen auf 100° zeigte sich zunächst keine Veränderung. Beim Erhitzen auf 140° hatte sich das Chlorid dagegen fast vollständig in eine Flüssigkeit verwandelt. Der neben dieser vorhandene schön krystallisirte Körper erwies sich als unverändertes Tetrachlorid, das sich in der Wärme in der Flüssigkeit gelöst hatte und beim Erkalten auskrystallisirt war. Diese Krystalle wurden bei weiterem Erhitzen auf 180° ebenfalls in eine Flüssigkeit verwandelt. Letztere ergab bei der fractionirten Destillation einen bei 78°, einen von 100 bis 140° und einen bis 200° siedenden Theil. Ersterer rauchte an der Luft stark, zersetzte sich mit Wasser vollständig unter Bildung von Salzsäure und phosphoriger Säure und war somit Phosphorchlorür. Der zweite wurde mit Wasser geschüttelt, um anhängendes Phosphorchlorür zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Flüssigkeit zeigte dann den Siedepunkt (138°) und alle Eigenschaften des Monochlorbenzols. Eine Chlorbestimmung ergab :

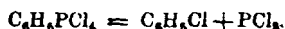
0,4603 Grm. Substanz lieferten 0,5828 AgCl = 0,1441 Cl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	31,55	31,32.

Der letzte höher siedende Theil wurde stets nur in sehr geringer Menge erhalten. Er zeigte nie einen constanten Siedepunkt und besaß die Eigenschaften eines Gemisches höher gechlorter Benzole. Die Zersetzung des Tetrachlorids

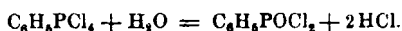


im geschlossenen Rohr war demnach wirklich auf die vermuthete Weise vor sich gegangen. Sie läßt sich durch die Gleichung ausdrücken :

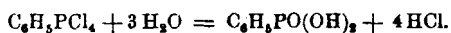


Da das Tetrachlorid, wie aus dem Verhalten beim Erhitzen im offenen Rohr hervorgeht, theilweise in Phosphenylchlorid und Chlor zerfällt, so erklärt sich aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von freiem Chlor und schon gebildetem Monochlorbenzol leicht die Entstehung des beobachteten, höher gechlorten Benzols.

Wasser und Hydroxylgruppen gegenüber verhält sich das Phosphenyltetrachlorid ganz wie Phosphorpentachlorid. Es raucht an feuchter Luft und zerfließt allmählig zu Phosphenyloxychlorid :

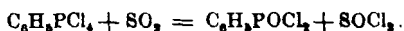


Dasselbe findet beim Eintragen in Wasser unter beträchtlicher Erhitzung und starkem Zischen statt. Das zuerst gebildete Oxychlorid zersetzt sich mit mehr Wasser zu der entsprechenden Säure, welche ich Phosphenylsäure (Phenylphosphinsäure) genannt habe :



Wendet man hierbei nicht zu viel Wasser an, so krystallisirt die Säure beim Erkalten sofort aus.

Leitet man trockene schweflige Säure zu Phosphenyltetrachlorid, so zerfließt dieses unter starker Wärmentwicklung zu einer schwach gelben Flüssigkeit, welche bei der Destillation ganz glatt Thionylchlorid (Siedepunkt 80°) und Phosphenyloxychlorid liefert :



Essigsäure wirkt ziemlich heftig auf das Tetrachlorid ein, unter Bildung von Chloracetyl und Phosphenyloxychlorid :



Aus allen diesen Umsetzungen geht hervor, daß Phosphoryltetrachlorid dem Phosphorpentachlorid ganz analog wirkt. Ich glaube danach, daß sich das Phosphoryltetrachlorid als allgemeines Reagens zur Darstellung von Chloriden besonders in der organischen Chemie empfehlen dürfte. Das sich bei der Einwirkung bildende Oxychlorid läßt sich jedenfalls seines hohen Siedepunktes (258°) wegen immer dann von dem entstandenen Chlorid sehr leicht durch fractionirte Destillation trennen, wenn eine Trennung von Phosphoroxychlorid (Siedepunkt 110°) auf diese Weise nur sehr mühsam, wenn nicht unmöglich ist.

*Phosphorylchlorobromid* \*),  $C_6H_5PCl_2Br_2$ .

Bekanntlich vereinigt sich Phosphorchlorür nur sehr langsam mit Brom zu der Verbindung  $PCl_3Br_2$ . Nach Eintritt eines Phenyls an Stelle von einem Atom Chlor ist aber die Verbindungsfähigkeit mit Brom eine viel bedeutendere geworden. Läßt man unter gutem Abkühlen 1 Mol. trockenes Brom zu 1 Mol. Phosphorylchlorid fließen, so erhält man ohne irgend welche Gasentwicklung eine feste trockene gelbrothe Masse, welche in ihrem Aussehen dem Phosphorsuperbromid sehr ähnlich ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung schien mir durch die Synthese hinlänglich festgestellt.

Das Phosphorylchlorobromid giebt beim Erhitzen \*\*) zunächst schwach rothe Dämpfe, färbt sich selbst dunkler roth und sublimirt von 130° an in fächerförmig gruppirten gelbrothen monoklinen Krystallen. Es schmilzt erst bei 208°. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° wird es

\*) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 817.

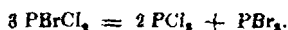
\*\*) Vgl. Michaelis und Kammerer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1307.

sehr leicht in eine Flüssigkeit umgewandelt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich starker Druck und es entwick. eine große Menge von Bromwasserstoffsäure. Die Destillation der Flüssigkeit ergab zunächst einen bis 175° siedenden Theil, aus dem sich nichts constant Siedendes isoliren liefs und der mit Wasser Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und phosphorige Säure gab. Er bestand demnach aus einem Gemisch von Phosphorchlorür und Phosphorbromür, oder aus einem Gemisch dieser Verbindungen mit  $\text{PCl}_2\text{Br}$ . Der höher (bis 250°) siedende Theil gab ebenfalls nichts constant Siedendes. Er rauchte an der Luft und zersetzte sich theilweise mit Wasser. In letzterem war dann Chlorwasserstoff und phosphenyilige Säure enthalten. Letztere wurde durch ihre charakteristische Reaction mit Eisenchlorid (siehe unten) und durch Ueberführen derselben in Phosphenylsäure nachgewiesen. Dazu wurde Chlor in die Lösung eingeleitet und eingedampft. Es krystallisirte dann die Phosphenylsäure in schiefe rhombischen Blättchen aus, mit dem ihr entsprechenden Schmelzpunkt 158° (siehe unten). Es war demnach in der Flüssigkeit Phosphenylchlorid enthalten und es wurde dieselbe, um sie hiervon zu befreien, mit heißem Wasser behandelt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Er wurde aus Alkohol unkrystallisirt und erwies sich dann seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkt (85 bis 89°) nach als Paradibrombenzol. Die Zersetzung des Phosphenylchlorobromids bei höherer Temperatur war also nach der Gleichung vor sich gegangen :

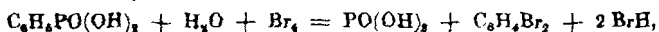


Wir haben uns vielfach bemüht, die interessante Verbindung  $\text{PBrCl}_2$  zu isoliren, aber vergebens. Die Flüssigkeit zeigte niemals einen völlig constanten Siedepunkt. Eine Verbindung  $\text{PCl}_2\text{Br}$  mußte voraussichtlich bei etwa 110° siedend. Bis zu dieser Temperatur ging nur sehr wenig über, das

meiste destillirte gegen 130°. Eine Analyse dieses Theils ergab nach wiederholtem Fractioniren 41,59 pC. Chlor und 32,58 pC. Brom, während  $\text{PCl}_2\text{Br}$  39,0 pC. Chlor und 43,9 pC. Brom verlangt. Es ist demnach wahrscheinlich, dafs wenigstens immer ein Theil des gebildeten  $\text{PBrCl}_2$  in Phosphorchlorür und Phosphorbromür zerfällt, indem :

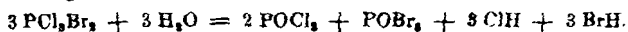


Es wird also bei der Zersetzung des Phosphenylchlorobromids gleichzeitig mit der Abspaltung des Phosphors vom Benzolkern auch ein Wasserstoff im Benzolrest ersetzt, ähnlich wie bei Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Phosphenylsäure Paradibrombenzol entsteht (siehe unten) :



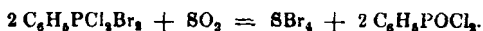
d. h. wie hier Phosphenylchlorid, so bleibt dort ein halbes Molecul Phosphenylsäure bei Anwendung gleicher Molecul Brom und Phosphenylsäure unverändert.

Mit wenig Wasser oder mit Oxalsäure bildet sich nicht allein Phosphenyloxychlorid, sondern auch eine höher siedende bromhaltige Substanz, mit mehr Wasser setzt sich dagegen alles unter Bildung von Phosphenylsäure, Brom- und Chlorwasserstoff um. Wahrscheinlich tritt also hier zunächst eine Umsetzung ein, wie sie für  $\text{PCl}_2\text{Br}_2$  von Geuther und mir nachgewiesen ist :

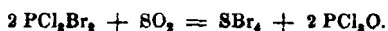


Leitet man trockene schweflige Säure zu Phosphenylchlorobromid, so zerfließt es unter Erwärmung zu einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit. Diese ergab bei der Destillation zuerst freies Brom und etwas Bromschwefel, dann Phosphenyloxychlorid und zuletzt destillirte der Rest des gebildeten Bromschwefels unter theilweiser Zersetzung über. Der Bromschwefel war an seinem eigenthümlichen Geruch und seinem Verhalten gegen Wasser leicht erkennbar. Das Phosphenyloxychlorid siedete, nachdem es einigemal fractionirt

war, bei dem ihm entsprechenden Siedepunkt 258° und gab beim Zersetzen mit Wasser Chlorwasserstoff und bei 158° schmelzende Phosphenylsäure. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen :



Der Bromschwefel,  $SBr_4$ , zerfällt aber bekanntlich in Brom und den sogenannten Halb-Bromschwefel,  $S_2Br_2$ . Auch hier ist also die Wirkung des Phosphenylchlorobromids ganz analog dem Phosphorbromchlorid, von welchem ich \*) früher gezeigt habe, dafs es sich mit schwefliger Säure nach der Gleichung umsetzt :



*Phosphenylchlorotetrabromid \*\*),  $C_6H_5PCl_2Br_4$ .*

Diese der Verbindung  $PCl_2Br_4$  analoge Substanz bildet sich unter lebhafter Erwärmung, wenn man noch 1 Mol. Brom zu der vorhin beschriebenen Verbindung hinzubringt. Anfangs breiartig, erstarrt das Gemisch bald zu einer lebhaft rothen, trockenen Masse, die beim längeren Stehen krystallinisch wird. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe in Phosphenylsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und freies Brom. Bringt man etwas dieser Verbindung zu einem Gemisch von Phosphorchlorür und Brom, so erfolgt nicht wie durch Zusatz von  $PCl_2Br_4$  ein Erstarren dieses Gemisches.

*Phosphenyloxychlorid \*\*\*),  $C_6H_5POCl_2$ .*

Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung von Phosphenylchlorid und Sauerstoff, wenn man in das erhitzte Chlorid Luft oder Sauerstoffgas einleitet. Es mufs aber dazu das

---

\*) *Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat.* 6, 296; *Jahresber. für Chemie u. s. w. f.* 1870, 281.

\*\*) *Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 6, 817.

\*\*\*) *Vgl. daselbst* 6, 818.

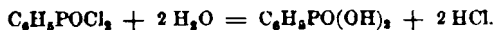
Phosphenylchlorid völlig rein sein, indem sonst, namentlich beim Einleiten von reinem Sauerstoffgas, sehr heftige Explosionen eintreten können. Es bildet sich auch, wie schon früher erwähnt, durch Einwirkung von Wasser oder von Hydroxyl enthaltenden Substanzen auf Phosphenyltetrachlorid:



Dargestellt \*) wird es am besten durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Phosphenyltetrachlorid, wobei, wie oben gezeigt, Thionylchlorür und Phosphenyloxychlorid entstehen.

Da das Thionylchlorür bei 80°, das Phosphenyloxychlorid bei 258° siedet, so ist durch ein- bis zweimalige Rectification eine sehr scharfe Trennung beider Substanzen möglich. Die schweflige Säure hat auch den weiteren Vorzug, daß sie auf das gebildete Phosphenyloxychlorid nicht weiter einwirkt, während hydroxylhaltige Substanzen immer Veranlassung zur Bildung von etwas Phosphenylsäure geben, die sich dann bei der Destillation des Oxychlorids zersetzt und so verloren geht.

Das Phosphenyloxychlorid ist eine farblose dickliche Flüssigkeit, welche bei 258° (uncorrigirt) unter allmählicher Bräunung der siedenden Flüssigkeit übergeht. Es hat (wenn frei von Salzsäure) einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch. Das spec. Gewicht ist bei 20° = 1,375. Mit Wasser zersetzt es sich bei weitem langsamer als Phosphoroxychlorid unter Erwärmung in Salzsäure und Phosphenylsäure:



Die Analyse ergab:

0,4822 Grm. Substanz lieferten 0,7033 AgCl.

0,5324 Grm. Substanz lieferten 0,7825 AgCl.

---

\*) Vgl. Michaelis und Kammerer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1307.

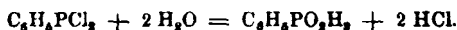
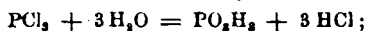
	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Cl	36,41	36,08	36,36.

Die Siedepunktsdifferenz zwischen Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid ist nahezu dieselbe, wie zwischen Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür :  $258 - 222 = 36$ ,  $110 - 78 = 32^{\circ}$ .

Nachdem ich die Additionsproducte des Phosphenylchlorids beschrieben habe, wende ich mich jetzt zu den Umsetzungsproducten des Phosphenylchlorids und den Additionsproducten derselben : der phosphenyigen Säure und der Phosphenylsäure. Von diesen entspricht die erstere der phosphorigen, die letztere der Phosphorsäure.

*Phosphenyliche Säure* \*),  $C_6H_5PO_2H_2$ .

Phosphenylchlorid zersetzt sich mit Wasser ziemlich lebhaft und unter starker Erhitzung, wobei sich, wie schon oben angegeben, unter Umständen etwas amorpher Phosphor ausscheidet. Die Umsetzung ist ganz der des Phosphorchlorürs entsprechend; wie bei diesem sich phosphorige Säure bildet, so entsteht hier phosphenyliche Säure :



Zur Darstellung dieser Säure läßt man Phosphenylchlorid aus einem Scheidetrichter langsam in Wasser eintropfen und erwärmt zuletzt das Ganze bis zum Sieden. Man beobachtet bei der Zersetzung, daß sich zu Anfang eine ölförmige Schicht am Boden absetzt. Es ist dieß jedoch nicht unzer-

\*) Vgl. Michaelis und Ananoff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1688 und J. Ananoff: „über die phosphenyliche Säure, die Constitution der phosphorigen Säure und über einige neue Phosphorbasen.“ Inauguraldissertation. Zürich 1875, S. 6 u. ff.

setztes Phosphenylchlorid, sondern die gebildete Säure, welche sich erst beim Sieden des Wassers vollständig löst. Man filtrirt rasch durch ein Faltenfilter und dampft im Kohlensäurestrom ein. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich dann die Säure ölförmig aus und erstarrt erst allmählig. Gleichzeitig setzen sich bei niedriger Temperatur ausgeschiedene Krystalle der Säure oberhalb der öligen Masse an. Durch Abgießen der wässerigen Lösung, Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen über Kalk im Vacuum, zur Vertreibung anhängender Salzsäure, wird sie sofort rein erhalten, wie folgende Analyse zeigt :

0,3642 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,6684  $\text{CO}_2$ ,  
entsprechend 0,1823 C, und 0,1674  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,0186 H.

0,732 Grm. Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen \*) gab  
0,57  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_3$ , entsprechend 0,159 P.

	Berechnet	Gefunden
C	50,70	50,06
H	4,92	5,10
P	21,83	21,72
O	22,55	—
	100,00.	

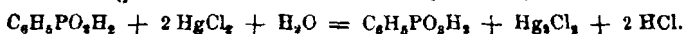
Uebrigens kann man auch das Filtrat im Kohlensäurestrom bis zur Trockne eindampfen. Durch die Kohlensäure wird die anhaftende Salzsäure fast ganz vertrieben.

Die so erhaltene *phosphenylige Säure* ist eine weiße, feste Substanz, welche in Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in warmem sehr leicht löslich; bei einer Temperatur von  $14^\circ\text{C}$ . lösen sich in 100 Th. Wasser 7,24 Th. phosphenyliger Säure; bei  $100^\circ\text{C}$ . lösen sich dagegen in 100 Th. Wasser 211,44 Th. der Säure. Der Schmelzpunkt der Säure liegt ungefähr bei  $70^\circ\text{C}$ ., ihr Er-

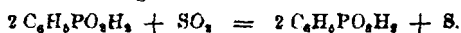
\*) Da beim directen Erhitzen dieses Gemisches sehr leicht ein Verpuffen und Herausschleudern der Masse eintritt, so ist es nöthig, das Gemisch messerspitzenweise in einen glühenden Tiegel einzutragen.



starrungspunkt im Capillarröhrchen etwa bei 66° C. Auch in Alkohol und Aether ist sie löslich. In ihrem Verhalten zeigt die phosphenylige Säure große Analogie mit der phosphorigen Säure; an der Luft ist sie sehr beständig; durch oxydirende Substanzen, sowie durch schweflige Säure, Quecksilberchlorid u. s. w. wird sie jedoch schnell in Phosphenylsäure übergeführt. Bringt man zu einer Lösung der phosphenyligen Säure Quecksilberchlorid hinzu, so bleibt sie erst klar; beim Kochen scheidet sich sofort ein schwerer weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel) ab:

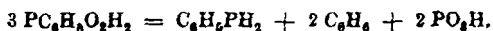


Schweflige Säure wird erst durch längeres Kochen unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel reducirt:

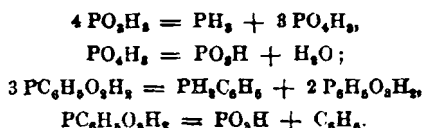


Durch Einwirkung von Wärme schmilzt die phosphenylige Säure zu einer klaren Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich, indem sich sofort ein höchst unangenehmer Geruch nach Phenylphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ , bemerkbar macht. Um die Zersetzung zu untersuchen, wurden etwa 2 Grm. von der Säure der trockenen Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen, indem zugleich ein Thermometer in die Flüssigkeit eingesetzt wurde. Bei 170° C. wird der Geruch nach Phenylphosphin bemerkbar und bei 250° C. destillirt unter lebhaftem Schäumen eine farblose Flüssigkeit über. Die Säure bleibt bei der Destillation erst vollständig farblos, wird aber dickflüssig und bräunt sich nur zuletzt etwas.

Die Untersuchung des Rückstands zeigte, dafs er aus Metaphosphorsäure bestand. Die Flüssigkeit bestand, wie die fractionirte Destillation ergab, aus Benzol und Phenylphosphin, welches letztere jedoch nur in kleinen Mengen erhalten werden konnte:



Wahrscheinlich bildet sich hierbei zuerst Phenylphosphin und Phosphenylsäure; gerade so, wie sich aus phosphoriger Säure Phosphorwasserstoff und Orthophosphorsäure bilden. Während letztere dann in Wasser und Metaphosphorsäure sich spaltet, zerfällt die Phosphenylsäure in Benzol und Metaphosphorsäure:



Ich hoffte die Ausbeute an Phenylphosphin dadurch vergrößern zu können, daß ich die trockene Destillation der Säure bei Gegenwart von trockener phosphoriger Säure vornahm. Jedoch auch hier erwies sich die Ausbeute so gering, daß sich diese Zersetzung als Darstellungsmethode für Phenylphosphin nicht eignet.

#### *Salze der phosphenyligen Säure.*

Die Alkalisalze der phosphenyligen Säure sind im Allgemeinen in Wasser sehr leicht löslich und zerfließen an der Luft; sie verhalten sich in dieser Hinsicht wie Salze der phosphorigen Säure. Die Salze der alkalischen Erden sind auch in Wasser löslich, jedoch nicht zerfließlich. Besonders ist das Barytsalz durch seine gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Die Salze der schweren Metalle sind im Allgemeinen in Wasser nicht löslich.

*Phosphenyligsäures Kali*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{HK} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . — Phosphenylige Säure wurde in Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Kalihydrat versetzt. Beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum bildeten sich dann kleine, weißef, glänzende Nadeln. Durch die Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol war es leicht vom überschüssigen Kalihydrat zu

befreien und so das reine Salz zu erhalten, welches bei einer Analyse folgende Zahlen ergab :

0,2500 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,8065 CO<sub>2</sub>,  
entsprechend 0,0836 C, und 0,102 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0113 H.

	Berechnet	Gefunden
C	83,33	83,44
H	4,63	4,52
P	14,35	—
O	29,63	—
K	18,06	—
	<hr/> 100,00.	

Die Bestimmung des Kaliums mußte zugleich die Frage entscheiden, ob die Säure zwei- oder einbasisch sei. Durch Schmelzen \*) des wasserfreien Salzes im Platintiegel mit salpetersaurem Ammoniak mußte man im ersten Falle, wenn also das Salz zwei Kaliumatome auf ein Phosphoratom enthielt, pyrophosphorsaures Kali erhalten, im zweiten Falle dagegen, falls es nur ein Atom Kalium enthielt, metaphosphorsaures Kali. Der Versuch ergab, daß letzteres entstand.

0,303 Grm. trockener Substanz mit salpetersaurem Ammoniak geschmolzen gab 0,2014 metaphosphorsaures Kali, entsprechend 0,0665 K.

	Berechnet	Gefunden
K	21,67	21,94.

Das Kalisalz ist schwer verbrennlich, deshalb ist es nöthig, nach Schluß der Verbrennung längere Zeit, über eine Stunde, Sauerstoff durchzuleiten. Am besten ist es, die Verbrennung im Sauerstoffstrome vorzunehmen.

Die Formel des Salzes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>HK + 2 H<sub>2</sub>O zeigt also, daß trotz des Ueberschusses von Kalihydrat nur ein Atom Wasserstoff der phosphenyigen Säure durch Kalium ersetzt wird, die Säure also einbasisch ist. Das Salz ist an der Luft

\*) Auch hier muß wie bei der Kaliumbestimmung die mit salpetersaurem Ammoniak gemengte Substanz messerspitzenweise in einen erhitzten Platintiegel eingetragen werden.

äußerst zerfließlich, muß daher in geschlossenen Röhren abgewogen werden.

*Phosphenyligsaures Ammoniak*,  $C_6H_5PO_2H \cdot NH_4$ . — In Wasser gelöste phosphenylige Säure wurde mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, dann auf dem Wasserbade etwas concentrirt und über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt. Nach einigen Tagen schied sich das Ammoniaksalz in kleinen, gelblichweißen Krystallen aus. Nach dem Trocknen der Krystalle über Schwefelsäure im Vacuum ergab die Elementaranalyse folgende Zahlen :

0,2900 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,5815  $CO_2$ ,  
entsprechend 0,1300 C, und 0,1730  $H_2O$ , entsprechend 0,0192 H.

	Berechnet	Gefunden
C	45,28	44,8
H	6,30	6,6
P	19,50	—
N	8,80	—
O	20,12	—
	-----	
	100,00.	

Die Formel des Salzes  $C_6H_5PO_2H \cdot NH_4$  zeigt wiederum, daß nur ein Wasserstoffatom der Säure durch Ammonium ersetzt ist.

Das Ammoniaksalz ist an der Luft sehr zerfließlich. Es löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in sehr schönen, gelblichweißen, schiefrhombischen Tafeln.

*Phosphenyligsaure Baryt*,  $(C_6H_5PO_2H)_2Ba + 4 H_2O$ . — Phosphenylige Säure wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat neutralisirt, filtrirt und auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines Krystallhäutchens eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich das Salz in schönen, schiefrhombischen Krystallen aus. Dieselben ergaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure :

0,5020 Grm. bei 160° bis zum constanten Gewicht getrocknet verloren 0,0750 Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
4 H <sub>2</sub> O	14,6	14,8.

0,4270 Grm. trockene Substanz gab 0,2340 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,1380 Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	32,69	32,32.

Das Barytsalz hat also die Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>Ba + 4H<sub>2</sub>O und es ist in diesen auch nur ein Wasserstoffatom der phosphenyiligen Säure durch die äquivalente Menge Baryum ersetzt. An der Luft zerfällt das Salz zu einem weissen Pulver, indem es sich zu phosphenylsaurem Baryt oxydirt. Es ist in Alkohol löslich.

*Phosphenyligsaurer Kalk*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>Ca. — Eine wässrige Lösung von phosphenyli-ger Säure wurde mit Kalkwasser neutralisirt, filtrirt und über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Das Calciumsalz schied sich dann nach einigen Tagen in blätterigen Krusten ab.

Nach dem Trocknen des Salzes im Luftbade bei 150° ergab die Analyse :

0,5830 Grm. Substanz gab 0,1830 CaCO<sub>3</sub>, entsprechend 0,0732 Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	12,42	12,55.

Das Salz ist ebenfalls in Alkohol löslich.

*Phosphenyligsaurer Eisenoxyd*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>Fe. — Eine wässrige Lösung der phosphenyiligen Säure wurde mit Natronlauge neutralisirt, bis zum Kochen erhitzt und mit Eisenchlorid versetzt. Es entstand sogleich ein weisser körniger Niederschlag, der abfiltrirt und gut mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen des Salzes im Luftbade ergab die Analyse folgende Zahlen :

0,3700 Grm. Substanz gab 0,0630 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend 0,0441 Fe.

	Berechnet	Gefunden
Fe	11,72	11,92.

Das Eisensalz ist in Wasser und kalter Salzsäure unlöslich, löslich dagegen in heißer concentrirter Salzsäure. Das Charakteristische des Eisensalzes ist, daß es beim Erkalten einer heißen salzsauren Lösung als eine weißse harzige, sehr dehnbare Masse wieder ausfällt, die erst beim vollständigen Erkalten spröde wird und wieder ihre krystallinische Natur annimmt. Erhitzt man das Ganze wiederum, so schmilzt das Eisensalz zuerst und bleibt als eine klare ölige Schicht am Boden des Gefäßes liegen, die sich nach und nach auflöst. Erhitzt man das Eisensalz im Luftbade auf 180° C., so entzündet es sich von selbst und brennt mit einer gelblichen Flamme.

*Phosphenyligsaures Bleioxyd*,  $(C_6H_5PO_2H)Pb$ . — Eine wässerige Lösung von phosphenyligsaurem Natron wurde mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entstand ein geringer körniger Niederschlag, welcher der angewandten Menge der Säure nicht entsprach. Erst auf Zusatz von Essigsäure bildeten sich schöne perlmutterglänzende Krystallschuppen. Das Bleisalz krystallisirt, wie bei vielen Salzen der Fall ist, erst in saurer Lösung. Nachdem die Krystalle mit Wasser gut ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet waren, ergab die Analyse folgende Zahlen :

0,1730 Grm. Substanz gab 0,1080  $PbSO_4$ , entsprechend 0,0737 Pb.

	Berechnet	Gefunden
Pb	42,33	42,6.

Aus der Zusammensetzung aller dieser Salze geht zunächst auf das Bestimmteste hervor, daß die phosphenylige Säure nur einbasisch ist, obgleich sie (außer in dem aromatischen Rest) zwei Wasserstoffatome enthält. Ich werde hierauf weiter unten bei der Besprechung der Constitution der phosphenyligen Säure zurückkommen.

*Reactionen der phosphenyligen Säure.* — Silbernitrat giebt einen weißen Niederschlag, der sich sogleich bräunt

und durch Kochen ganz schwarz wird. Es findet eine Abscheidung von metallischem Silber statt.

Quecksilberoxydulnitrat giebt einen weissen Niederschlag, der erst durch Kochen ganz schwarz wird, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Nebenbei bilden sich auf der Oberfläche des Niederschlags weisse glänzende Krystalle, wahrscheinlich ein Quecksilberoxydulsalz von gebildeter Phosphensäure.

Chlorbaryum giebt weder in der Kälte, noch in der Wärme einen Niederschlag.

Eisenchlorid bewirkt einen weissen körnigen Niederschlag von phosphenylygsaurem Eisenoxyd, der in der Kälte selbst von concentrirter Salzsäure nicht gelöst wird. Dieser Niederschlag ist für die Säure sehr charakteristisch (siehe auch unter dem entsprechenden Eisensaize).

Quecksilberchlorid giebt in der Wärme sofort eine Abscheidung von Calomel.

Schweflige Säure scheidet nach längerem Kochen Schwefel ab.

Metallisches Zink bewirkt, wie in einer Lösung von phosphoriger, so auch in der von phosphenylyger Säure sofort eine Wasserstoffentwicklung unter Bildung des betreffenden Salzes.

*Reactionen des neutralen phosphenylygsauren Natrons.*

Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag. Auf Zusatz von viel Ammoniak entsteht eine geringe Fällung.

Chlorbaryum giebt keinen Niederschlag.

Kupfersulfat giebt einen weissen körnigen, auf Zusatz von Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag. Das phosphenylygsaure Kupferoxyd ist nicht beständig; es wird zu Kupferoxydulsalz reducirt.

Zinksulfat giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in concentrirter Salzsäure leicht, in verdünnten Säuren schwer löslich ist.

Nickelsulfat giebt einen grünlichen, flockigen Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst.

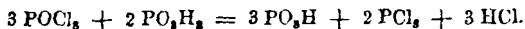
Kobaltnitrat giebt erst beim Kochen einen Niederschlag, der in Säuren sich leicht löst.

Wismuthnitrat giebt einen in Säuren leicht löslichen, käsigen Niederschlag.

*Ueber die Constitution der phosphoryligen und der phosphorigen Säure.*

Ueber die Constitution der phosphorigen Säure bestehen zweierlei Ansichten. Obschon bereits 1828 H. Rose \*) die Säure für zweibasisch erklärte und A. Würtz \*\*) diese Auffassung bestätigte, hat doch neuerdings eine andere Ansicht Anhänger und Vertheidiger gefunden \*\*\*).

Nach dieser betrachten manche Chemiker die phosphorige Säure als ein Trihydroxyderivat des dreiwertigen Phosphors  $[P(OH)_3]$ , indem sie sich auf die Bildung der phosphorigen Säure aus Phosphorchlorür und Wasser stützen. Geuther †) liess Phosphoroxychlorid auf phosphorige Säure einwirken und erhielt dabei Phosphorchlorür, Metaphosphorsäure und Salzsäure :



Aus der leichten Rückbildung von Phosphorchlorür aus phosphoriger Säure schloß Geuther, dafs das Phosphor-

\*) Pogg. Ann. **9**, 23.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. **58**, 62.

\*\*\*) Siehe die Literaturzusammenstellung bei Zimmermann, Ann. Chem. Pharm. **175**, 1.

†) Journal für praktische Chemie [2] **6**, 359.



chlorür in der That das der phosphorigen Säure entsprechende Chlorid sei, und dafs deshalb der phosphorigen Säure die Constitution  $P(OH)_3$  zukomme.

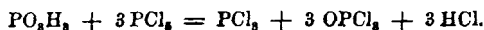
Ein anderer Theil der Chemiker vertrat und vertritt die von H. Rose und Ad. Würtz ausgesprochene Ansicht, nach welcher die phosphorige Säure als ein Derivat der Phosphorsäure betrachtet wird, in welcher ein Hydroxyl durch Wasserstoff vertreten werde, also als  $PO(OH)_2H$ .

Die letztere ausgesprochene Ansicht stützt sich hauptsächlich darauf, dafs die phosphorige Säure in den meisten Fällen zweibasische Salze bildet, dafs also nur ein oder zwei Wasserstoffatome der phosphorigen Säure durch äquivalente Mengen der Elemente ersetzt werden, während nach ersterer Ansicht die phosphorige Säure dreibasisch sein sollte.

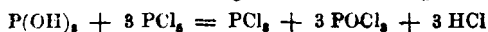
Eben so konnte man die phosphenyliche Säure constituirt annehmen, entweder als  $C_6H_5P(OH)_2$  oder als  $C_6H_5PO(OH)H$ .

Erstere Annahme würde sich wiederum auf die Bildung der phosphenylichen Säure aus Phosphenylchlorid und Wasser stützen. Die zweite Anschauungsweise fafst die phosphenyliche Säure als ein Derivat der Phosphenylsäure auf, in welcher ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt sei.

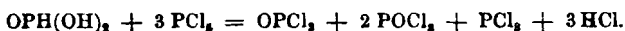
Durch einen einfachen Versuch liefs sich aber diese Frage definitiv entscheiden, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die phosphenyliche Säure. Geuther hatte früher auf phosphorige Säure Phosphorpentachlorid einwirken lassen und drei Zersetzungsproducte erhalten: Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid und Salzsäure:



Dieser Versuch war aber für die Constitution der phosphorigen Säure nicht entscheidend; denn die Einwirkung konnte nach den beiden folgenden Gleichungen stattfinden:

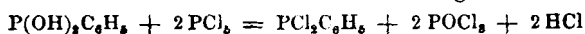


oder

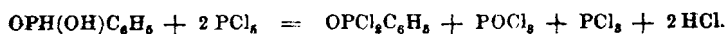


War die Säure  $\text{P(OH)}_3$  constituirte, so bildete sich daraus Phosphorchlorür; war sie  $\text{OPH(OH)}_2$  constituirte, so entstand dagegen Phosphoroxychlorid, aber dann wurde ein Theil des Phosphorpentachlorids durch das Wasserstoffatom der phosphorigen Säure zu Phosphorchlorür reducirt. Es liefs sich aber nicht entscheiden, ob das gebildete Phosphorchlorür aus der phosphorigen Säure oder aus dem Phosphorpentachlorid stammte.

Anders verhält sich die Sache aber bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die phosphenyliche Säure. Hier konnte dieselbe verlaufen nach der Gleichung :



oder



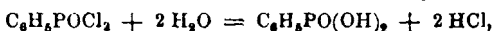
Es mußte also, falls die Säure  $\text{P(OH)}_2\text{C}_6\text{H}_5$  constituirte war, Phosphenylchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen, während sich bei der Constitution  $\text{OPH(OH)C}_6\text{H}_5$  Phosphenyloxychlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür bilden mußten.

Hier war also eine Entscheidung durch das Experiment möglich. Da das Moleculargewicht der phosphenylichen Säure (= 142) sich zu dem des Phosphorpentachlorids (= 208,5) nahezu wie zwei zu drei verhält, so waren beide Stoffe im Verhältniß von einem auf drei Gewichtstheile anzuwenden.

Es wurden daher 5 Grm. phosphenylicher Säure, welche in einem mit umgekehrtem Liebig'schen Kühler verbundenen Kölbchen enthalten waren, allmählig mit 15 Grm. Phosphorpentachlorid versetzt. Die Einwirkung ist eine sehr heftige, so daß das Kölbchen mit Wasser gut gekühlt werden muß; unter starkem Schäumen der entstehenden Flüssigkeit wird eine Menge Salzsäure frei.

Nachdem das Eintragen des Phosphorpentachlorids beendet war, wurde die erhaltene gelbliche helle Flüssigkeit einige Zeit am umgekehrten Kühler zum Austreiben der Salzsäure erhitzt und das Kölbchen mit der von Salzsäure befreiten Flüssigkeit gewogen. Die Flüssigkeit wog 17 Grm. Die fractionirte Destillation der Flüssigkeit ergab folgende Resultate :

Bei 80 bis 85° C. ging Phosphorchlorür, bei 110° C. Phosphoroxychlorid über, und zwar von jedem etwa gleich viel, und zuletzt bei 240 bis 260° C. Phosphenyloxychlorid. Der bei 80 bis 85° C. siedende Antheil erwies sich durch seinen Siedepunkt, sein Verhalten gegen Wasser und durch die Reactionen der wässrigen Lösung mit Quecksilberchlorid (Abscheidung von Calomel) und schwefliger Säure (Abscheidung von Schwefel) unzweideutig als Phosphorchlorür. Der bei 110° C. siedende Antheil wurde durch seinen Siedepunkt, sein Verhalten gegen Wasser und durch Nachweis so gebildeter Phosphorsäure unzweifelhaft als Phosphoroxychlorid erkannt. Aus dem Phosphenyloxychlorid wurde durch Zersetzung mit Wasser die Phosphenylsäure dargestellt :



und durch Bestimmung des Schmelzpunkts, der bei 158° C. lag, bestimmt nachgewiesen, daß sich Phosphenylsäure und keine phosphenylige Säure, die bei 70° C. schmilzt, gebildet hatte. Diefs Resultat ist sowohl für die phosphenylige, als für die phosphorige Säure entscheidend.

Man könnte hier noch einwenden, daß vielleicht die Zersetzungsproducte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure, sich noch untereinander weiter zersetzen könnten, daß sich vielleicht Phosphoroxychlorid und Phosphenylchlorid zu Phosphorchlorür und Phosphenyloxychlorid umsetzen könnten :



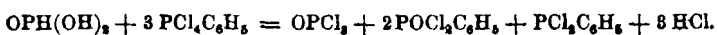
Ich liefs deshalb dem Moleculargewichte entsprechende Mengen von Phosphoroxychlorid und Phosphenylchlorid in einem mit umgekehrtem Liebig'schen Kühler verbundenen Kölbchen in der Wärme auf einander einwirken. Die fractionirte Destillation ergab unverändertes bei 110° C. siedendes Phosphoroxychlorid und bei 222° C. siedendes Phosphenylchlorid. Die beiden Destillationsproducte entsprachen dem Gewichte nach genau der angewandten Menge von Phosphenylchlorid und Phosphoroxychlorid. Dieser Versuch ergibt also bestimmt, dafs die oben vermuthungsweise angegebene Umsetzung nicht stattfindet.

Aus diesen zur Bestimmung der Constitution der phosphenyigen Säure angeführten Versuchen geht das interessante Resultat hervor, dafs *die phosphenyige Säure eine einbasische Säure ist, nur ein Hydroxyl enthält und die Zusammensetzung*  $OPH(OH)C_6H_5$  *hat.*

Mit wo möglich noch gröfserer Bestimmtheit läfst sich nun andererseits nachweisen, dafs auch in der phosphorigen Säure nicht aller Wasserstoff mit Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist. Dieser Nachweis, der sich aus der oben besprochenen Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht führen läfst, gelingt mit vollkommener Evidenz, wenn man statt desselben das ihm analoge Phosphenyltetrachlorid,  $C_6H_5PCl_4$ , in Anwendung bringt. Hier war vorauszusehen, dafs je nach der Constitution der phosphorigen Säure die Einwirkung nach einer der beiden folgenden Gleichungen erfolgen würde :



oder



Aus diesen beiden Gleichungen kann man ersehen, dafs für die Bestimmung der Constitution der phosphorigen Säure die Bildung entweder von Phosphorchlorür oder von Phosphoroxychlorid entscheidend war.

10 Grm. reines Phosphorchlorür wurden mit Wasser zersetzt; die erhaltene Lösung von phosphoriger Säure filtrirt und im Kohlensäurestrom eingedampft, bis ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff zu bemerken war.

Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte phosphorige Säure wurde dann wieder am umgekehrten Kühler unter gleichzeitiger Abkühlung des Kölbchens, in welchem die Reaction verlief, mit 54 Grm. Phosphenyltetrachlorid zersetzt. Die Einwirkung des Phosphenyltetrachlorids auf die phosphorige Säure war ebenfalls außerordentlich heftig.

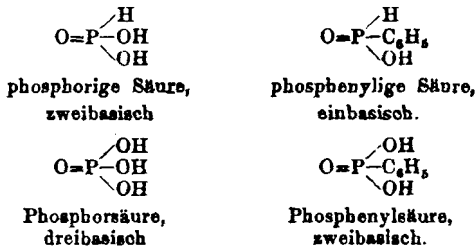
Unter starkem Schäumen der entstandenen Flüssigkeit wurde viel Salzsäure unter starker Wärmeentwicklung frei. Nachdem die gebildete Flüssigkeit am umgekehrten Liebig'schen Kühler zur vollständigen Austreibung der Salzsäure erwärmt worden war, schritt ich zur fractionirten Destillation, welche bei 105 bis 110° C. siedendes Phosphoroxychlorid und einen bei 220 bis 260° C. siedenden Antheil ergab.

Das Phosphoroxychlorid wurde dadurch als solches nachgewiesen, dafs, nach der Zersetzung eines Theils desselben mit Wasser, in der erhaltenen Lösung sich mit Quecksilberchlorid keine Spur von phosphoriger Säure, dagegen mit Magnesiumgemisch reichlich Phosphorsäure nachweisen liefs. Die Menge des Phosphoroxychlorids betrug 9,3 Grm., während die theoretische Rechnung eine Ausbeute von 10,5 Grm. Phosphoroxychlorid verlangte.

Der bei 220 bis 260° C. siedende Antheil liefs sich durch Destillation nicht trennen, da das Thermometer stetig stieg. Er wurde deshalb mit Wasser zersetzt; aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten sofort phosphenylige Säure aus, während leichter lösliche Phosphenylsäure gelöst blieb. Auch durch Quecksilberchlorid wurde die Anwesenheit der phosphenyligen Säure in der Lösung constatirt.

Danach war also durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure Phosphoroxchlorid und zwar in der durch obige zweite Gleichung geforderten Menge, ferner Phosphenylchlorid und Phosphenyloxchlorid entstanden, dadurch ist *definitiv entschieden*, so weit eine solche Entscheidung überhaupt durch chemischen Umsatz geführt werden kann, *dafs die phosphorige Säure kein Trihydroxyderivat  $P(OH)_3$  des Phosphors ist, vielmehr ein Sauerstoffatom derselben ein anderes Verhalten zeigt als die beiden anderen, die Constitution der Säure daher besser durch die Formel  $OPH(OH)_2$  dargestellt wird.*

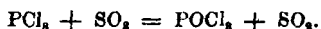
Will man gezwungene Erklärungen vermeiden, so mufs man aus den mitgetheilten Versuchen schliessen, dafs in der phosphorigen und phosphenyigen Säure nicht nur drei, sondern fünf Affinitäten des Phosphors gesättigt seien. Diese beiden Säuren unterscheiden sich von der normalen Phosphorsäure und der Phosphenylsäure dadurch, dafs sie an Stelle eines Hydroxyls ein Wasserstoffatom enthalten, sie sind also gleichsam die ersten Aldehyde dieser Säuren, wie nachstehendes Schema versinnlicht :



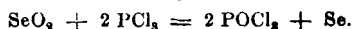
Es ist beachtenswerth, dafs uns die Beobachtungen zu dem Schlusse führen, dafs bei der Entstehung jener beiden unvollkommenen Säuren aus den Chloriden die zwei bis dahin ungesättigten Affinitäten des Phosphors gesättigt werden, obschon scheinbar die äquivalente Substitution von Hydroxyl für Chlor stattfindet.

Es erscheint jedoch nicht schwer, für dieses Verhalten eine einfache Erklärung zu finden. Ich habe \*) früher gefunden, daß das Phosphorchlorür eine so große Affinität zum Sauerstoff besitzt, daß es manche Oxyde anderer Elemente zu reduciren vermag.

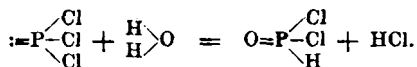
Bringt man z. B. Phosphorchlorür mit Schwefelsäureanhydrid zusammen, so bildet sich sogleich Phosphoroxychlorid und schweflige Säure :



Eben so geben Selenigsäureanhydrid \*\*) und Phosphorchlorür Selen und Phosphoroxychlorid :



Danach ist es kaum zu bezweifeln, daß das Phosphorchlorür auch auf den Sauerstoff des Wassers eine kräftige Anziehung ausüben wird. Ob dieselbe hinreichend stark sei, um eine Reduction des Wassers zu Wasserstoff zu bewirken, ist nicht untersucht. Sollte das aber auch nicht der Fall sein, so ist es doch begreiflich, daß das Wasser durch die gleichzeitige Wirkung der Affinität des Phosphors zum Sauerstoff und des Chlors zum Wasserstoff zerlegt wird, der Sauerstoff die bis dahin ungesättigten Affinitäten des Phosphors sättigt, während ein Wasserstoffatom sich mit einem Chloratom zu Salzsäure vereinigt und das zweite an die Stelle des letzteren tritt :

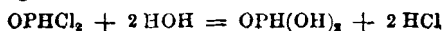


Die nach dieser Auffassung zunächst entstehende Verbindung  $\text{OPHCl}_2$  kann natürlich bei Gegenwart von Wasser

\*) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 6, 239; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1870, 280.

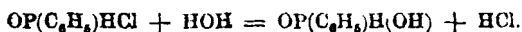
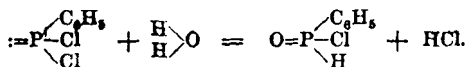
\*\*) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 6, 93; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1870, 247.

nicht bestehen, sondern muß sich mit demselben sofort nach der Gleichung :



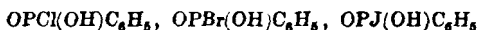
zu phosphoriger Säure und Salzsäure umsetzen.

Ganz analog läßt sich die Bildung der phosphenyligen Säure auffassen :



### *Einwirkung von Chlor auf die phosphenylige Säure.*

Da sich aus der Constitution der phosphenyligen Säure ergab, daß diese Säure ein Atom Wasserstoff an Phosphor gebunden enthält, so schien es nicht unmöglich, daß sich ein Wasserstoffatom durch einwerthige Elemente wie Chlor Brom, Jod u. s. w. ersetzen liefs und so die Verbindungen :



u. s. w. entstehen würden.

Ich liefs zuerst gut getrocknetes Chlor auf die phosphenylige Säure einwirken und hoffte die Verbindung  $\text{OPCl}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$  zu erhalten.

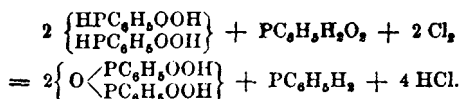
Der Versuch ergab jedoch ein anderes Resultat. Das Chlor wirkte in der Kälte gar nicht auf die phosphenylige Säure ein; erst beim Erwärmen derselben im Wasserbade trat eine lebhaft Reaction ein.

Unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle ging die Säure in eine zähe Masse von wachsartiger Consistenz über, indem sich zugleich weißer Nebel von Salzsäuredämpfen bemerkbar machten. Ferner trat nach dem Verdrängen des noch in den Kölbchen befindlichen Chlors durch Kohlensäure der charakteristische Geruch des Phenyphosphins hervor. Die zähe Masse hatte ganz das Aussehen der Pyrophosphensäure; sie ging in der That durch Aufnahme von



Wasser sofort in Phosphenylsäure über, die den richtigen Schmelzpunkt  $158^{\circ}$  und die für diese Säure charakteristische Krystallform besaß. Es hatte sich also durch die Einwirkung des Chlors auf die phosphenylige Säure Pyrophosphenylsäure, Phenylphosphin und Salzsäure gebildet.

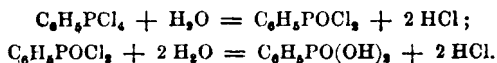
Die Reaction läßt sich durch die Gleichung veranschaulichen :



Das Phenylphosphin wurde zum größten Theile durch das überschüssige Chlor zersetzt und dadurch die Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle hervorgebracht.

*Phosphenylsäure* \*),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ .

Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure entsteht, wie schon oben angegeben, durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid, -chlorobromid oder -oxychlorid mit Wasser. Man stellt sie am besten dar, indem man Tetrachlorid in kleinen Antheilen in Wasser einträgt, dann zur vollständigen Zersetzung des erst gebildeten Oxychlorids eine Zeit lang erwärmt und filtrirt :



War das angewandte Phosphenylchlorid nicht durch wiederholte Destillation vollständig gereinigt, so bleibt hierbei eine geringe Menge eines in Wasser nicht löslichen und in diesem untersinkenden Oels zurück, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

\*) Diese Säure wurde in Gemeinschaft mit C. Mathias untersucht. Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1070 und C. Mathias : „über Derivate der Phosphenylsäure“. Inauguraldissertation. Zürich 1875.

Hat man nicht sehr viel Wasser angewandt, so krystallisirt beim Erkalten sofort ein Theil der Phosphenylsäure in farblosen Blättchen aus. Der Rest wird durch weiteres Concentriren der Mutterlauge erhalten. Es ist jedoch nöthig, die erhaltenen Krystalle längere Zeit über Kalk im Vacuum stehen zu lassen, um sie salzsäurefrei zu erhalten. Schneller beseitigt man letztere, indem man die Lösung wiederholt auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, dann in wenig Wasser löst, filtrirt und auskrystallisiren läßt. In diesem Fall ist zur Krystallisation eine concentrirtere Lösung nöthig und es erstarrt Alles zu einem Brei verfilzter kleiner Blättchen, welche viel Mutterlauge einschließen. Die Phosphenylsäure krystallisirt also aus salzsäurehaltigem Wasser bei weitem leichter als aus reinem.

0,4288 Grm. trockene Säure mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,7159  
 $\text{CO}_2 = 0,195 \text{ C}$ , und  $0,1764 \text{ H}_2\text{O} = 0,0196 \text{ H}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	45,57	45,52
H	4,43	4,50.

0,538 Grm. mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben  $0,3778 \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mg}_2$   
 $= 0,1055 \text{ P}$ .

	Berechnet	Gefunden
P	19,62	19,53.

Die Phosphenylsäure bildet farblose schiefrhombische Blättchen von Glasglanz und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Benzol. 100 Gewichtstheile Wasser lösen bei  $15^\circ$  23,5 Theile der Säure. Sie schmilzt bei  $158^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Erhitzt man völlig trockene Phosphenylsäure einige Zeit über ihren Schmelzpunkt im Röhrchen, so bemerkt man, dafs in dem oberen kälteren Theile des Röhrchens sich eine Flüssigkeit in Tröpfchen condensirt, deren nähere Untersuchung ergab, dafs sie aus Wasser bestand. Gleichzeitig zeigte sich der Rückstand völlig

verändert, er erstarrte beim Erkalten nicht mehr wie die Phosphenylsäure zu einer weissen krystallinischen Masse, sondern blieb hell und durchsichtig und liefs sich zu langen Fäden ausziehen. Beim Stehen an der Luft trübte sich diese Masse allmählig und verwandelte sich wieder in gewöhnliche Phosphenylsäure. Es war hiernach sehr wahrscheinlich, dafs die Phosphenylsäure beim langsamen Erhitzen Wasser abgibt, indem sich der Pyrophosphorsäure ähnlich Pyrophosphenylsäure oder überhaupt condensirte Phosphenylsäuren bilden.

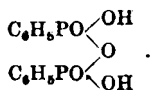
Eine quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes bei verschiedenen Temperaturen bestätigte das durchaus.

2,1628 Grm. bei 150° getrocknete Phosphenylsäure verloren bei 200° 0,1251 = 5,78 pC.; bei weiterem vorsichtigen Erhitzen auf 210° im Ganzen 0,1633 Grm. = 7,55 pC. Ueber diese Temperatur hinaus trat ein starker Gewichtsverlust unter partieller Zersetzung der Substanz ein.

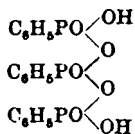
Dem Gewichtsverlust bei 200° entspricht 1 Mol. Wasser auf 2 Mol. Phosphenylsäure, der bei 210° 2 Mol. Wasser auf 3 Mol. Phosphenylsäure. Den entstandenen Säuren würden also die Formeln zukommen  $(C_6H_5PO)_2O(OH)_2$  und  $(C_6H_5PO)_3O_2(OH)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
$(C_6H_5PO)_2O(OH)_2$	5,69	5,78
$(C_6H_5PO)_3O_2(OH)_2$	7,59	7,55.

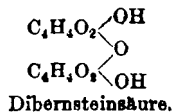
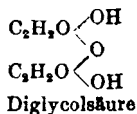
Die erstere Säure, die Di- oder Pyrophosphenylsäure entspricht der Pyrophosphorsäure und hat die Constitution :



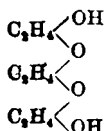
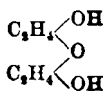
Die zweite Säure ist eine Triphosphenylsäure und daher constituirt :



Diese Säuren haben also eine ähnliche Constitution wie die Diglycol- und Dibernsteinsäure, welche auch durch vorsichtiges Erhitzen der einfachen Säuren entstehen oder auch wie die condensirten Glycole :

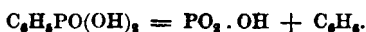


Von den condensirten Glycolen gehören hierher das Di- und Triäthylenglycol :



Beide Säuren, die Pyro- und Triphosphenylsäure bilden, wie schon vorhin erwähnt, durchsichtige farblose zähe Massen, die an feuchter Luft oder beim Auflösen in Wasser sofort wieder in Phosphenylsäure übergehen. Sie verhalten sich also in dieser Beziehung wie die Pyro- und Metaarsensäuren, welche ebenfalls in wässriger Lösung nicht beständig sind. Auch die Differenz zwischen den Temperaturen, bei welchen sich diese Säuren bilden, ist wie bei den condensirten Phosphenylsäuren eine sehr geringe. Die Pyroarsensäure bildet sich bei 200°, die Metaarsensäure bei 206°. — Bei stärkerem Erhitzen der condensirten Phosphenylsäuren zersetzen sich dieselben unter Entweichen von Benzol und Bildung von Metaphosphorsäure, während sich gleichzeitig viel Kohle abscheidet.

Anders verhält sich die Phosphenylsäure beim raschen Erhitzen auf etwa 250°, sie zerfällt dann in Benzol und Metaphosphorsäure :

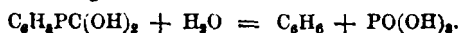


Einerseits gleicht diese Zersetzung ganz dem Zerfallen der Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure :

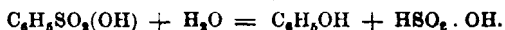


andererseits dem Zerfallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser. Bei dieser verbindet sich ein Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom zu Wasser und es bleibt Metaphosphorsäure; bei der Phosphenylsäure verbindet sich die Gruppe  $C_6H_5$ , welche das Hydroxyl ersetzt, mit einem Wasserstoffatom zu Benzol und es hinterbleibt ebenfalls Metaphosphorsäure.

Interessant war es noch, das Verhalten der Phosphenylsäure beim Schmelzen mit Kali zu untersuchen. Erhitzt man Phosphenylsäure mit einem beträchtlichen Ueberschufs von gepulvertem Kalihydrat in der Silberschale, so bräunt sich die Masse ziemlich schnell am Rande und zuletzt ist die ganze Masse fast schwarz geworden. Nach dem Erkalten löst sich die Schmelze in Wasser mit sehr dunkler Farbe, die durch Uebersättigen mit Säuren nur wenig an Intensität verliert. Aus dieser sauren Lösung liefs sich durch Aether kein Phenol ausziehen, auch gab sie direct geprüft keine Reactionen auf Phenol. Wurde die Schmelze stärker erhitzt, so wurde sie wieder weifs, enthielt dann aber keine organische Substanz mehr, sondern es liefs sich nur Phosphorsäure nachweisen. Ich hielt es danach für wahrscheinlich, dafs flüchtige Producte entstanden seien. Es wurde deshalb Phosphenylsäure mit Natronkalk gemischt, in einem böhmischen Glasrohr erhitzt, das mit einer Vorlage verbunden war, die durch Eis gekühlt wurde. Nachdem das Rohr bis zum Glühen erhitzt war, enthielt die Vorlage aufser aus dem Natronkalk stammendem Wasser eine leichte auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche sich ihrem Siedepunkt ( $80^\circ$ ), ihrem Geruch und ihrem Verhalten gegen Salpetersäure nach als Benzol verhielt. In dem Rohr liefs sich an der Stelle, wo das Gemisch von Natronkalk und Phosphenylsäure sich befunden, Phosphorsäure in reichlicher Menge nachweisen. Die Umsetzung war also nach der Gleichung verlaufen :



Schmilzt man Benzolsulfosäure mit Kalihydrat, so entsteht bekanntlich Phenol und schwefligsaures Kali :



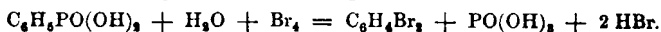
Es ist charakteristisch für den Phosphor, dafs bei Einführung desselben in dem Benzolrest die erhaltene Säure sich gerade umgekehrt verhält. Der Phosphor hat eine bedeutend gröfsere Affinität zum Sauerstoff als der Schwefel, deshalb geht bei diesem die Hydroxylgruppe zum Phosphor, der Wasserstoff zum Phenyl, während beim Schwefel umgekehrt der Wasserstoff zum Sulfosäurerest geht und schwefligsaures Salz bildet, während die Hydroxylgruppe zum Phenyl tritt.

Bei Einwirkung von Brom und Wasser auf Phosphenylsäure in höherer Temperatur wird ebenfalls der Phenylrest vom Phosphor abgespalten. Phosphenylsäure und Brom wurden zu gleichen Moleculen unter Zusatz von Wasser in ein Rohr eingeschlossen und letzteres auf 100° erhitzt. Das Brom verschwand schon nach kurzer Zeit und es schied sich beim Erkalten ein fester weifser Körper, nebst geringen Mengen eines Oels ab. Der feste Körper war in Wasser unlöslich, aus Alkohol krystallisirte er in Blättchen, die den Schmelzpunkt 89° zeigten. Eine Brombestimmung ergab, dafs er aus Paradibrombenzol bestand.

0,3975 Grm. Substanz lieferten 0,6353 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	Gefunden
Br	68,16	67,79.

Die wässerige Lösung enthielt Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und unveränderte Phosphenylsäure. Es war also gleichzeitig mit der Abspaltung des Phenylrestes ein Atom Brom in das Phenyl eingetreten, so dafs, da gleiche Moleculen Phosphenylsäure und Brom angewandt waren, die Hälfte der ersten übrig geblieben sein mußte. Die Einwirkung war demnach gemäß folgender Gleichung verlaufen :



Die geringe Menge des abgeschiedenen Oels war wahrscheinlich das isomere flüssige Dibrombenzol.

Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt weder Chlorbaryum noch Silberlösung, dagegen entstehen auf Zusatz von wenig Ammoniak sofort weisse Niederschläge der entsprechenden Salze. Auch auf Zusatz von essigsauerm Natron zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung von Phosphenylsäure fällt weisses Silberphosphenylat. Mit Molybdänlösung entsteht in ganz phosphorsäurefreier Phosphenylsäure kein gelber Niederschlag.

*Salze der Phosphenylsäure.*

*Neutrales phosphenylsaurer Natron*,  $C_6H_5PO \cdot (ONa)_2 + 12 H_2O$ . — Eine wässrige Lösung von Phosphenylsäure wurde mit Natronhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und zuerst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Die nach einigen Tagen erhaltenen spiefsigen Krystalle verwitterten beim Stehen über Schwefelsäure sehr bald. Sie wurden deshalb noch einmal aus wenig Wasser umkrystallisirt, dann möglichst mit Papier abgepresst und analysirt.

0,911 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei fünfstündigem Erhitzen auf 130 bis 150° 0,476, entsprechend 12 Mol. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_5PO(ONa)_2$	202	48,40	—
12 $H_2O$	216	51,60	52,24.

0,4471 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben 0,243  $Mg_3P_2O_7$ , entsprechend 0,068 P.

	Berechnet	Gefunden
P	15,346	15,29.

*Saures phosphenylsaurer Natron*,  $C_6H_5PO \begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix} + x H_2O$ .

— Phosphenylsäure wurde mit der entsprechenden Menge

kohlensauen Natrons versetzt und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Die erhaltenen prismatischen Krystalle verwitterten sehr leicht, so dafs von der Wasserbestimmung abgesehen wurde. Da das Natron wegen der Trennung vom Phosphor sich nur umständlich bestimmen liefs, so wurde zur Feststellung der Zusammensetzung eine Elementaranalyse vorgezogen.

0,3319 Grm. dieses Salzes mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4866  $\text{CO}_2 = 0,1327 \text{ C}$ , und  $0,106 \text{ H}_2\text{O} = 0,0118 \text{ H}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	40,0	39,984
H	3,33	3,55.

*Neutrales phosphenylsaurer Kali*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OK})_2$ . — Wurde wie das Natronsalz erhalten. Es krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure nur sehr schwierig und in keinen deutlich ausgesprochenen Formen. Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz gab bei der Analyse :

0,3976 Grm. dieses Salzes mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben  $0,1882 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0525 \text{ P}$ .

	Berechnet	Gefunden
P	13,248	13,22.

*Saurer phosphenylsaurer Kali*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ . — Phosphensäure wurde in Wasser gelöst mit Kalihydrat in der entsprechenden Menge versetzt und die Lösung mit absolutem Alkohol gefällt. Es schied sich dann das Salz nach und nach als krystallinisches Pulver ab, das sich unter dem Mikroskop als aus rhombischen Täfelchen bestehend erwies. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, bei  $100^\circ$  getrocknet und analysirt.

0,2990 Grm. bei  $100^\circ \text{ C}$ . getrocknetes Salz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd  $0,4026 \text{ CO}_2 = 0,102 \text{ C}$ , und  $0,0827 \text{ H}_2\text{O} = 0,009 \text{ H}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	36,734	36,688
H	3,061	3,077.



*Saurer phosphenylsaurer Kalk* ( $C_6H_5PO.OH)_2O_2Ca$ . — Eine wässrige concentrirte Lösung von Phosphenylsäure wurde so lange mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand, das ausgeschiedene Salz abfiltrirt und mit sehr verdünnter Essigsäure ausgewaschen, um etwa vorhandenen mit niedergefallenen kohlensauren Kalk zu entfernen. Dann wurde das ganze Salz bei Siedehitze in viel Essigsäure gelöst und auf dem Wasserbade stark concentrirt. Es schied sich dann das Salz in schönen glänzenden weissen Blättchen ab. Die Analyse ergab, daß das saure Salz vorlag :

0,366 Grm. dieses Salzes wurden in Salzsäure aufgelöst und das Calcium mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol als  $CaSO_4$  gefällt. Dabei blieb jedoch eine kleine Menge Calcium in Lösung, welches mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und als kohlensaurer Kalk gewogen wurde.

Gewicht des  $CaSO_4$  0,1245 Grm. = 0,0366 Ca.

Gewicht des  $CaCO_3$  0,0102 Grm. = 0,004 Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,017	11,092.

*Neutraler phosphenylsaurer Kalk*,  $C_6H_5PO.O_2Ca + 2H_2O$ . — Eine concentrirte Lösung von Phosphenylsäure wurde mit Kalkwasser übersättigt, der ausgeschiedene Niederschlag ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz bildet dann weisse seidenglänzende Krystallblättchen.

0,5476 Grm. dieses Salzes verloren bei etwa 6stündigem Erhitzen auf  $140^\circ C$ . 0,0842 Grm.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	15,51	15,0.

0,3277 Grm. bei  $140^\circ C$ . getrocknetes Salz gab 0,2264  $SO_4Ca$  = 0,0665 Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	20,408	20,323.

Das saure Salz löst sich in Essigsäure leichter als dieses auf. Beim Eindampfen der essigsäuren Lösung des neutralen Salzes krystallisirt jedoch das saure Salz ohne Wasser aus.

Es bildet alsdann moosartig zusammengewachsene weisse Krystalle von lebhaftem Glanz.

*Saurer phosphenylsaurer Strontian*,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \end{array} \right\} \text{Sr}$

+ H<sub>2</sub>O. — Der phosphenylsaure Strontian wird durch Versetzen einer concentrirten Lösung von Phosphenylsäure mit kohlensaurem Strontian erhalten. Es stellt ein in Wasser sowie verdünnter Essigsäure unlösliches weisses Pulver dar. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

0,601 Grm. verloren bei 5 stündigem Erhitzen auf 120° 0,0335, entsprechend 1 Molecul Wasser.

0,5676 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,259 SO<sub>4</sub>Sr = 0,1238 Sr.

	Berechnet	Gefunden
Sr	21,88	21,81.

*Phosphenylsaurer Zink*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>POO<sub>2</sub>Zn + H<sub>2</sub>O. — Man erhält auch dieses Salz, analog dem Strontiansalz, durch Neutralisation einer concentrirten Säurelösung mit kohlensaurem Zink. Es entsteht dabei sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphenylsaurem Zink, welcher in heissem wie in kaltem Wasser, verdünnter Essigsäure und Alkohol sich nicht löst, dagegen von Mineralsäuren leicht gelöst wird. Zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Zinks wurde mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit Wasser vollständig ausgewaschen. Das Pulver zwischen Papier und dann über Schwefelsäure getrocknet ergab bei der Analyse folgendes Resultat :

0,3324 Grm. des vollkommen trockenon Salzes verloren bei 4 stündigem Erhitzen auf 130° 0,025 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	14,0	13,9.

0,355 Grm. entwässertes Salz lieferte 0,1297 ZnO = 0,104 Zn.

	Berechnet	Gefunden
Zn	29,4	29,32.

*Phosphenylsaurer Eisenoxyd*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> + 2½ H<sub>2</sub>O. — Das Eisensalz wurde durch Fällung der heissen wässerigen Lösung der freien Säure mit reinem Eisenchlorid dargestellt.

Es stellt ein schwefelgelbes Pulver dar, das in Wasser und Alkohol sich nicht löst, dagegen von Salzsäure zu einer lebhaft schäumenden Flüssigkeit gelöst wird. Der Niederschlag wurde mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Analyse des Salzes führte zu folgenden Resultaten :

0,506 Grm. verloren bei vier- bis sechstündigem Erhitzen auf 140° C. 0,0326 Wasser, entsprechend  $2\frac{1}{2}$  Mol.

	Berechnet	Gefunden
$2\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	20,325	20,8.

0,495 Grm. nach vollständiger Entfernung des Molecularwassers in Salzsäure gelöst und mit Natronhydrat gefällt gaben 0,1384  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,096 \text{ Fe}$ .

	Berechnet	Gefunden
Fe	19,24	19,48.

*Phosphenylsaurer Kupfer*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{PO} \cdot \text{O}_2\text{Cu}$ . — Nach der bei dem Zink- und Strontiansalz beschriebenen Weise entsteht ebenfalls das phosphenylsaure Kupfer durch Versetzen einer Phosphenylsäurelösung mit frisch gefälltem Kupfercarbonat, als ein dem letzteren in der Farbe ähnliches krystallinisches Pulver. Nach vollständiger Ausfällung wurde der Ueberschuss von  $\text{CuCO}_3$  in verdünnter Essigsäure gelöst, von dem Niederschlag abfiltrirt und dieser mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Salz löst sich in Wasser und verdünnter Essigsäure nicht, dagegen wird es leicht von Salz- und Salpetersäure aufgelöst. Die Analyse ergab :

0,2 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0725  $\text{CuO} = 0,0578 \text{ Cu}$ .

	Berechnet	Gefunden
Cu	28,86	28,93.

#### *Reactionen des phosphenylsauren Natrons.*

*Chlorcalcium.* — Giebt mit phosphenylsaurem Natron einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

*Chlorbaryum.* — Erzeugt einen weissen Niederschlag.

Auf Zusatz von Essigsäure scheiden sich beim Erwärmen schön weisse voluminöse Krystalle aus. Auch ohne Essigsäure scheidet sich beim Erwärmen ein voluminöser schäumiger Niederschlag ab.

*Strontiumchlorid.* — Giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag.

*Manganchlorür.* — Auf Zusatz von Manganchlorür scheidet sich ein dicker weisser Niederschlag ab, der sich in der Wärme nicht verändert. Er verschwindet durch Essigsäure nicht, ist dagegen in Salzsäure leicht löslich.

*Zinksulfat.* — Dadurch entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der sofort zu einem dicken Brei erstarrt. Er verschwindet durch Essigsäure selbst beim Erwärmen nicht; in Salzsäure sehr leicht löslich.

*Eisenchlorid.* — Giebt einen schwefelgelben Niederschlag, der sich in Salzsäure unter lebhaftem Aufschäumen der Flüssigkeit löst, sich jedoch beim Kochen wieder ausscheidet.

*Kobaltnitrat.* — Giebt beim schwachen Erwärmen einen prachtvoll rosenrothen Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht auflöst.

*Nickelsulfat.* — Giebt erst beim Kochen einen gelben käsigen Niederschlag; in HCl leicht löslich.

*Quecksilberchlorid.* — Giebt eine geringe weisse Trübung, beim Erwärmen scheidet sich ein schwarzbraunes Pulver ab.

*Salpetersaures Quecksilberoxydul.* Es entsteht sofort ein schwach gelber dicker Niederschlag, der sich ebenfalls beim Erwärmen unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers von metallischem Quecksilber verändert.

*Essigsaures Blei.* — Erzeugt sofort einen dicken weissen Niederschlag, der durch verdünnte Essigsäure sogar beim Erwärmen nicht verschwindet, in concentrirter Salpetersäure aber löslich ist.

*Kupfersulfat.* — Giebt einen blauweißen pulverigen Niederschlag, der in Essigsäure beim Erwärmen nicht verschwindet; von Salzsäure wird er leicht gelöst.

*Wismuthnitrat.* — Es entsteht ein weißer gallertartiger Niederschlag, der durch Essigsäure nicht, dagegen von Salzsäure leicht gelöst wird.

*Zinnchlorid.* — Scheidet einen weißen pulverigen Niederschlag ab, der von verdünnter Salzsäure leicht gelöst wird; auf Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung scheidet er sich wieder aus. In Salpetersäure sowie Natronlauge leicht löslich.

*Urannitrat.* — Giebt einen weißen Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist und beim Erwärmen nicht wieder ausfällt, wohl aber auf Zusatz von Essigsäure.

*Cadmiumnitrat.* — Es entsteht ein weißer, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.

*Platinchlorid* sowie *Chlorlithium* geben keine Reactionen.

*Brechweinstein.* — Erzeugt einen weißen Niederschlag.

*Alaun.* — Mit Alaun bildet die Phosphenylsäure einen in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag, der aus dieser Lösung auf Zusatz von Essigsäure sich wieder ausscheidet und im Ueberschuß der Säure selbst beim Erwärmen sich nicht wieder auflöst.

*Chromalaun.* — Giebt einen grünlichen Niederschlag, der beim Schütteln ein ähnliches Irisiren zeigt wie in Wasser suspendirtes Jodblei. In  $\text{HNO}_3$  leicht löslich.

*Aether der Phosphenylsäure.*

*Aethylphosphenylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ . — Dieser Aether entsteht bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf absoluten Alkohol :



Zur Darstellung wurde in gut abgekühlten überschüssi-

gen absoluten Alkohol Phosphenyltetrachlorid portionenweis eingetragen. Die Einwirkung ist äußerst heftig und erfolgt unter lebhaftem Zischen. Nach Beendigung der Reaction wurde der meiste überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, wobei zugleich noch absorbirte Salzsäure und Chloräthyl entwichen und dann die dicke rückständige Flüssigkeit längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen.

0,716 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt  $0,392 \text{ H}_2\text{O} = 0,0436 \text{ H}$ ,  
und  $1,353 \text{ CO}_2 = 0,369 \text{ C}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	51,61	51,59
H	5,91	6,00.

Die Aethylphosphenylsäure bildet eine syrupdicke farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destilliren läßt. In Wasser sinkt sie unter und löst sich unter Bildung von Phosphenylsäure und Alkohol allmählig darin auf. Sie reagirt sauer und bildet mit Basen leicht zersetzbare Salze. Es wurde dargestellt das

*Aethylphosphenylsaure Silber*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OAg} \end{smallmatrix}$ . — Dieses

Salz entsteht durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat unter Zusatz eines Tropfens Ammoniak. Frisch gefällt ist es rein weiß, wird aber am Licht schnell zuerst gelb und dann braun. Es wurde im Dunkelen mit Alkohol gewaschen, getrocknet und dann analysirt :

0,512 Grm. in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt gaben  
 $0,266 \text{ AgCl} = 0,2 \text{ Ag}$ .

	Berechnet	Gefunden
Ag	38,98	39,06.

Im trockenen Zustande ist das Salz gegen Licht etwas weniger empfindlich.

*Phosphenylsäureäthyläther*,  $C_6H_5PO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$  \*).

Dieser Aether wurde durch Einwirkung von Jodäthyl auf phosphenylsaurer Silber erhalten. Letzteres Salz wurde mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, die Flüssigkeit mit Aether verdünnt, filtrirt und fractionirt destillirt. Nachdem Aether und Jodäthyl übergegangen waren, stieg das Thermometer sehr schnell und es destillirte bei 267° eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch über. Nachdem dieselbe noch einigemal für sich destillirt ergab die Analyse :

0,2242 Grm. Substanz lieferten 0,4590 CO<sub>2</sub> = 0,1250 C und 0,1552 H<sub>2</sub>O = 0,0172 H.

	Berechnet	Gefunden
C	56,05	55,75
H	7,47	7,62.

Der Phosphenylsäureäthyläther ist eine farblose dicke Flüssigkeit, welche beim Abkühlen nicht erstarrt und einen eigenthümlichen, an Senföl erinnernden Geruch besitzt. Er siedet bei 267° (uncorr.) unzersetzt, obschon weder die Phosphenylsäure, noch deren saurer Aether flüchtig sind. Der Aether ist etwas schwerer als Wasser, löst sich darin nicht und wird nicht davon zersetzt.

*Phosphenylsäuremethyläther*,  $C_6H_5PO\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$ .

Dieser Aether wurde wie der vorhergehende erhalten. Nur wurde wegen der Flüchtigkeit des Jodmethyls letzteres mit dem phosphenylsaurer Silber in ein Rohr eingeschmolzen und dies im Wasserbade erhitzt. Nach wiederholten Destillationen ergab dann der Aether bei der Analyse :

---

\*) Vgl. Michaelis und Benzinger, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1311.

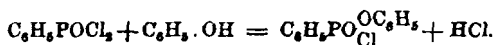
0,2389 Grm. lieferten 0,4496 CO<sub>2</sub> = 0,1226 C, und 0,1844 H<sub>2</sub>O = 0,0476 H.

	Berechnet	Gefunden
C	51,61	51,31
H	5,91	6,15.

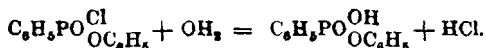
Der Phosphenylsäuremethyläther ist wie der Aethyläther eine farblose dicke Flüssigkeit. Der Geruch desselben ist aber von dem des Aethyläthers ganz verschieden. Er siedet bei 247° (uncorr.).

*Phenolphosphenylsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sup>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sup><sub>OH</sub> \*).

Das Chlorid dieser Säure entsteht durch Einwirkung von einem Molecul Phosphenyloxychlorid auf ein Molecul Phenol :



Zur Darstellung erhitzt man beide Substanzen so lange am Rückflusskühler, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und destillirt. Ueber 360° geht dann eine dicke ölige, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit über, welche aus einem Gemenge des genannten Chlorids und des neutralen Phenyläthers der Phosphenylsäure (siehe die folgende Verbindung) besteht. Da beide Verbindungen über dem Siedepunkt des Quecksilbers sieden, so schien eine Trennung nicht wohl möglich. Es wurde daher das Destillat mit Wasser gekocht, wodurch das Chlorid in die entsprechende Säure übergeht :



Der weisse feste Rückstand wurde dann mit Ammoniak behandelt. Dadurch ging die Säure als Ammoniaksalz in Lösung, während der neutrale Aether unverändert zurückblieb. Durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure scheidet sich die Säure (vollständig erst nach

\*) Vgl. Michaelis und Kammerer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1807.



12stündigem Stehen) in weissen dünnen Nadeln ab. Dieselbe wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt.

0,2943 Grm. gaben 0,6598 CO<sub>2</sub> = 0,1798 C und 0,1351 H<sub>2</sub>O = 0,01501 H.

	Berechnet	Gefunden
C	61,53	61,10
H	4,71	5,10.

Die Phenolphosphenylsäure bildet haarfeine lange Nadeln, die sich in Wasser nur wenig, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol lösen. Sie ist fast geruchlos und schmilzt bei 57°. In Alkalien ist die Säure leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure unverändert wieder gefällt. Die Phenolphosphenylsäure ist sehr beständig und bildet mit Basen meist gut krystallisirende Salze.

*Phenolphosphenylsaurer Ammoniak*,  $C_6H_5PO\begin{matrix} OC_6H_5 \\ ONH_4 \end{matrix}$  krystallisirt beim Stehen der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure in Säulen aus. Es ist wasserfrei. Bei der Analyse ergab es :

0,3456 Grm. Substanz lieferten 0,7318 CO<sub>2</sub> = 0,1996 C, und 0,1975 H<sub>2</sub>O = 0,02194 H.

0,2794 Grm. Substanz lieferten 0,5932 CO<sub>2</sub> = 0,1618 C, und 0,1546 H<sub>2</sub>O = 0,01718 H.

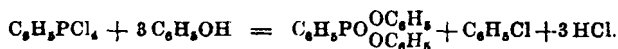
	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	57,37	57,75	57,90
H	5,57	6,35	6,15.

*Phenolphosphenylsaurer Silber*,  $C_6H_5PO\begin{matrix} OC_6H_5 \\ OAg \end{matrix}$  scheidet sich beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als gelatinöser Niederschlag aus. Derselbe löst sich in Wasser und krystallisirt daraus in schönen seidenglänzenden Nadeln.

*Phosphenylsäurephenyläther*,  $C_6H_5PO\begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{matrix}$ .

Diese Verbindung bildet sich auf eine ganz ähnliche

Weise wie der Phosphorsäurephenyläther. Wie dieser durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol erhalten wird, so entsteht der Phosphenylsäurephenyläther durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol :



Bringt man in einem Kölbchen die berechneten Mengen von Phosphenyltetrachlorid und Phenol zusammen, so entweichen unter lebhaftem Aufschäumen Ströme von Salzsäure und es entsteht eine klare dicke Flüssigkeit. Bei der Destillation ging zuerst Monochlorbenzol über, dann stieg das Quecksilber so schnell, dafs das Thermometer entfernt werden mußte. Ueber 360° ging eine dicke ölige Flüssigkeit über, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung und Reiben mit dem Glasstab zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrte. Zum Umkrystallisiren löst man am besten in heifsem Alkohol, versetzt mit Wasser bis zur milchigen Trübung und erhitzt bis diese verschwunden. Beim Erkalten scheidet sich dann der reine Aether ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab derselbe bei der Analyse :

0,3265 Grm. Substanz lieferten 0,8309 CO<sub>2</sub> = 0,2266 C, und 0,1531 H<sub>2</sub>O = 0,01701 H.

	Berechnet	Gefunden
C	69,67	69,41
H	4,84	5,21.

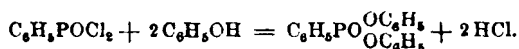
Der Phosphenylsäurephenyläther bildet weifse Nadeln, welche sehr dünn sind, aber eine namhafte Länge erreichen. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, so leicht löslich, dafs er hieraus nur schwer krystallisirt erhalten werden kann. Wässeriger Alkohol löst in der Kälte wenig, in der Hitze viel und eignet sich daher am besten zum Umkrystallisiren. Schmelzpunkt 63,5°. Der Aether ist völlig unzersetzt destillirbar. Gegen Alkalien ist er sehr beständig. Wässerige Natronlauge wirkt auch in der

Hitze kaum auf ihn ein. Alkoholische Natronlauge spaltet ihn dagegen in Phosphenylsäure und Phenol :



In gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure ist der Aether schwer löslich, leicht löslich beim Erwärmen mit rother rauchender Salpetersäure. Durch Zusatz von Wasser fällt ein gelbes Oel, welches auch nach dem Trocknen nicht erstarrt. Wie es scheint bildet der Aether also eine flüssige Nitroverbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Aether beim Erwärmen auf und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert wieder aus.

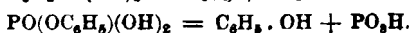
Außer auf die oben angegebene Weise läßt sich der Phosphenylsäurephenyläther auch durch Einwirkung von Phosphenyloxychlorid auf zwei Molecule Phenol erhalten :



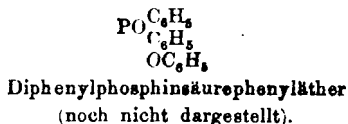
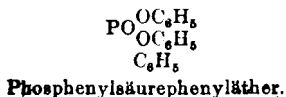
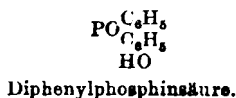
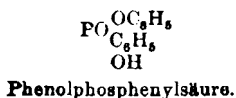
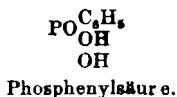
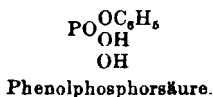
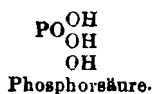
In naher Beziehung zu der Phosphenylsäure steht die Phenylphosphorsäure  $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$ , welche zuerst von O. Rembold \*) im reinen Zustand erhalten und neuerdings von O. Jacobsen \*\*) näher untersucht wurde. Die Phosphenylsäure unterscheidet sich der Formel nach von dieser dadurch, daß sie ein Sauerstoffatom weniger enthält, ihrer Constitution nach aber wesentlich dadurch, daß in der Phenylphosphorsäure das Phenyl an Sauerstoff, in der Phosphenylsäure an Phosphor gebunden ist. Diese verschiedene Constitution tritt in dem Zerfallen durch die Wärme deutlich hervor. Die Phosphenylsäure zerfällt in Benzol und Meta-phosphorsäure, die Phenylphosphorsäure in Phenol und Meta-phosphorsäure :

\*) Zeitschrift für Chemie 1866, 651.

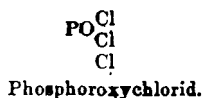
\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1519.



Ebenso wie diese beiden Säuren zu einander verhält sich die Phenolphosphensäure zu der von mir und Gräff \*) dargestellten Diphenylphosphinsäure und ebenso wird sich der Phosphensäurephenyläther zu dem noch nicht dargestellten Diphenylphosphinsäurephenyläther verhalten. Alle diese Verbindungen leiten sich aus der Phosphorsäure durch Substitution entweder von OH oder von H durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  ab :

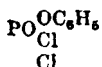


Eben das nämliche Verhältniß ist zwischen dem Phosphoryloxychlorid und dem oben beschriebenen Chlorid der Phenolphosphensäure einerseits und den von O. Jacobsen \*\*) dargestellten Chloriden der Mono- und Diphenylphosphorsäure vorhanden :



\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1304.

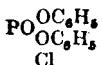
\*\*) Daselbst **8**, 1519.



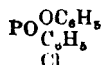
Chlorid der Monophenyl-  
phosphorsäure.



Phosphenyloxychlorid.



Chlorid der Diphenyl-  
phosphorsäure.



Chlorid der Phenol-  
phosphenylsäure.

### Phenylphosphorbasen.

Von großem Interesse war es, die beiden Chloratome des Phosphenylchlorids durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu dem Anilin der Phosphorreihe zu gelangen. Diese Reduction erwies sich als sehr schwierig und es ist daher das Phenylphosphin noch nicht so weit untersucht, als es wünschenswerth erscheint. Indem ich mir die weitere Untersuchung dieses Körpers vorbehalte, gebe ich im Folgenden die Angaben, die ich schon früher in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft gemacht habe, die ich aber nur als vorläufige betrachte. Das Phenylphosphin wird übrigens jetzt im hiesigen Laboratorium einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Weit leichter als das Phenylphosphin lassen sich die Aethyl- und Methylderivate desselben erhalten. Ich habe dieselben in Gemeinschaft mit J. A n a n o f f untersucht und gebe im Folgenden die ausführliche Mittheilung.

#### *Phenylphosphin.*

Die Reduction des Phosphenylchlorids war, wie schon bemerkt, schwieriger, als es vorauszusehen war. Zunächst versuchte ich \*) dieselbe durch nascirenden Wasserstoff

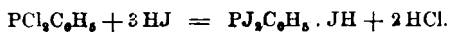
---

\*) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 6.

(mittelt Zinkstaub und Salzsäure oder bei Ausschluß von Wasser mittelst Eisessig und Zink- oder Natriumamalgam) auszuführen.

Bei allen diesen Versuchen war (wie der Geruch zeigte) wohl etwas Phenylphosphin, aber eben nur spurenweise entstanden.

Ich studirte nun die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid und gelangte durch diese zum Ziel. Trockene Jodwasserstoffsäure zu Phosphenylchlorid geleitet, bewirkt sofort eine starke Entwicklung von Salzsäure. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, fängt an, einen krystallinischen Körper auszuschcheiden und sich dunkler zu färben. Diese Färbung wird immer stärker, die Flüssigkeit beginnt durch die Salzsäuregasentwicklung heftig aufzuschäumen und nimmt schliesslich eine dunkle Jodfarbe an. Allmähig läßt die Gasentwicklung nach, die Flüssigkeit wird immer consistenter und erstarrt endlich vollständig zu einer trockenen dunkelfarbigem Masse, welche noch eine Zeit lang begierig Jodwasserstoff absorbiert. Es wurde so lange mit dem Einleiten dieses Gases fortgefahren, bis die Masse sich nicht mehr erwärmte und auch nach öfterem Durchstechen derselben reichlich Jodwasserstoff entwich. In der entstandenen festen Verbindung war nun kein Chlor mehr enthalten; bei der Bildung derselben war eine solche Gewichtsvermehrung eingetreten, wie einem Ueberführen des Phosphenylchlorids in *jodwasserstoffsäures Phosphenyljodid*  $PJ_2C_6H_5 \cdot JH$  entspricht:



Diese Verbindung destillirt unter reichlicher Entwicklung von Jodwasserstoff oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Aus derselben läßt sich nun auf dieselbe Weise wie aus Jodphosphor Jodphosphonium entsteht, Phenylphosphin erhalten.

Nach einigen vorläufigen Versuchen stellte es sich heraus, daß sich hierzu besser absoluter Alkohol, als Wasser eignete. Der Alkohol wurde allmählig aus einem Scheidetrichter zu dem mit Wasser gekühlten jodwasserstoffsäuren Phosphenyljodid hinzufließen gelassen, bis die dunkle Farbe der entstandenen Lösung in eine schwach gelbe übergegangen war. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun im Wasserstoffstrome fractionirt. Zuerst ging Jodäthyl und Alkohol über, dann stieg das Thermometer rasch, und es begann nun eine milchige Flüssigkeit zu destilliren, während der Rückstand in der Reorte in eine dicke zähe Flüssigkeit überging, welche beim stärkeren Erhitzen verkohlte. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die eine leichtere den Siedepunkt und die Eigenschaften des Benzols besaß, während die untere eine furchtbar durchdringend riechende Flüssigkeit bildete. Dieselbe wurde nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom in beinahe reinem Zustande erhalten. Eine Verbrennung und alle Eigenschaften zeigten, daß die Verbindung das gesuchte Phenylphosphin war :

0,3204 Grm. Substanz ergaben 0,7648  $\text{CO}_2$  = 0,2086 C, und 0,1816  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,02018 H.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_3$	Gefunden
C	65,4	65,1
H	6,2	6,3
P	28,4	—
	<hr/> 100,0.	

Das Phenylphosphin oder, wie man es auch nennen kann, Phosphanilin siedet im Wasserstrom bei  $160^\circ$ , also niedriger, als das gewöhnliche Anilin. Es besitzt einen höchst durchdringenden, widerwärtigen Geruch, welcher so intensiv ist, daß man nur das dasselbe enthaltende Fläschchen einmal zu öffnen braucht, damit ein ziemlich großer Raum in allen seinen Theilen davon erfüllt wird. Längeres Arbeiten mit

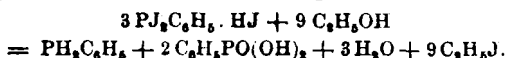
demselben bewirkt Kopfweh und Nasenbluten. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell unter Bildung von schön krystallinischem Phenylphosphinoyd. Jede Spur des Phosphins, welche z. B. bei der Destillation im Kühler hängen geblieben, verwandelt sich in einigen Minuten in eine feste weiße Masse von Oxyd. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfließt aber nicht an der Luft.

Das Phenylphosphin ist schwerer als Wasser und in Säuren, auch in concentrirten, nicht löslich. Dagegen bildet es mit trockener Jodwasserstoffsäure leicht Phenylphosphoniumjodid,  $C_6H_5PH_3J$ , eine weiße krystallinische Masse, welche sich im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt sublimiren läßt. Beim Uebergießen mit Wasser wird diese unter Abscheidung von Phenylphosphin zersetzt. Das Verhalten von HCl und HBr zu Phenylphosphin ist noch nicht untersucht. Mit unterchlorigsauren Salzen entsteht keine Färbung.

Was die Bildung des Phenylphosphins aus jodwasserstoffsaurem Phosphenylijodid betrifft, so habe ich den dabei stattfindenden Proceß, resp. die Zusammensetzung der Nebenproducte, noch nicht völlig aufgeklärt, mir jedoch eine Ansicht darüber gebildet, welche mit den Thatsachen gut in Uebereinstimmung steht. Ich will zunächst bemerken, daß wenn man die Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung des Phosphenylijodids erhält, nur so weit abdestillirt, daß alles Phenylphosphin und nur wenig Benzol, welches sich erst *nachher* bildet, übergegangen ist, der dicke syrupartige, völlig farblose Rückstand beim Erkalten zu einer glasigen, zähen Masse erstarrt. Diese löst sich in Wasser völlig klar auf und es krystallisirt beim Erkalten eine weiße Verbindung in derben Blättchen aus, welche sich als Phosphenyssäure (nicht als deren saurer Aethyläther, wie ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 8 vermuthungsweise aussprach) ergab. Diese zerfiel dann in Metaphosphorsäure

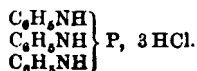


und Benzol. Die Bildung des Phenylphosphins würde also nach folgender Gleichung vor sich gehen :



Wie schon aus dieser Gleichung zu ersehen, ist selbst die theoretische Ausbeute nur sehr klein und in Wirklichkeit erhält man immer noch etwas weniger.

Eine Verbindung, welcher ebenfalls der Name Phosphanilin gegeben worden ist, wurde früher von M. Tait \*) durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anilin dargestellt. Das salzsaure Salz dieser Verbindung hat die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}_3, 3\text{HCl}$  und wohl die Constitution :



Das Salz bildet mit vielen Chloriden Doppelsalze. Die freie Base selbst konnte nicht isolirt werden.

#### Diäthylphenylphosphin.



Das analoge Verhalten des Phosphorchlorürs und des Phosphenylchlorids berechtigten zur Annahme, dafs ebenso wie durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphorchlorür das Triäthylphosphin entsteht :



durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphenylchlorid das Diäthylphenylphosphin sich bilden könnte, eine Verbindung, in welcher also ein Aethyl durch Phenyl ersetzt wäre :



Da Zinkäthyl und Phosphorchlorür in unverdünntem Zustande sehr heftig auf einander einwirken, so war bei der

\*) Zeitschrift für Chemie f. 1865, 648.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Phosphenylchlorid ein gleiches wahrscheinlich. Man verdünnte beide Verbindungen daher vor ihrer Einwirkung auf einander stark mit wasserfreiem Benzol und zwar wurde der Versuch folgendermaßen ausgeführt.

Ein Kolben, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen war, wurde durch die erste Oeffnung mittelst eines bis an den Boden des Gefäßes reichenden Glasrohrs mit Kohlensäure gefüllt. Durch die zweite Oeffnung ging ein Tropftrichter hindurch und die dritte Oeffnung stand mit einem Kühler in Verbindung.

Nachdem der Apparat vollständig mit Kohlensäure gefüllt war, wurde in den Kolben das Zinkäthyl hineingebracht und mit etwa dem doppelten Volumen wasserfreien Benzols verdünnt. Dann liefs man das Phosphenylchlorid, welches ebenfalls ziemlich stark mit Benzol verdünnt war, langsam durch den Tropftrichter einfliefsen. Gleichzeitig wurde der Kolben mit Schnee und Kochsalz abgekühlt.

Jeder Tropfen des verdünnten Phosphenylchlorids verursachte heftiges Zischen und starke Wärmeentwicklung, welche sich bis zum Sieden des Kolbeninhaltes steigerte, wenn der Kolben aus der Kältemischung herausgenommen wurde. Nach vollendeter Einwirkung bildete der Inhalt des Kolbens zwei Schichten; eine obere, welche aus Benzol, und eine untere, welche aus einer Verbindung der gebildeten Base mit Zinkchlorid bestand. Es wurde nun zunächst das Benzol durch Abdestilliren im Wasserbade entfernt, wobei die genannte Verbindung als dicke zöhe Flüssigkeit zurückblieb, welche nicht, wie dies bei der Darstellung des Triäthylphosphins der Fall ist, zu einem harzigen Kuchen erstarrte. Um hieraus die Base zu isoliren, liefs ich aus dem Scheidetrichter starke Natronlauge in den Kolben eintropfen.

Es ist hierbei nöthig, den Kolben gut zu kühlen, da eine

sehr lebhafte Wärmeentwicklung stattfindet. Zuletzt wurden noch Stücke von festem Kalihydrat hinzugefügt, so daß eine fast vollständige Lösung des zuerst ausgeschiedenen Zinkhydroxyds stattfand. Die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base konnte von dieser nun leicht vermittelt eines Scheidetrichters getrennt werden. Sie wurde dann mit festem Kali getrocknet und durch wiederholte Rectification und nochmaliges Trocknen mit festem Kali in reinem Zustande erhalten.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen :

0,1800 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4774  $\text{CO}_2$ ,  
entsprechend 0,1302 C, und 0,1484  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,0165 H.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}$	Gefunden
C	72,29	72,33
H	9,04	9,17
P	18,67	—
	100,00.	

Hieraus geht also hervor, daß die erhaltene Verbindung die gesuchte Base Diäthylphenylphosphin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  war.

Das Diäthylphenylphosphin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist; sie siedet bei einer Temperatur von  $220^\circ \text{C}$ . (corr. Siedepunkt  $221,9^\circ \text{C}$ ). Ihr spezifisches Gewicht bei einer Temperatur von  $13^\circ \text{C}$ . ist gleich 0,9571. Das Diäthylphenylphosphin hat einen charakteristischen unverkennbaren Geruch, der durchdringend und widerlich ist. Der Geruch haftet an allen Gegenständen stark an und es ist schwer ihn wieder zu beseitigen. An der Luft oxydirt sich die Base außerordentlich langsam; mit reinem Sauerstoff zusammengebracht entzündet sie sich beim Erwärmen und verbrennt unter Abscheidung von Kohle. Die Aethylbase verhält sich basisch, indem sie sich in concentrirten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze löst.

Aus einer salzsauren Lösung der Base fällt Platinchlorid ein Doppelsalz. Mit Salzsäure, Chlor, Jodwasserstoffsäure, Schwefel, Jodäthyl, Jodmethyl u. s. w. geht sie Verbindungen ein.

*Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf Diäthylphenylphosphin.*

Da die Einwirkung der Salzsäure auf das Diäthylphenylphosphin eine sehr heftige ist, so wurde ein Apparat hergestellt, mittelst dessen man nach Belieben einen starken oder schwachen Salzsäurestrom in ein mit der Base gefülltes Kölbchen, welches mit Schnee gut gekühlt war, einleiten konnte. Die Reaction verlief folgendermaßen :

Bei Berührung der Salzsäure mit der Base bildeten sich sofort weisse Nebel, während zugleich eine starke Wärmeentwicklung stattfand. Zuletzt erstarrte das Ganze zu einer weissen festen krystallinischen Masse. Hierbei blieb aber die Einwirkung keineswegs stehen, sondern das feste Product absorbirte noch begierig Salzsäure, indem es in eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit überging.

Dieses Verhalten des Phosphins gegen Salzsäure erschien höchst auffällig, da aller Analogie nach ein festes Chlorhydrat  $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$  hätte entstehen sollen. Möglicherweise konnte diese Verbindung zuerst gebildet sein und dann noch ein Molecul Salzsäure addirt haben. Es wurde zur Entscheidung dieser Frage zu der Base so lange Salzsäure geleitet, bis die entstandene feste Masse gerade wieder flüssig geworden war, dann das Product noch einige Zeit unter eine Glocke über Kalk gestellt und analysirt :

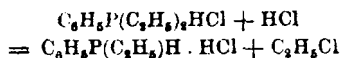
- I. 0,261 Grm. Substanz gaben 0,222 AgCl, entsprechend 0,055 Cl.
- II. 0,24 Grm. Substanz gaben 0,277 AgCl, entsprechend 0,0678 Cl.
- III. 0,464 Grm. Substanz gaben 0,582 AgCl, entsprechend 0,14 Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}P, 2HCl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
HCl	29,70	27,7	28,4	30,6.

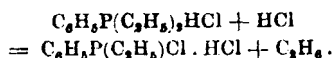
Die Analyse wurde immer so ausgeführt, daß die im Glasröhrchen abgewogene Menge Substanz in einem Cylinder mit Wasser unter Zusatz von Salpetersäure zersetzt und aus der erhaltenen Lösung das Chlor durch Silbernitrat auf gewöhnliche Weise ausgefällt wurde.

Nr. I. hatte längere Zeit über Kalk gestanden, Nr. II. nur kurze Zeit und Nr. III. rauchte schwach. Diese Zahlen beweisen, daß die flüssige Verbindung die Zusammensetzung  $C_6H_5P(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$  hat.

Man könnte hier einwenden, daß möglicherweise das Diäthylphenylphosphin die beiden Molecule Salzsäure nicht direct addirt habe, sondern eine andere Zersetzung vorgegangen sei, entweder :



oder :

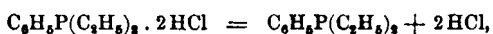


Ich habe durch directe Versuche diese beiden Annahmen widerlegt. Ich liefs auf eine abgewogene Menge der Base Salzsäure einwirken, bis ich wiederum die flüssige Verbindung erhielt. Dieselbe wurde dann mit Natronlauge behandelt und es schied sich so die freie Base unverändert mit allen ihren Eigenschaften (Siedepunkt  $220^\circ$ ) aus. Das Gewicht derselben entsprach genau der zuerst abgewogenen Menge der Base. Dieser Versuch scheint mir zu beweisen, daß die beiden Salzsäuremolecule direct addirt sind.

Um das erste durch Salzsäure entstehende feste Product näher zu untersuchen, liefs ich auf 1,1 Grm. Diäthylphenylphosphin so lange Salzsäure einwirken, bis das entstandene Product ganz fest und trocken war. Die Verbindung hatte

dann um 0,25 Grm. zugenommen. Sollte die Base 1 Mol. Salzsäure addiren, also  $C_6H_5P(C_2H_5)_2HCl$  entstehen, so mußten 1,1 Grm. Base 0,242 Salzsäure aufnehmen. Danach hat also die krystallinische Verbindung die Zusammensetzung  $C_6H_5P(C_2H_5)_2HCl$ .

Das salzsaure Diäthylphenylphosphin zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer Flüssigkeit, welche stark nach der Base riecht. Es scheint, als ob es sich an der Luft in Salzsäure und Diäthylphenylphosphin spaltet. Am besten läßt es sich in wasserfreiem Aether aufbewahren. Durch seine hygroscopischen Eigenschaften wurde eine Salzsäurebestimmung unmöglich gemacht. Das Monochlorhydrat des Diäthylphenylphosphins bildet sich auch auf andere Weise. Unterwirft man  $C_6H_5P(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$  der Destillation, so destillirt unter starker Salzsäureentwicklung eine farblose Flüssigkeit über, während in dem Kühlrohr sich eine feste weiße Masse absetzte. Diese erwies sich als das Monochlorhydrat, die Flüssigkeit als unveränderte Base. In höherer Temperatur zerfällt also das Dichlorhydrat in die freie Base und Salzsäure :



wobei ein Theil der Salzsäure frei entweicht, während ein anderer Theil im Kühlrohr die feste Verbindung bildet.

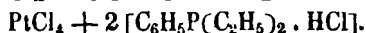
In concentrirter Salzsäure löst sich das Diäthylphenylphosphin vollständig auf; beim Verdampfen erhält man jedoch nur schlecht krystallisirbares Salz.

Ebenso wie Salzsäure wird auch Jodwasserstoffsäure von Diäthylphenylphosphin begierig absorhirt. Es entsteht hierbei das Monojodhydrat  $C_6H_5P(C_2H_5)_2HJ$  als weiße krystallinische Masse. Durch längeres Einleiten von Jodwasserstoffsäure entsteht wenig einer dicken braungefärbten Flüssigkeit von unerquicklichen Eigenschaften. In diese Flüssigkeit wird aber das feste Monojodhydrat nur sehr allmählig umgeändert. Das

Monojodhydrat zersetzt sich beim Erhitzen in Jodwasserstoffsäure und freie Base und verliert schon an der Luft Jodwasserstoffsäure; es ist jedoch beständiger als das Chlorhydrat.

Eine Jodbestimmung des festen Monojodhydrats wurde durch seine Eigenschaften unausführbar gemacht.

*Diäthylphenylphosphoniumplatinchlorid,*



Versetzt man eine Lösung des Diäthylphenylphosphins in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid, so entsteht sogleich ein körniger gelblicher, krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol erhält man dasselbe sofort rein.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum ergab die Platinbestimmung folgendes Resultat :

0,343 Grm. Substanz gaben mit Soda geschmolzen 0,09 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26,51	26,24.

Das Platindoppelsalz ist etwas in Wasser und Alkohol löslich. Kocht man es mit Wasser, so schmilzt es zu einem Oel zusammen, welches schwerer als Wasser ist. Beim Erkalten erstarrt es zu einer dehubaren, harzartigen Masse, die erst nach sehr langer Zeit wieder spröde wird und ihre ursprüngliche krystallinische Structur annimmt.

*Chloride des Diäthylphenylphosphins.*

Chlorgas wrkt auf das Diäthylphenylphosphin außerordentlich heftig ein. Es findet eine Verpuffung unter starker Feuerscheinung und Abscheidung von Kohle statt. Um die Heftigkeit der Einwirkung zu mäfsigen, wurde beim Wiederholen des Versuches das Chlorgas stark mit Luft verdünnt und gleichzeitig die Base durch eine Kältemischung abgekühlt.

Bei Berührung des verdünnten Chlorgases mit der Di-

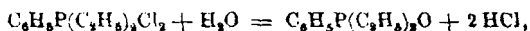
äthylbase entstand unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von weissen Nebeln ein weisses harzartiges Product, welches noch begierig Chlor absorbirte und unter starker Wärmeentwicklung (mitunter bei schnellem Einleiten von Chlor unter Feuererscheinung) aber ohne Salzsäureentwicklung allmählig flüssig wurde. Diese Flüssigkeit absorbirte ihrerseits wieder Chlor, indem sie die Farbe und den Geruch dieses Gases annahm. Es wurde deshalb zuletzt unter schwachem Erwärmen Kohlensäure hindurchgeleitet, bis der Geruch des freien Chlors verschwunden war; oder man liess nur so lange Chlorgas hinzutreten, bis die letzten Stücke der festen Verbindung gerade flüssig geworden waren. Zur Analyse wurde ein Glasröhrchen mit der Substanz durch Aufsaugen gefüllt und nach dem Wägen in einem Wasser enthaltenden Stöpselcylinder durch Schütteln zertrümmert. Die erhaltene etwas trübe Lösung wurde beim Erwärmen völlig klar und dann auf gewöhnliche Weise mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurde so erhalten :

- I. 0,31 Grm. Substanz gaben 0,346 AgCl, entsprechend 0,0847 Cl.  
 II. 0,8614 Grm. Substanz gaben 0,436 AgCl, entsprechend 0,1068 Cl.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_5P(C_2H_5)_2Cl_2$	I.	II.
Cl	29,96	27,32	29,55.

Bei Nr. I. war längere Zeit Kohlensäure durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet.

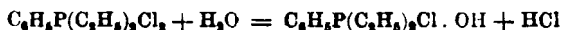
Das Diäthylphenylphosphinbichlorid ist eine dicke schwachgelbe Flüssigkeit von schwachem, angenehmem, etwas stechendem Geruch. An der Luft raucht sie nur schwach. In einer Kältemischung erstarrt sie zu einer festen krystallinischen Masse, welche erst über  $0^{\circ} C.$  wieder zerfließt. In Wasser löst sie sich unter Erwärmung und Bildung des Oxyds auf :



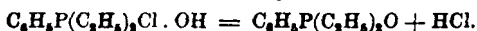
welches beim Verdampfen der Lösung zurückbleibt (siehe



weiter unten). Da dieser Rückstand jedoch erst durch mehrmalig wiederholtes Eindampfen mit Wasser oder schneller durch Silberoxyd chlorfrei wird, so ist es wahrscheinlich, dafs sich zuerst ein Hydroxylchlorid bildet :



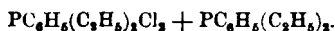
und diefs sich erst weiter zu Oxyd zersetzt :



Dieses Hydroxylchlorid zu isoliren ist mir jedoch nicht gelungen. Das Diäthylphenylphosphinbichlorid ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol fast unlöslich. Sein specifisches Gewicht bei 13° C. ist gleich 1,216.

Beim Erhitzen zersetzt es sich vollständig unter Schwärzung. Um die erste durch Chlorgas entstehende Verbindung näher zu untersuchen, liefs ich auf 3,92 Grm. Diäthylphenylphosphin so lange Chlor einwirken, bis das entstandene Product ganz fest und trocken war. Es war dann eine Gewichtszunahme von 0,9 Grm. eingetreten. Sollte das Diäthylphenylphosphin ein Chlor addiren, also  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  sich bilden, so muften 3,92 Grm. der Base 0,84 Grm. Chlor aufnehmen.

Diese merkwürdige Verbindung ist nicht krystallinisch, sondern eine zähe harzartige Substanz, ganz von der Beschaffenheit der Zinkchloridverbindung des Diäthylphenylphosphins. Ich vermute daher, dafs ihr auch eine analoge Constitution zukommt :



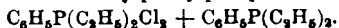
Hierfür spricht auch, dafs sich die Verbindung in Wasser unter Abscheidung von freier Base und Bildung von Diäthylphenylphosphinoxyd löst. An der Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an und verbreitet dann den Geruch der freien Base.

Eine directe Chlorbestimmung erschien wegen der ungünstigen physikalischen Eigenschaften nicht ausführbar.

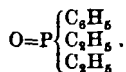
Wir haben also die beiden Chlorverbindungen :

Diäthylphenylphosphinbichlorid,  $C_6H_5P(C_2H_5)_2Cl_2$ ;

basisches Diäthylphenylphosphinbichlorid,



*Diäthylphenylphosphinoxyd.*



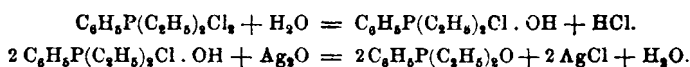
Da Sauerstoff oder Luft das Diäthylphenylphosphin in der Kälte nur sehr langsam oxydiren, in der Wärme dagegen unter Feuererscheinung eine sehr heftige und weitgehende Reaction eintritt, so zog ich zur Darstellung des Oxyds den indirecten Weg, Zersetzung des Diäthylphenylphosphinbichlorids mit Wasser, vor. Es wurde zu diesem Zwecke das Bichlorid in Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Verjagung der meisten Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit einem Ueberschuss von Silberoxyd alle noch vorhandene Salzsäure entfernt. Nach dem Abfiltriren des entstandenen Chlorsilbers und des überschüssigen Silberoxyds dampfte ich die Flüssigkeit zur Consistenz eines dicken Syrups ein und unterwarf denselben der fractionirten Destillation.

Zuerst destillirte bei  $100^\circ C.$  das noch vorhandene Wasser, dann stieg das Thermometer plötzlich sehr schnell, und es ging zuletzt über dem Siedepunkte des Quecksilbers eine klare Flüssigkeit über, die beim Abkühlen zu einer schön weissen krystallinischen Masse erstarrte. Die Elementaranalyse ergab folgende für Diäthylphenylphosphinoxyd  $C_6H_5P(C_2H_5)O$  stimmende Zahlen :

0,1956 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,4702  $CO_2$ ,  
entsprechend 0,1282 C, und 0,144  $H_2O$ , entsprechend 0,016 H.

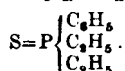
	Berechnet	Gefunden
C	65,93	65,5
H	8,24	8,18
P	17,03	—
O	8,80	—
	<hr/> 100,00.	

Die Bildung des Oxyds läßt sich, mit Bezug auf das unter Diäthylphenylphosphinchlorid Angegebene, durch die Gleichung ausdrücken :



Das Diäthylphenylphosphinoxyd bildet farblose durchsichtige Nadeln, ist in Wasser äußerst leicht löslich und zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. Es schmilzt bei 55 bis 56° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die erst sehr allmählig wieder erstarrt. Das Oxyd besitzt einen angenehmen aromatischen, an Obst erinnernden Geruch. Es siedet, wie schon angegeben, über 360° unzersetzt.

*Diäthylphenylphosphinsulfid.*



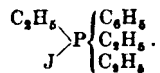
Der Schwefel wirkt, wenn er gepulvert und in großer Menge zugesetzt wird, auf das Diäthylphenylphosphin unter Feuererscheinung außerordentlich heftig ein. Aus diesem Grunde wurde zur Darstellung des Sulfids gepulverter Schwefel in ganz kleinen Portionen allmählig in die Base eingetragen, bis keine Lösung desselben mehr stattfand. Es findet hierbei stets beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Die entstandene klare gelbliche Flüssigkeit, welche aus dem Sulfid und einem Ueberschuß von Schwefel bestand, wurde destillirt. Ueber dem Siedepunkt des Quecksilbers ging dann das Sulfid als klare Flüssigkeit über, welche erst nach langer Zeit in einer Kältemischung in schönen langen Nadeln auskrystallisirte. Die Elementaranalyse des reinen Diäthylphenylphosphinsulfids ergab folgende Zahlen :

0,2054 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,4526 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,1235 C, und 0,145 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0161 H.

	Berechnet für $C_6H_5P(C_2H_5)_2S$	Gefunden
C	60,60	60,12
H	7,58	7,83
S	16,12	—
P	15,70	—
	----- 100,00.	

Das Diäthylphenylphosphinsulfid ist in Wasser unlöslich und hat einen widerlichen, an Mercaptan erinnernden Geruch. Schon durch die Wärme der Hand schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, die oft erst nach einigen Wochen wieder auskrystallisirt.

*Triäthylphenylphosphoniumjodid.*



Ein Molecul Jodäthyl liefs ich nach und nach auf ein Molecul Diäthylphenylphosphin einwirken. Die Reaction geht sehr glatt vor sich; beim Eintragen des Jodäthyls trübt sich die Flüssigkeit stark, es beginnen sich Krystalle auszuschcheiden und beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrt das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse.

Das so erhaltene Triäthylphenylphosphoniumjodid wird nun, um es vom überschüssigen Jodäthyl zu trennen, mit trockenem Aether einigemal ausgewaschen und dann durch Erwärmen im Wasserbade und im Wasserstoffstrome der anhängende Aether verjagt. Man erhält auf diese Weise das Triäthylphenylphosphoniumjodid sogleich völlig rein.

Die Jodbestimmung gab folgende Zahlen :

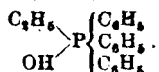
0,4080 Grm. Substanz mit gebranntem Marmor geglüht gaben  
0,2900 AgJ, entsprechend 0,16 J.

	Berechnet	Gefunden
J	39,44	39,22.

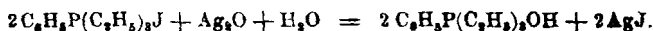
Das Triäthylphenylphosphoniumjodid ist in Wasser und Alkohol löslich; aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt

es in weissen Nadeln, die sich gern strahlenförmig von einem Punkte auslaufend gruppieren. Es schmilzt bei 115° C. und erstarrt bei 113° C.

*Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd.*



Bildet sich durch Kochen des Triäthylphenylphosphoniumjodids mit Silberoxyd und Wasser :



Ich löste die Phosphoniumbase in Wasser auf und kochte die wässrige Lösung so lange mit Silberoxyd im Uebersehufs, bis die zuerst trübe Lösung ganz klar und das sich anfangs zusammenballende Silberoxyd zu einem feinen Pulver geworden war. Nach mehrmaligem Abfiltriren des sich durch Eindampfen auf dem Wasserbade in Wasserstoffstrome ausscheidenden gelösten Silberoxyds und Eindampfen bis zur Trockene erhielt ich die genannte Verbindung als eine weisse krystallinische Masse von basischen Eigenschaften.

Das Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd ist in Wasser auferordentlich leicht löslich und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure und Feuchtigkeit an. Auflösungen von Metallsalzen, wie Kupfersulfat und Aluminiumsulfat, werden durch dasselbe gefällt. Da es sich zur Analyse seiner physikalischen Eigenschaften wegen nicht eignete, so stellte ich durch Auflösen in concentrirter Salzsäure das Chlorid und hieraus das Platindoppelsalz dar. Dasselbe fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid sogleich krystallinisch aus; es wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Platinbestimmung lieferte folgende Zahlen :

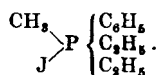
0,377 Grm. Substanz mit Soda geschmolzen gaben 0,092 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24,59	24,4.

Die Analyse stimmt auf die Formel des Platindoppelsalzes  $2[C_6H_5P(C_2H_5)_3Cl] + PtCl_4$ .

Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen orangegelben Blättchen, die in Alkohol schwer und in Wasser leicht löslich sind. Unter  $100^\circ$  C. schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit zusammen.

*Diäthylmethylphenylphosphoniumjodid.*

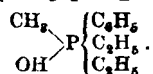


Jodmethyl wirkt auf das Diäthylphenylphosphin außerordentlich heftig unter Feuererscheinung ein; tropft man dagegen das Jodmethyl langsam zu, so verläuft die Reaction sehr glatt und man erhält eine schöne weißse Verbindung, die durch öfteres Waschen mit trockenem Aether und Verdampfen des anhängenden Restes desselben auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrome sofort rein erhalten wird. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

0,2106 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt gaben 0,331  $CO_2$ , entsprechend 0,0903 C, und 0,115  $H_2O$ , entsprechend 0,0128 H.

	Berechnet	Gefunden
C	42,86	42,87
H	5,84	6,07
P	10,07	—
J	41,23	—
	<hr/> 100,00.	

Das Diäthylmethylphenylphosphoniumjodid ist in Aether schwer, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $95^\circ$  C., sein Erstarrungspunkt bei  $92^\circ$  C. Es ist nicht unzersetzt flüchtig.

*Diäthylmethylphenylphosphoniumhydroxyd.*

Entsteht aus der vorigen Verbindung durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser. In ihren Eigenschaften ist diese Verbindung dem Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd ganz analog. Sie löst sich eben so leicht wie diese in Wasser, zieht Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft an und ist stark basisch. Die salzsaure Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag des Doppelsalzes in orange gelben Nadeln. Nach dem Auswaschen desselben mit absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht ergab die Platinbestimmung folgende Zahlen :

0,097 Grm. Substanz mit Soda geschmolzen gaben 0,025 Pt.

Berechnet für		Gefunden
$2[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}] + \text{PtCl}_4$		
Pt	25,48	25,773.

Das Platindoppelsalz ist in Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich.

*Dimethylphenylphosphin.*

Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosphenylchlorid erhält man eine dem Diäthylphenylphosphin analoge Verbindung, das Dimethylphenylphosphin :



Ich liefs dem Mol.-Gewichte entsprechende Mengen von mit trockenem Benzol verdünntem Phosphenylchlorid auf gleichfalls stark mit Benzol verdünntes Zinkmethyl mittelst eines von mir bei der Darstellung des Diäthylphenylphosphins beschriebenen Apparates einwirken.

Die Reaction verlief eben so glatt wie bei der Darstellung des Diäthylphenylphosphins.

Nach vollendeter Einwirkung bildete der Inhalt des Kolbens zwei Schichten: eine obere, welche aus Benzol, und eine untere, die aus einer Verbindung der gebildeten Base mit Zinkchlorid bestand. Nachdem das Benzol durch Abdestilliren auf dem Wasserbade entfernt war, wurde die eben genannte, als dicke zähe Flüssigkeit zurückgebliebene Verbindung unter Abkühlung mit starker Natronlauge behandelt und noch so lange festes Kalihydrat zugesetzt, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd fast vollständig gelöst war. Die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base wurde von dieser mittelst eines Scheidetrichters getrennt; sie wurde dann mit festem Kalihydrat getrocknet und durch wiederholte Rectification und nochmaliges Trocknen mit festem Kalihydrat in reinem Zustande erhalten, wie folgende Verbrennung zeigt:

0,285 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,724  $\text{CO}_2$ ,  
entsprechend 0,198 C, und 0,213  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,0286 H.

	Berechnet	Gefunden
C	69,57	69,47
H	7,97	8,28
P	22,46	—
	<hr/> 100,00.	

Das Dimethylphenylphosphin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist; sie siedet bei  $190^\circ \text{C}$ . (corrigirter Siedepunkt  $192,0$ ).

Ihr spezifisches Gewicht bei einer Temperatur von  $11^\circ \text{C}$ . ist gleich 0,9768. Das Dimethylphenylphosphin hat einen penetranten, stark anhaftenden Geruch. An der Luft oxydirt es sich rascher als die Aethylbase; das Oxyd krystallisirt in strahlenförmigen Nadeln. Das Dimethylphenylphosphin verhält sich basisch, in concentrirter Salzsäure löst es sich auf. Mit Salzsäuregas, Jodäthyl, Jodmethyl u. s. w. geht es Verbindungen ein.



*Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf Dimethylphenylphosphin.*

Salzsäuregas wirkt auf das Dimethylphenylphosphin ziemlich heftig ein; es bilden sich hier wiederum zwei Einwirkungsproducte, eine feste und eine flüssige Verbindung. Auf 1,136 Grm. der Methylbase liefs ich so lange unter Abkühlen einen gelinden Strom von Salzsäure einwirken, bis das erste Einwirkungsproduct fest und krystallinisch wurde. Die Base hatte dann um 0,281 Grm. zugenommen.

Sollte die Base ein Molecul Salzsäure addiren, sich also das Monochlorhydrat  $C_6H_5P(CH_3)_2HCl$  bilden, so muften nach der Theorie 1,136 Grm. der Methylbase 0,299 Grm. Salzsäure aufnehmen.

In Berührung mit Luft zieht das Monochlorhydrat der Methylbase sofort Feuchtigkeit an und verbreitet den Geruch nach der freien Base. Es ist in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether schwer löslich. Unter trockenem Aether läfst sich das Monochlorhydrat gut aufbewahren.

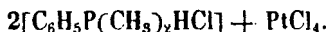
Auf die feste Verbindung liefs ich nun weiter Salzsäuregas einwirken, bis dieselbe flüssig war. Eine Salzsäurebestimmung gab jetzt folgende Zahlen :

0,2276 Grm. Substanz gab 0,313 AgCl, entsprechend 0,077 Cl.

	Berechnet	Gefunden
HCl	33,65.	33,83.

Die Analyse stimmt auf das Bichlorhydrat der Aethylbase :  $C_6H_5P(CH_3)_2 \cdot 2HCl$ .

In höherer Temperatur zerfällt es zu :  $C_6H_5P(CH_3)_2HCl$  und HCl.

*Dimethylphenylphosphoniumplatinchlorid.*

Versetzt man eine salzsaure Lösung des Dimethylphenylphosphins mit Platinchlorid, so bleibt die Flüssigkeit zuerst klar und erst beim längeren Stehen scheidet sich das Doppel-

salz in sehr schönen orangegelben Blättchen aus. Reibt man mit einem Glasstab die Wände des Gefäßes, so scheidet es sich sofort ab.

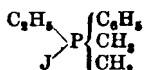
Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht erhielt man es sogleich rein. Eine Platinbestimmung gab folgende Zahlen :

0,3254 Grm. Substanz mit Soda geschmolzen gaben 0,0924 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28,66	28,4.

Das Platindoppelsalz löst sich nicht mehr in Wasser, schwer in Alkohol und Aether auf. Unter 100° C. schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit.

*Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid.*



Ein Molecul Jodäthyl liefs ich auf ein Molecul Dimethylphenylphosphin einwirken. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt, beim gelinden Erhitzen außerordentlich heftig vor sich. Beim Eintragen des Jodäthyls findet eine starke Trübung der Flüssigkeit statt und auf einmal erstarrt alles zu einer schönen weissen krystallinischen Verbindung.

Das so erhaltene Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid wird mit trockenem Aether ausgewaschen und dann auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrome der anhängende Aether vertrieben.

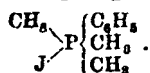
Die Jodbestimmung gab folgende Zahlen :

0,339 Grm. Substanz mit gebranntem Marmor geglüht gaben 0,27 AgJ, entsprechend 0,145 J.

	Berechnet	Gefunden
J	43,19	42,8.

Das Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es schmilzt bei 137 C. und erstarrt plötzlich bei 117° C. Es ist nicht unzersetzt flüchtig.

*Trimethylphenylphosphoniumjodid.*



Jodmethyl wirkt unter Zischen außerordentlich heftig auf Dimethylphenylphosphin ein und muß deshalb nur allmählig zugesetzt werden. Zuletzt wurde die erhaltene schneeweiße krystallinische Masse noch mit einigen Tropfen Jodmethyl versetzt, dann mit Aether ausgewaschen und im Kohlensäurestrome getrocknet.

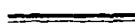
Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat :

0,2958 Grm. Substanz mit gebranntem Marmor geglüht gaben 0,247 AgJ, entsprechend 0,134 J.

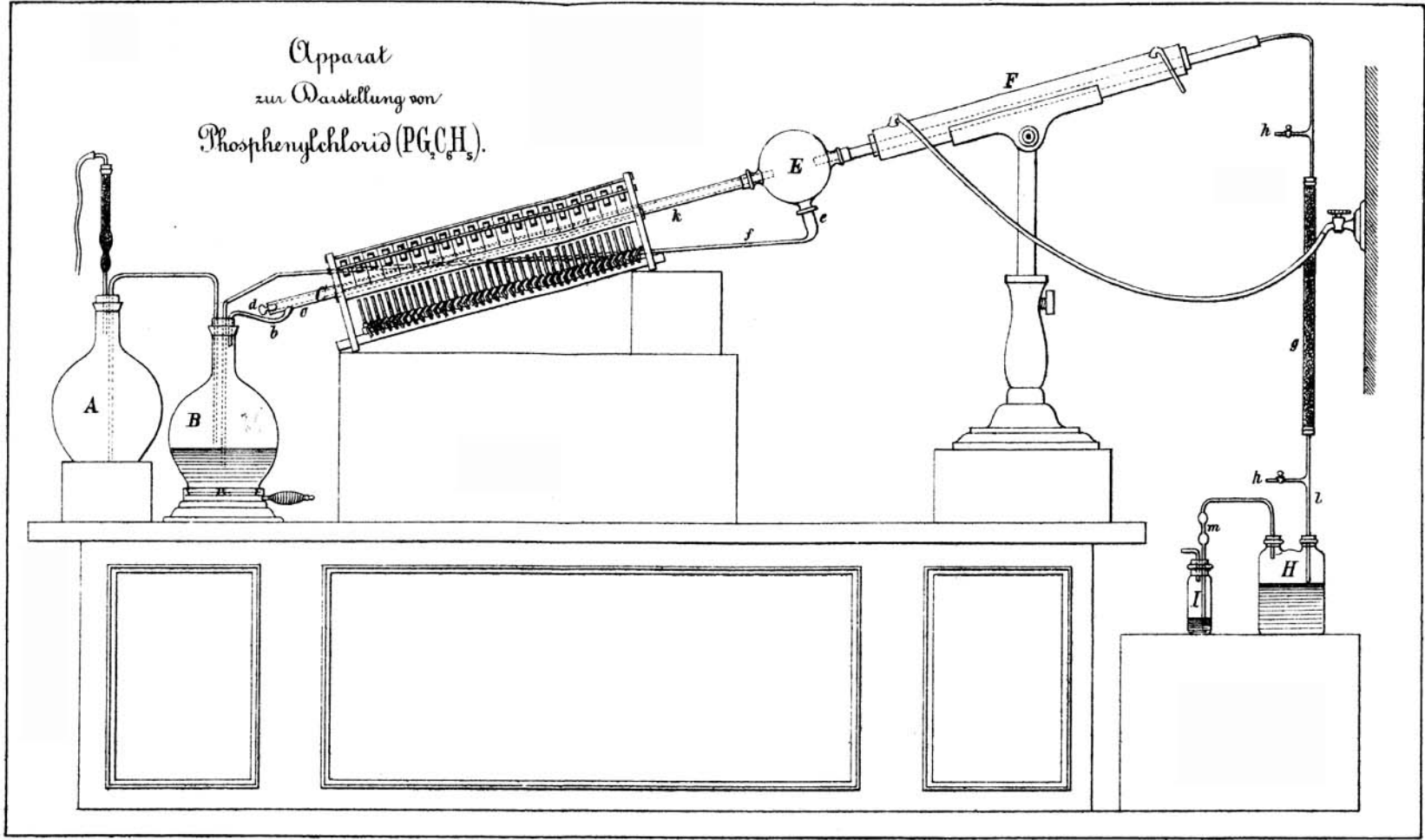
	Berechnet	Gefunden
J	45,35	45,3.

Das Trimethylphenylphosphoniumjodid ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Es schmilzt bei 205° C. und erstarrt plötzlich bei 154° C.

Karlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums, März 1876.



Apparat  
zur Darstellung von  
Phosphorylchlorid ( $\text{POCl}_3$ ).



Apparat  
zur Darstellung von  
Phosphorylchlorid ( $\text{POCl}_3$ )

