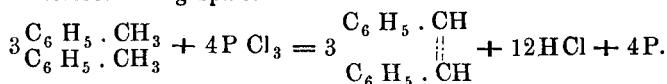


	Gefunden.	Berechnet auf $C_{14}H_{12}$.
C	93.1	93.4
H	6.5	6.6
	99.6	100.0.

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung des Stilbens. Der Schmelzpunkt derselben liegt aber bei 84 bis 84.5°, während der des Stilbens 120° ist. Da jedoch aus unserem Kohlenwasserstoff Stilbenbromid mit allen seinen Eigenschaften erhalten wird, so zweifeln wir nicht daran, dass er der Hauptsache nach aus gewöhnlichem Stilben besteht, verunreinigt mit einem ihm hartnäckig anhaftenden niedriger schmelzenden Körper. Vielleicht enthält er noch etwas Dibenzyl $C_{14}H_{12}$, dessen Schmelzpunkt 52° ist.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol verläuft also, wenigstens bei der von uns angewandten Temperatur, nicht analog der Einwirkung auf Benzol, sondern es wird von der CH_3 Gruppe einfach Wasserstoff abgespalten:



Auch die reichliche Menge des entstandenen freien Phosphors erklärt sich so.

Die niedriger wie 250° siedenden Theile, deren Menge nur gering ist, scheinen grossentheils aus Phosphenylchlorid zu bestehen, welches einem Benzolgehalt des angewandten Toluols seine Entstehung verdanken kann.

Die Ausbeute an Stilben ist eine ziemlich beträchtliche. Wir haben uns jetzt eine grössere Menge desselben dargestellt und gedenken dasselbe weiter zu untersuchen.

Karlsruhe, April 1875.

137. A. Michaelis: Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 12. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

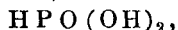
In einem der vorhergehenden Hefte dieser Berichte habe ich bewiesen, dass die Constitution der phosphorigen Säure $HPO(OH)_2$ und nicht $P(OH)_3$ ist. Kurz darauf erschien in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 175, 1 eine Abhandlung von C. Zimmermann, in welcher dieser im Gegentheil die Formel $P(OH)_3$ als die richtige nachzuweisen sucht. Ich werde im Folgenden zeigen, dass die Argumente des Hrn. Zimmermann durchaus nichts gegen die Formel $HPO(OH)_2$ beweisen.

1. Hr. Zimmermann stellte zunächst die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{P O}_3 (\text{C}_2 \text{ H}_5)_3 \\ \text{dar und bewies, dass dieser die Formel P(OC}_2 \text{ H}_5)_3 \text{ und nicht} \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{P O} \\ (\text{O C}_2 \text{ H}_5)_2 \end{array}$$

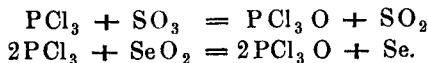
zukommt. Ich habe nie daran gezweifelt, dass dieser Aether die von Zimmermann angenommene Formel besitzt. In Bezug auf die Constitution der phosphorigen Säure wäre hierdurch nur etwas bewiesen, wenn dieser Aether sich aus einem Salz der phosphorigen Säure darstellen liesse, was jedoch bis jetzt nicht geschehen ist.

2. Es ist Zimmermann gelungen, durch Anwendung eines Ueberschusses von Natronhydrat eine Verbindung $\text{PO}_3 \text{ Na}_3$, wenn auch nicht im völlig reinen Zustande, darzustellen. Dieses Salz ist sehr unbeständig und zerfällt schon durch Wasser in $\text{PO}_3 \text{ Na}_2 \text{ H}$ und NaOH . Die Existenz eines solchen Salzes widerspricht durchaus nicht der Formel $\text{HPO}(\text{OH})_2$. Wenn eine Verbindung PNa_3 möglich ist, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht in einer Säure



welche also ein Sauerstoffatom und 2 Hydroxylgruppen enthält, unter besonderen Umständen das an Phosphor gebundene Wasserstoffatom sich durch Metall ersetzen lassen soll. Die Formel sagt nur aus, dass die normalen, in den allermeisten Fällen sich bildenden Salze zwei Aequivalente Basis enthalten. Und dies ist in der That bei der phosphorigen Säure der Fall.

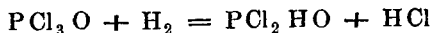
3. Auf den ersten Blick erscheint freilich die Bildung einer Säure $\text{HPO}(\text{OH})_2$ aus Phosphorchlorür und Wasser etwas sonderbar. Beachtet man aber die Eigenschaften des Phosphorchlorürs näher, so erscheint eine solche Bildung als sehr wahrscheinlich. Ich habe früher gezeigt, dass das Phosphorchlorür eine grosse Neigung besitzt, noch ein Atom Sauerstoff aufzunehmen:



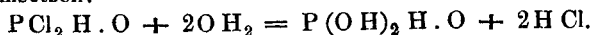
Wenn daher Phosphorchlorür mit Wasser zusammen kommt, so kann die erste Einwirkung folgende sein:



Der Wasserstoff in statu nascendi würde dann aber sofort reducirend wirken:



und nun die Verbindung $\text{PCl}_2 \text{ H.O}$ sich mit Wasser zu phosphoriger Säure umsetzen:

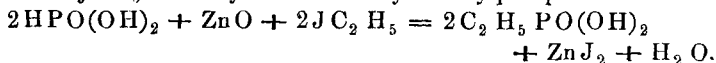


4. K. Kraut¹⁾ hat früher angegeben, dass Phosphorchlorür mit siedendem Wasser sich unter Abscheidung von Phosphor zersetze,

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 158, 332.

während A. Geuther¹⁾ fand, dass völlig reines Phosphorchlorür mit heissem Wasser keinen Phosphor abscheidet. Ich kann letztere Beobachtung Geuther's durchaus bestätigen. Bringt man Phosphorchlorür in kleinen Mengen in Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur ohne dasselbe bei der Einwirkung zu kühlen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst ebenfalls völlig klar. Sobald aber eine gewisse Quantität Phosphorchlorür zersetzt und dadurch die Temperatur gestiegen ist, trübt sich die Flüssigkeit, und es beginnt eine Abscheidung von allerdings wenig Phosphor. Tropft man dagegen Phosphorchlorür in siedendes Wasser, so scheidet sich keine Spur Phosphor aus. Der Unterschied der Verhältnisse in beiden Fällen ist nun nur der, dass das Phosphorchlorür im ersten Fall mit einer kalten Flüssigkeit zusammenkommt, sich nur allmählig zersetzt und erst nach und nach beim Steigen der Temperatur heftigere Zersetzung eintritt, während im letzteren Fall diese heftigere Zersetzung sofort vor sich geht. Es konnte also bei niedrigerer Temperatur eine Säure sich gebildet haben, welche sich bei höherer Temperatur unter Phosphorausscheidung zersetzte. Dies wird dadurch noch wahrscheinlicher, dass, wenn man in durch Eis gekühltes Wasser Phosphorchlorür allmählig eintropfen lässt, die Flüssigkeit völlig klar bleibt, sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von (wenig) Phosphor trübt. Diese, wie mir scheint, nicht uninteressante Beobachtung weist darauf hin, dass sich bei niedriger Temperatur aus Phosphorchlorür und Wasser eine Säure $\text{P}(\text{OH})_3$ bildet, welche bei höherer Temperatur zum grössten Theil in die isomere $\text{HPO}(\text{OH})_2$, zum kleinsten Theil in freien Phosphor und Phosphorsäure übergeht, dass dagegen bei 100° nur $\text{HPO}(\text{OH})_2$ gebildet wird.

5. Wenn die phosphorige Säure $\text{HPO}(\text{OH})_2$ constituirt ist, so muss sich daraus Aethylphosphinsäure auf die nämliche Weise darstellen lassen, wie A. W. Hofmann aus Phosphorwasserstoff resp. Phosphoniumjodid, Zinkoxyd und Jodäthyl Aethylphosphin erhielt:



Mit der Ausführung der letzten Reaction bin ich augenblicklich beschäftigt.

Karlsruhe, April 1875.

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 4, 440.