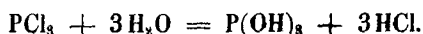


Ueber die Phenylester der phosphorigen Säure; von Dr. *Ernst Noack* *).

Für die durch die empirische Formel H_3PO_3 dargestellte Zusammensetzung der phosphorigen Säure sind zwei verschiedene Strukturformeln aufgestellt und vertheidigt worden.

Ein Theil der Chemiker vertrat und vertritt noch die von Geuther zuerst ausgesprochene Ansicht, nach welcher die phosphorige Säure als ein Trihydroxylderivat des dreiwertigen Phosphors $\text{P}(\text{OH})_3$ aufzufassen ist; ein anderer Theil betrachtet sie nach Rose und Würtz als ein Derivat der Phosphorsäure, entstanden durch Vertretung eines Hydroxyls durch Wasserstoff, als $\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$.

Die erste Ansicht fußt auf der leichten Entstehungsweise aus Phosphorchlorür und Wasser :



Die letzte Auffassung stützt sich hauptsächlich darauf, daß in der phosphorigen Säure nur zwei Wasserstoffatome durch äquivalente Mengen anderer positiver Elemente, besonders der Metalle, ersetzt werden können, während sie nach ersterer Ansicht dreibasisch sein sollte. Die Bildung eines 1875 von Zimmermann**) erhaltenen, nicht krystallisirbaren Trinatriumphosphits $(\text{NaO})_3\text{P}$, wird von Michaelis***) darauf zurückgeführt, daß unter besonderen Umständen auch in der $\text{HPO}(\text{OH})_2$ constituirten Säure das an Phosphor gebundene Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werde.

Da von etlichen Säuren sich je zwei isomere Reihen von Estern ableiten : von der schwefligen Säure die eigentlichen,

*) Inauguraldissertation, Tübingen 1882.

) Diese Annalen **175, 1.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 504.

aus Chlorthionyl darstellbaren Sulfiten und die Ester der Sulfosäuren; von der Blausäure die Nitrile und Isonitrile; von der Cyansäure die Cyanätholine und die Isocyanate; von der salpetrigen Säure die Nitrile und Nitroverbindungen u. s. w., so erscheint es zulässig, auch bei der phosphorigen Säure zwei verschiedene Structurfälle nebeneinander bestehend anzunehmen, und ist es der Zweck nachfolgender Arbeit, zu beweisen, daß die phosphorige Säure im Stande ist, Ester zu bilden, welche sich von einer symmetrisch constituirten Säure $\text{P}(\text{OH})_3$ ableiten.

Ein Beweis für die unsymmetrische Structur der phosphorigen Säure $\text{OP}(\text{OH})_2\text{H}$ ist 1876 von Michaelis*) in überzeugender Weise geführt worden.

Dagegen erfordern die schon seit langer Zeit bekannten Ester der phosphorigen Säure, welche durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Alkohole erhalten werden, die Annahme einer symmetrischen Structur $\text{P}(\text{OR})_3$, deren Zulässigkeit auch von Michaelis**) keineswegs bezweifelt wird.

Schon 1854 berichtet Williamson***) über eine von Raiton ausgeführte Darstellung eines phosphorigsauren Aethyloxyds.

Menschutkin†) erhielt 1866 durch Einwirkung von einem Molecul Phosphorchlorür auf ein Molecul Alkohol das Aethylphosphorigsäurechlorür.

Wichelhaus beschäftigte sich 1868 ††) genauer mit der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Alkohole und glaubt das Diäthylphosphorigsäurechlorür $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten zu haben, dessen Existenz er durch ein mit Hülfe von Chlor zu

*) Diese Annalen **161**, 312.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9, 505.

***) Diese Annalen **93**, 348.

†) Daselbst **139**, 343.

††) Diese Annalen Suppl.-Bd. **6**, 257.

erhaltendes Umwandlungsproduct und dessen Ueberführung in Aethylphosphorsäure feststellt.

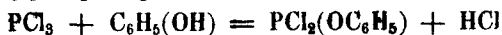
Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind 1875 von Zimmermann*) ausgeführt worden. Er bestätigt die vorher gemachten Angaben und weist mit Bestimmtheit nach, daß der Phosphorigsäureäthyläther ein Derivat einer $P(OH)_3$ constituirt gedachten Säure sein muß, ihm also die Formel $P(OC_2H_5)_3$ zukommt.

Da die Verbindungen der phosphorigen Säure mit den Alkoholradicalen sich als sehr leicht zersetzbar erwiesen haben, so unternahm ich es auf Wunsch des Herrn Professor Lothar Meyer, die phenylirten Ester der phosphorigen Säure, bei denen eine größere Beständigkeit zu erwarten war, einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Der Triphenylphosphorigsäureester wurde nebst mehreren anderen Phenylestern im hiesigen Laboratorium von Dr. A. Hölzer**) dargestellt. Da dieser durch äußere Verhältnisse verhindert war, die Untersuchungen dieses Gegenstandes zu Ende zu führen, so wurde ich mit Weiterführung der Arbeit beauftragt. Die schon vor mir von Hölzer gemachten Beobachtungen werde ich an ihrer Stelle mittheilen.

*Ueber die Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorür auf
1 Mol. Phenol.*

Um durch Einwirkung von einem Molecul Phosphorchlorür auf ein Molecul Phenol die Verbindung $P(OC_6H_5)Cl_2$, Monophenylphosphorigsäurechlorid, nach der Gleichung :



darzustellen, brachte ich in eine tubulirte, mit Rückflusskühler versehene geräumige Retorte 145 g frisch destillirtes Phos-

*) Diese Annalen 175, 1.

**) Inauguraldissertation, Tübingen 1881.

phorchlorür und Hefs hierzu möglichst schnell 94 g vollkommen wasserfreies farbloses Phenol laufen, welches wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erwärmt war. Nach obiger Gleichung würden 94 g Phenol nur 137,5 g Phosphorchlorür beanspruchen; den Ueberschufs gab ich hinzu, um Bildung des höher phenylirten Chlorids wie des neutralen Esters möglichst zu vermeiden.

Die Einwirkung ist keine heftige, trotzdem reichliches Entweichen von Salzsäure stattfindet. Nachdem die freiwillige Reaction vorüber war, erwärmte ich die Masse bis ein Thermometer in der Flüssigkeit gegen 140° zeigte, und leitete zur Verdrängung der entstandenen Salzsäure einen starken Strom trockener Kohlensäure ein, welche zur Vermeidung von Feuchtigkeit nach Bunsen's Verfahren aus groben Kreidestücken durch Zutropfen von fast concentrirter Schwefelsäure entwickelt wurde und vor dem Eintreten in die Retorte eine Trockenflasche passirte. Als nach halbstündigem Einleiten kein Entweichen von Salzsäuregas mehr bemerkbar war, verblieb in der Retorte eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche ich in mehreren Particen der fractionirten Destillation unterwarf. An den Retortenwänden waren nach dem Entleeren kleine körnige Krystalle bemerkbar, welche sich als phosphorige Säure erwiesen.

Bei dem Rectificiren des Reactionsproductes gingen bei 70° die ersten Tropfen über, dann stieg das Thermometer constant und ziemlich langsam bis auf 200°, bei welcher Temperatur ein kleiner Rückstand bemerkbar war. Die Quantität des bis hierhin übergegangenen Destillats war eine ziemlich beträchtliche, die Menge überschüssig zugesetzten Phosphorchlorürs bedeutend übersteigend. Von 200° an destillirte unter langsamem Steigen der Temperatur bis auf 220° eine gröfsere Quantität einer farblosen Flüssigkeit über, während sich im Ablaufrohr wie in der Vorlage kleine Krystalle bildeten,

welche nach ihrem hohen Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als phosphorige Säure erkannt wurden.

Beim Erhitzen über 220° gingen wieder wenige Tropfen über und stieg die Temperatur unter stetigem schwachem Ueberdestilliren ziemlich constant bis 310° , bei 295° einen kürzeren Halt machend. Bei 310° trat plötzlich ein lebhaftes Sieden ein und steigerte sich die Temperatur so schnell über 360° , dafs ich von weiterem Destilliren einstweilen absah.

Der im Destillirkolben verbleibende Rest war von hellbrauner klarer Farbe, die Destillate waren farblos und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Alle entwickelten an der Luft starke Nebel von Salzsäuregas und schieden im Lauf der Destillation im Ablaufrohr stets rothen Phosphor ab.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Phenol verläuft demnach nicht so einfach nach oben angegebener Formel. Da ich aus der ersten, bis 200° aufgefundenen Fraction eine bedeutend gröfsere Masse bei 75 bis 76° siedenden Phosphorchlorürs durch wiederholtes Fractioniren gewinnen konnte, als ich überschüssig zugesetzt hatte, und der letzte, über 360° siedende gelbgefärbte Rest sich dem von mir schon vorher dargestellten neutralen Ester sehr ähnlich erwies, so kam ich zu der Annahme, es möge bei der Einwirkung von einem Molecul Phosphorchlorür auf ein Molecul Phenol sich zuerst das Monophenylphosphorigsäurechlorid bilden, welches sich seinerseits beim Erhitzen unter Abspaltung von Phosphorchlorür in das zweifach phenylirte Chlorid und den neutralen Ester umsetze.

Es würde sich hieraus das constante Steigen des Siedepunkts erklären, wie auch der Umstand, dafs die erste, bis 200° erhaltene Fraction bei erneuertem Destilliren einen ziemlich grofsen, über 200° siedenden, hellgelbgefärbten Rest im Destillirkölbchen zurückliefs.

Durch nachfolgende Untersuchungen fand ich diese Ver-

muthungen bestätigt. Rückwärts konnte ich durch Zugabe von Phosphorchlorür zu dem später zu beschreibenden neutralen Ester und nachfolgende Destillation nicht die Bildung der Chloride erzielen; es destillirte das Phosphorchlorür glatt ab und dann stieg die Temperatur ohne Halt auf 360° , wobei zwischen 80 und 360° nur wenige Tropfen übergingen. Es sind also das Phosphorchlorür und der neutrale Ester, PCl_3 und $\text{PO}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, die stabilen Verbindungen, in welche die intermediären überzugehen streben.

Darstellung des Monophenylphosphorigsäurechlorids,
 $\text{P}(\text{OCH}_5)\text{Cl}_2$.

Die Quantität des zwischen 200 und 220° übergegangenen Destillats liefs auf ziemlich einheitliche Zusammensetzung schließen. Indessen gelang es mir erst nach vielem Fractioniren, daraus 30 g einer constant bei 216° siedenden Flüssigkeit zu gewinnen, welche sich durch die Analyse als Monophenylphosphorigsäurechlorid erwies.

Die Substanz wurde zur Analyse nach Carius im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salpetersäure und festem Silbernitrat bei 160° zersetzt. Das Abwägen der stark rauchenden Flüssigkeit geschah in einem mit gut schließenden Korkstopfen verschlossenen Röhrchen. Die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe ist eine derart heftige, dafs bei der Mischung in der Kälte unter starker Entwicklung von Stickstoffdioxyd die Flüssigkeit bis in die Capillare des zugeschmolzenen Rohres spritzte.

$0,8875$ g gaben $0,5017$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,1401$ P.

$0,6985$ g " $0,996$ $\text{AgCl} = 0,2464$ Cl.

$0,9125$ g " $1,326$ $\text{AgCl} = 0,328$ Cl.

	Berechnet für $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	36,41	85,63	35,95
P	15,90	15,79	85,96.

Das Monophenylphosphorigsäurechlorid ist ein bei 216° (uncorrigirt) unter theilweiser Zersetzung siedendes, farbloses, stark lichtbrechendes, an der Luft rauchendes Liquidum vom spec. Gewicht = 1,348 gegen Wasser von 18° C. Sein Geruch ist dem des Phosphorchlorürs sehr ähnlich, nebenbei noch schwach an Phenol erinnernd. Mit Wasser reagirt es äußerst energisch unter Verbreitung starker Salzsäurenebel.

Im noch unreinen Zustand wurde dieselbe Substanz schon von Hölzer erhalten (spec. Gew. 1,3549, Chlorgehalt 33,3 pC., Siedepunkt 218°).

Darstellung des Diphenylphosphorigsäurechlorids,
 $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}.$

In dem beim Fractioniren des Einwirkungsproductes von einem Molecul Phenol auf ein Molecul Phosphorchlorür von 220 bis 310°, einigermaßen constant bei 295° übergehenden farblosen Destillat war das intermediäre, zweifach phenylirte Chlorid zu vermuthen.

Um hohes Erhitzen und Zutritt feuchter Luft möglichst zu vermeiden, fractionirte ich obiges Destillat im luftverdünnten Raum weiter. Bei einem Druck von 221 mm Quecksilber ging mehr als die Hälfte der Masse unter stetigem Steigen der Temperatur bis 260° über; dann trat ziemlich constantes Sieden ein, so daß von 265 bis 270° 25 g einer farblosen Flüssigkeit destillirten, welche durch die Analyse als das gesuchte Diphenylphosphorigsäurechlorid erkannt wurde. Im Destillirkölbchen verblieb wieder ein nicht unbedeutender, gelbgefärbter Rest.

Die Analyse wurde, wie die des vorigen Chlorids, nach Carius bei 160° ausgeführt. Die Einwirkung von Salpetersäure war in diesem Falle keine so heftige wie beim ersten Chlorid.

0,884 g gaben 0,480 AgCl = 0,1188 Cl und im Filtrat 0,884 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,1072 P.

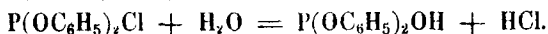
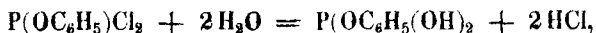
	Berechnet für $P(OC_6H_5)_2Cl$	Gefunden
Cl	14,05	13,44
P	12,28	12,11.

Das Diphenylphosphorigsäurechlorid ist ein dem ersten Chlorid sehr ähnliches Product, an der Luft schwächer rauchend als jenes und ist auch die Zersetzung durch Wasser eine weniger heftige. Das spec. Gewicht fand ich zu 1,221 gegen Wasser von 18° C. Wie erwähnt, war die Hauptmasse des Rohproducts bei etwa 295° C. und 731 mm Barometerstand übergegangen. Dies wird ziemlich nahe auch der Siedepunkt der reinen Substanz sein, der vielleicht wenig höher ist. Hölzer, welcher dieses Präparat auch schon erhielt, aber in unreinem Zustande (spec. Gew. 1,2496, Chlorgehalt 16,95 pC.), fand ihn zwischen 310 und 313.

Die Ausbeuten an Chlorid waren in beiden Fällen keine guten zu nennen. Bei einem grossen Ueberschufs an Phosphorchlorür, den ich bis zum Doppelten der berechneten Menge steigerte, gelang es mir, bessere Resultate zu erzielen.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Mono- und Diphenylphosphorigsäurechlorid.

Durch Umsetzung der Chloride mittelst Wasser hoffte ich zu der Mono- und Diphenylphosphorigsäure zu gelangen :



Die Einwirkung von Wasser auf die Chloride ist eine äusserst energische; beim einfach phenylirten Chlorid bewirkt jeder Wassertropfen ein lebhaftes Zischen. Um die Heftigkeit der Reaction zu verringern, verdünnte ich die Chloride mit Aether, stellte das Ganze in eine Kältemischung und nahm zur Zersetzung abgewogene Eisstückchen. Trotz dieser Vorsicht war bei dem Monophenylphosphorigsäurechlorid die Einwirkung doch eine so heftige, dass der Aether ins Sieden ge-

rieth; beim zweiten Chlorid schmolz das Eis langsam. Beidemal fand reichliches Entweichen von Salzsäure statt.

Zur Entfernung der letzteren wie auch des Aethers liefs ich das Reaktionsgemisch mehrere Tage lang über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen. Es resultirte so aus beiden Chloriden eine farblose, nicht rauchende Flüssigkeit von schwachem Phenolgeruch, welche in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Auf Zusatz von wenig Wasser jedoch bildeten sich in beiden Fällen schöne Krystalle, welche ich für die entsprechenden Säuren hielt. An feuchter Luft zerflossen sie schnell, während sie im Exsiccator sich mit der Zeit in harte feste Massen verwandelten. Die Analysen von beiden vermeintlichen Säuren stimmten schlecht auf die entsprechenden Formeln, so dafs ich als Grund eine Verunreinigung der Substanz, vielleicht durch Phenol, annahm. Ich versuchte sie daher umzukrystallisiren und machte die Entdeckung, dafs sie sich in trockenem Chloroform zum Theil lösten und ein rein weifses, hartes, krystallinisches Product hinterliefsen. Mehrere Analysen dieser gut krystallisirten Verbindung bewiesen mir, dafs ich auf diese Weise nur zu einer reinen phosphorigen Säure gelangt war; ich fand in den Krystallen 37,9 pC.; 37,7 pC.; 37,7 pC. P; während phosphorige Säure 37,8 pC. P verlangt.

Aehnliche Erfahrungen hatte auch Menschutkin bei der Zersetzung des Aethylphosphorigsäurechlorürs mittelst Wasser gemacht: er erhielt auch, nachdem das Gemisch auf dem Wasserbad von überschüssigem Wasser und Salzsäure befreit war, als Endproduct schneeweiße, phosphorige Säure. War hier erklärlich, dafs etwa gebildete äthylphosphorige Säure beim Erhitzen mit überschüssigem Wasser sich spalten konnte in Alkohol und zurückbleibende phosphorige Säure, so war es doch auffallend, dafs die phenylphosphorige Säure beim Lösen in trockenem Chloroform auch phosphorige Säure

hinterliefs, während (durch Bromwasser leicht nachweisbares) Phenol in Lösung ging. Trockenes Chloroform konnte unmöglich eine Spaltung von $P(OC_6H_5(OH))_2$ in $2 C_6H_5(OH)$ und H_3PO_3 bewirken. Ebenso war es verdächtig, dafs, wie ich aus vielen Versuchen ersah, ein Krystallisiren des Reactionsgemisches nur bei Wasser in kleinem Ueberschufs erzielt werden konnte. Mehrere, weder unter sich, noch auf die betreffenden Formeln stimmende Phosphor-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen von Producten verschiedener Darstellung zwangen mich zu der Annahme, dafs die schön krystallisirten Verbindungen, welche ich durch Zersetzung der beiden Chloride mittelst Wasser erhalten hatte, weiter nichts seien als *Gemische von Phenol und phosphoriger Säure in wechselndem Verhältnifs*. Der Mangel an Uebereinstimmung der Analysen unter sich erklärt sich daraus, dafs ich die Krystalle zum Zwecke der Analyse durch Abpressen zwischen Thonplatten reinigte, in welche dann mehr oder weniger Phenol eindrang.

Wunderbar war in diesem Fall das schöne Zusammenkrystallisiren von Phenol und phosphoriger Säure. Die Form war von der beider Componenten derart verschieden, dafs die Möglichkeit des nebeneinander Krystallisirens ausgeschlossen war. Es bildeten sich zuerst Bündelchen feiner Stäbchen, welche sich an den beiden Enden fächerartig erweiterten und manchmal zu zierlichen Kreuzen zusammenwuchsen; schliesslich erstarrte in wenigen Secunden das Ganze zu einer atlasglänzenden Masse. Immer war zum Gelingen starke Abkühlung nothwendig, während die einmal entstandenen Krystalle sich auch bei gewöhnlicher Temperatur erhielten.

Es war schon früher von Hölzer *) beobachtet worden,

*) Inauguraldissertation, Tübingen 1881; Journ. f. prakt. Chem. N. F. 25, 462.

dafs das Phenol die Fähigkeit besitzt, mit Schwefligsäureanhydrid krystallisirende Verbindungen zu liefern, welche als moleculare Additionen aufzufassen sind; dieselben entstehen durch Einleiten von SO_2 in trockenes Phenol mit oder ohne nachfolgende Destillation.

Aehnliche Beobachtungen liegen aus neuester Zeit von Klepl*) vor, welcher durch Erhitzen von Salicylsäure wie Paraoxybenzoësäure oder auch einem Gemenge beider im hermetisch verschlossenen Rohre auf 250 bis 260° eine lose krystallisirende Verbindung von Kohlensäure mit Phenol erhielt.

Um über die Möglichkeit einer derartigen Molecularaddition von phosphoriger Säure und Phenol Gewifsheit zu erlangen, schlug ich daher auch den synthetischen Weg ein. Es gelang mir durch Zusammenbringen von einem Molecul reiner phosphoriger Säure mit einem und zwei Moleculen Phenol dieselben schönen und sehr charakteristischen Krystalle zu erhalten, zu denen ich vorher durch Zersetzung der beiden Chloride gelangt war. Ich hatte nur nöthig, das Gemisch beider bis zum Schmelzen zu erwärmen und dann der Kälte auszusetzen; die so erhaltenen Krystalle waren wie die vorigen an trockener Luft beständig, an feuchter leicht zerfliefslich. Steigerte ich bei dieser Mischung die Menge des Phenols oder der phosphorigen Säure, so konnte ich auch ein Zusammenkrystallisiren beider erzielen, aber dann verlor die Masse bald jene charakteristische Krystallform und sah in einem Fall dem Phenol, im andern der phosphorigen Säure ähnlich.

Diese losen Verbindungen von Phenol und phosphoriger Säure sind im Vergleich zu denen des Phenols mit den gasförmigen Säureanhydriden SO_2 und CO_2 aus dem Grunde weniger auffallend, weil im vorliegenden Fall beide Componenten Krystallisationsvermögen haben. Bemerkenswerth war

*) Journ. für prakt. Chem. N. F. **25**, 462.

aber, daß ich auch bei Anwendung einer etwas unreinen phosphorigen Säure, die für sich nicht zum Erstarren zu bringen war, zu denselben Resultaten gelangte. Im letzteren Fall bildeten sich die Krystalle äußerst langsam und zerflossen sofort nach dem Entfernen der Kältemischung.

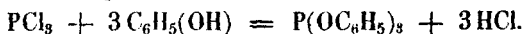
Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß ich bei der Zersetzung des Mono- und Diphenylphosphorigsäurechlorids mit wenig überschüssigem Wasser schließlich nur phosphorige Säure neben Phenol erhalten hatte. Als Mono- und Diphenylphosphorigsäure sind aber wahrscheinlich die nicht krystallisirbaren Flüssigkeiten zu betrachten, zu denen ich durch Zersetzung der Chloride mit den abgewogenen Mengen Eis gelangt war. Von einer Analyse dieser Flüssigkeiten konnte ich absehen; sie mußten mir nach Entfernung der Salzsäure stets richtige Zahlen ergeben, da die erforderlichen Quantitäten Substanz abgewogen waren. Bezeichnend für sie war der Umstand, daß sie nach Zugabe von einem resp. zwei Moleculen Wasser in die krystallisirenden Verbindungen von Phenol und phosphoriger Säure zerfielen.

Bei der Unbeständigkeit der beiden Säuren waren Versuche zur Darstellung von Salzen und Aethern von vornherein als erfolglos zu betrachten.

Darstellung des Triphenylphosphorigsäureesters, $P(OC_6H_5)_3$.

Der Triphenylphosphorigsäureester bildete sich, wie schon beschrieben, als Endproduct bei der Einwirkung von einem Molecul Phosphorchlorür auf ein Molecul Phenol und ist in der über 360° siedenden Fraction enthalten.

Um ihn darzustellen, läßt man drei Molecule Phenol auf ein Molecul Phosphorchlorür einwirken:



Das Phenol brachte ich in kleinem Ueberschuß in eine mit Rückflusskühler versehene geräumige Retorte und liefs

durch einen Tropftrichter Phosphorchlorür einfließen. Die Einwirkung war auch in diesem Fall keine heftige, trotzdem Salzsäuregas sehr reichlich entwich. Die Reactionswärme war nicht einmal hinreichend, das nur wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erwärmte Phenol in flüssigem Zustand zu erhalten; nach kurzer Zeit erstarrte trotz constanten Zulaufens von Phosphorchlorür der größte Theil des Retorteninhalts.

Nachdem sämmtliches Phosphorchlorür hinzugefügt war, setzte ich an Stelle des Tropftrichters ein Thermometer ein, dessen Kugel in die Flüssigkeit ragte, und erwärmte die Masse nach Ablauf der freiwilligen Reaction zwei Stunden lang bis auf 230° (Thermometer in der Flüssigkeit) unter Anwendung eines Rückfluskkühlers, entfernte dann diesen und liefs bei einer Temperatur bis 250° einen starken Strom trockener Kohlensäure die Flüssigkeit durchstreichen. Es fand dann zuletzt kein Entweichen von Salzsäure mehr statt und das überschüssig zugesetzte Phenol destillirte beinahe quantitativ bei der letzten Operation über. Der in der Retorte verbleibende rohe Aether war stets farb- und geruchlos und ist die Ausbeute auch eine der Theorie entsprechende: 400 g Phenol und 180 g Phosphorchlorür gaben mir z. B. 403 g des rohen Aethers, anstatt der berechneten Menge von 410 g. Zur Gewinnung des reinen Aethers unterwarf ich nun den Retorteninhalt der fractionirten Destillation im Vacuum. Bei einem Druck von 200 mm Quecksilber gingen zuerst bei 330° einige farblose Tropfen über, dann stieg die Temperatur constant weiter, so dafs ich das Thermometer entfernen mußte. Bei weiterem Erhitzen gerieth die Masse allmählich in starkes Sieden und es destillirte eine farblose Flüssigkeit über, während sich der Inhalt des Destillirkölchens trübte und dann rothen Phosphor abschied. Das zuerst übergehende Destillat fang ich gesondert auf; es roch schwach nach Salzsäure und Phenol, während das spätere vollkommen geruchlos war. Die

im Destillirkölbchen zurückbleibende braunrothe Masse hatte den widerlichen Phosphingeruch. Ich erhielt so aus 100 g Phenol und 49 g Phosphorchlorür 69 g des reinen Aethers $P(OC_6H_5)_3$.

Die Destillirkölbchen liess ich zur Vermeidung eines grossen Dampfraumes so herstellen, dass das Ablaufrohr dicht über der Kugel angesetzt war; sie fassten gegen 100 cbcm und nahm ich bei jeder Destillation gegen 80 g rohen Aethers in Arbeit. Versuche mit grösseren Quantitäten wie auch Anwendung von Retorten erwiesen sich als unzweckmässig. Die Destillirkölbchen setzte ich, um bequem erhitzen zu können, in eine Schale von Eisenblech und füllte den Zwischenraum mit wenig Eisenfeile aus; den oberen Theil der Kugel wie auch den Anfang des Ablaufrohrs umwickelte ich mit Drahtnetz. Die Vorlage wurde mit der Wasserluftpumpe verbunden und mittelst des Regulators ein Druck von gegen 200 mm hergestellt. Um ein stofsweises Sieden zu vermeiden, liess ich von oben bis auf den Boden des Destillirkölbchens ein zu einer feinen Capillare ausgezogenes Thermometerrohr einmünden, durch welches ein constanter Strom trockener Kohlensäure eingesaugt wurde. Es erwies sich diese Vorsicht als sehr angebracht; die dickflüssige Masse im Destillirkölbchen wurde durch die in der Luftleere erfolgende Expansion der Kohlensäurebläschen in steter Bewegung erhalten. Trotzdem war das Nachsaugen von Kohlensäure ein so geringes, dass nur wenige Blasen in der Minute den Trockenapparat passirten.

Bei langsamem Erhitzen des Destillirkölbchens mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner gerieth die Masse in ein ruhiges Sieden und es destillirte ganz glatt der farblose Aether über. Steigerte sich die Temperatur zu hoch, so trat starke Rauchentwicklung ein, die übergehenden Tropfen wurden trübe und es bildeten sich leuchtende Ringe im Ab-

laufrohr. Es war bei einiger Uebung leicht, die richtige Temperatur inne zu halten.

Bei jeder Destillation tritt eine partielle Zersetzung ein; der im Destillirkolben zurückbleibende Rest war stets von widerlichem Phosphingeruch und durch abgeschiedenen Phosphor schmutzigroth gefärbt. Es empfiehlt sich, die einzelnen Destillationen nicht zu weit zu treiben, sondern einen möglichst grofsen Rest zu lassen, zu welchem sich frischer roher Aether hinzufügen läfst.

Die Analyse von Producten verschiedener Darstellung wurde in folgender Weise ausgeführt.

Die Bestimmung des Phosphors geschah nach Carius bei 160°. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt und die Verbrennung im Sauerstoffstrom vollendet.

0,4175 g gaben 0,150 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0419 P.

0,4513 g „ 1,1426 CO_2 = 0,3115 C und 0,2044 H_2O = 0,0227 H.

	Berechnet für $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden
P	10,00	10,08
C	69,67	69,04
H	4,84	5,08.

Der Triphenylphosphorigsäureester ist eine über 360° siedende, farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht = 1,184 gegen Wasser von 18°. Auf Lackmus reagirt er neutral; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. ist er in Wasser unlöslich und zerfällt damit, wie auch beim längeren Stehen an feuchter Luft, in Phenol und phosphorige Säure. Gegen trockene Luft ist er beständig.

Versuche, den Aether zum Krystallisiren zu bringen, waren erfolglos. Bei starker Abkühlung, hervorgebracht durch einen Brei von fester Kohlensäure und Aether, erstarrte

er unter mit Geräusch verbundener Zusammenziehung zu einer von starken Sprüngen durchsetzten glasartigen durchsichtigen Masse, ging aber ausserhalb der Kältemischung bald wieder in den flüssigen Aggregatzustand über.

Dieser Aether war ebenfalls schon von Hölzer dargestellt und untersucht worden und zwar in fast reinem Zustand (Phosphorgehalt 10,16 pC.), jedoch nicht ganz farblos, sondern durch Spuren fremder Substanz grünlich gefärbt. Hölzer hat auch nach der von Seubert*) modificirten Methode Landolt's die Quantität von Phenol bestimmt, welche der Aether mit oder ohne Zusatz von Kali bei der Destillation im Wasserdampf abgiebt und gefunden, dafs auf die durch die Formel $\text{PO}_3\text{C}_{18}\text{H}_{15}$ dargestellte Quantität stets nahezu drei Moleculargewichte Phenol erhalten wurden.

Versuche der Oxydation des Triphenylphosphorsäureesters.

Es war Zimmermann**) gelungen, das Triäthylphosphit durch gasförmigen Sauerstoff direct in Triäthylphosphat überzuführen. Hölzer***) versuchte auf dieselbe Weise den von ihm erhaltenen phenylirten Ester zu oxydiren und machte die Beobachtung, dafs dieser sich gegen trockenen Sauerstoff sehr beständig erwies und keine Gewichtszunahme erfuhr. Ich fand seine Angaben bestätigt; Triphenylphosphit, welches ich über drei Monat in Uhrschälchen trockener Luft aussetzte, zeigte nach dieser Zeit keine Spur von Krystallisation, während selbst geringe Bildung von Triphenylphosphat bei dem ausgezeichneten Krystallisationsvermögen desselben sich dem Auge nicht hätte entziehen können.

*) Archiv der Pharmacie von E. Reichardt, April 1881; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1581.

) Diese Annalen **175, 15.

***) Inauguraldissertation, Tübingen 1881.

Auf indirectem Wege konnte ich, wie später beschrieben, die Oxydation leicht bewerkstelligen.

Versuche der Reduction des Triphenylphosphorigsäureesters.

Da die phosphorige Säure leicht zu Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt und der Ester bei unvorsichtiger Destillation, besonders im unreinen Zustande, den höchst widerwärtigen charakteristischen Geruch der Phosphine annahm, so erschien es möglich, daß er sich in eine Phosphenylverbindung würde umsetzen lassen. Dies wurde noch wahrscheinlicher, seit Gleichmann*) nachwies, daß das Triphenylphosphin sich sehr leicht und glatt durch die reducirende Wirkung des metallischen Natriums auf ein Gemisch von Phosphenylchlorid und Brombenzol erhalten läßt. Diese Erwägungen veranlaßten mich, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Ich mischte in einem am Ende nach unten gebogenen Verbrennungsrohr den Ester mit Zinkstaub, verband das Rohr mit einer Vorlage und erhitze es im Kohlensäurestrom in einem Glaser'schen Ofen. Unter schwacher Rauchentwicklung gingen braune Tropfen über, welche, stark fluorescirend, keinen Geruch nach Phosphenen zeigten, sondern an Theerproducte erinnerten. Sie waren unlöslich in Wasser, lösten sich bis auf Abscheidung weniger Flocken in Aether, blieben aber nach dem Verdunsten desselben wieder als braunes Oel zurück.

Gleichzeitig entwickelte sich ein brennbares Gas, welches als Kohlenoxyd erkannt wurde, entstanden durch die Reduction der Kohlensäure, welche in so reichlicher Weise durch den auf gegen 400° erhitzten Zinkstaub erfolgt, daß sie eine *sehr*

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 801.

bequeme Methode zur Darstellung des Kohlenoxyds liefert, worüber ich später berichten werde.

Da auf diese Weise eine Reduction des Esters nicht zu erreichen war, machte ich noch einen ähnlichen Versuch durch Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom. Durch Einhalten einer etwas niederen Temperatur wurde hierbei Rauchentwicklung vollkommen vermieden; es gingen aber nur wenige Tropfen Destillates über, welche aus Phenol und unverändertem Ester bestanden.

Ebenso erfolglos waren Reductionsversuche mit metallischem Natrium, welches ich mit Hülfe einer Presse in den mit trockenem Benzol verdünnten Ester in dünnen Bändern einführte. Es bildete sich wohl eine Spur Phosphin, welches durch den widerlichen Geruch erkannt wurde, aber eine irgend erhebliche Quantität des Phosphins war nicht nachzuweisen, auch nicht nachdem das Natrium im Ester geschmolzen und dabei ein Theil der Substanz verkohlt war.

Reduction scheint daher den Ester nicht in Phosphine oder Phosphenylverbindungen überzuführen, was vielleicht noch auf anderen Wegen gelingen kann.

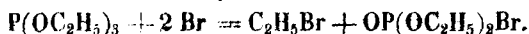
Ueber die Einwirkung von einem Molecul Brom auf den Triphenylphosphorigsäureester.

Für die Frage nach der Constitution des Esters war es wichtig zu wissen, ob die Affinitäten des Phosphors in ihm völlig gesättigt seien oder nicht. Kam ihm die durch die Formel $P(OC_6H_5)_3$ dargestellte Constitution zu, so mußte er, wie das Phosphorchlorür u. s. w., noch zwei Atome Chlor oder Brom zu binden im Stande sein.

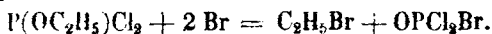
Wichelhaus *) hatte bei der Einwirkung von Brom auf das Triäthylphosphit die Beobachtung gemacht, dafs keine

*) Diese Annalen, Suppl. Bd. 6, 257.

Bromwasserstoffsäure gebildet wird, sondern unter Abspaltung von Bromäthyl der Ester der phosphorigen Säure in einen einfach gebromten Ester der Phosphorsäure übergeführt wurde, entsprechend der Gleichung :



Eine ähnliche Umsetzung hatte schon vorher Menschutkin *) bei Einwirkung von Brom auf das Monoäthylphosphorigsäurechlorid beobachtet :



Es war nun interessant, zu untersuchen, ob bei Einwirkung von Brom auf den Triphenylester die Reaction in gleichem Sinne verlaufen würde.

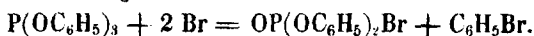
Die Einwirkung ist eine heftige; jeder Tropfen Brom wird von dem Ester unter lebhaftem Zischen sofort entfärbt. Ich liefs deshalb nach der schon von Hölzer **) angewandten Methode 9 g gut mit conc. Schwefelsäure getrockneten Broms in der Weise auf die äquivalente Menge Ester (1,75 g) einwirken, dafs ich das erstere durch Verdunsten im Kohlensäurestrom in Dampfform über den Ester leitete, welcher sich in einer Kugelhöhre befand. Ich konnte jedoch auf diese Weise keine quantitative Absorption erzielen. Das von dem Aether aufgenommene Brom durchzog denselben in rothen Fäden, welche sich dann als dicke rothe Flüssigkeit am Boden der Kugel ansammelten. Beim Abkühlen der Masse trat auf weiteren Zusatz von 12 Tropfen Brom ein Erstarren der Mischung ein. Es bildeten sich zuerst winzige körnige Krystalle, welche beim längern Verweilen in der Kältemischung sich langsam vermehrten; schliesslich erstarrte der ganze Kugelinhalt zu einer ziegelrothen, körnigen Krystallmasse, welche bei der Zimmertemperatur nicht hinwegschmolz. Am

*) Diese Annalen **189**, 347.

**) Inauguraldissertation, Tübingen 1881.

Rande der Kugel waren schön ausgebildete, rechteckige Tafeln bemerkbar.

Da ich kein Entweichen von Bromwasserstoff bemerkt hatte, so war die Möglichkeit einer Analogie mit dem Aethyl-ester bei der Umsetzung mit Brom vorhanden; es mußte sich dann Brombenzol gebildet haben:



Die Consistenz der von mir erhaltenen rothen Krystallmasse sprach allerdings gegen das Vorhandensein einer der Gleichung entsprechenden Menge Brombenzols; da ich jedoch über die Menge des angewendeten Broms nicht genau orientirt war und ferner die Möglichkeit einer Bildung von Brombenzol nicht ausgeschlossen war, so versuchte ich die Krystalle von ihnen etwa anhaftender Flüssigkeit zu trennen.

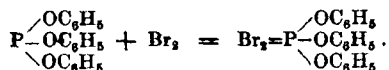
In Berührung mit Luft zerflossen sie unter starkem Rauchen sofort zu einer öligen Masse, welche beim Abkühlen nicht wieder zum Erstarren zu bringen war; auch gegen Wärme waren sie äußerst unbeständig. Um die Feuchtigkeit der Luft auszuschließen, operirte ich deshalb in einem Glaskasten, dessen Boden ich mit gekörntem Chlorcalcium dick belegte, setzte diesen der Winterkälte aus und pfeifte in ihm die Krystallmasse zwischen porösen Thonplatten ab. Sie erwies sich als trocken; in dieser trocknen kalten Luft hielten sich die Krystalle lange Zeit auf den unbedeckten Thonplatten, nur verblassten sie etwas, es war also Brom im Ueberschuß vorhanden.

Ich nahm vorläufig eine Brombestimmung vor. Dieselbe wurde wieder nach Carius ausgeführt, doch mußte ich diesmal die Temperatur bis auf 200° steigern, um vollkommene Zersetzung zu erlangen.

0,272 g gaben $0,220 \text{ AgBr} = 0,0936 \text{ Br} = 34,41 \text{ pC. Brom}$. Der Körper $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2^{\text{Br}}$ verlangt 25,56 pC. Brom, während das von mir erhaltene Resultat einem Körper von der Zusammen-

setzung $\text{Br}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ mit 84,04 pC. Brom entsprechen würde.

Es hätte sich also an den Ester ein Molecul Brom angelagert :



Ich liefs von neuem in äquivalenter Menge Brom auf den Ester einwirken, indem ich direct das mit Schwefelsäure getrocknete Brom mit Hülfe eines Tropftrichters zu dem Ester laufen liefs, welcher in einer Kältemischung stand.

Das Product erstarrte vollkommen zu einer rothen Krystallmasse.

Zum Zweck der Analyse reinigte ich die Krystalle wieder durch Abpressen zwischen Thonplatten im ausgetrockneten Glaskasten. Die Bestimmung des Broms geschah nach Carius bei 200°.

Der Phosphor wurde im einen Falle im Fitrat vom Bromsilber bestimmt, im andern direct nach Carius.

Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte ich durch Verbrennen der Substanz im geschlossenen Rohr im Schiffchen mit Bleichromat; vollendet wurde die Verbrennung im Sauerstoffstrom.

0,272 g gaben 0,220 AgBr = 0,0936 Br.

0,484 g „ 0,406 AgBr = 0,173 Br und 0,1045 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
= 0,0292 P.

0,525 g gaben 0,1165 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0325 P.

0,443 g „ 0,7385 CO_2 = 0,2014 C und 0,138 H_2O = 0,0153 H.

	Berechnet für $\text{Br}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden	
		I.	II.
P	6,59	6,04	6,19
Br	31,04	35,70	34,41
C	45,95	45,46	—
H	3,19	3,46	—

Der einmal zu hoch gefundene Bromgehalt ist sehr erklärlich; das Verblässen an trockener Luft bewies, dafs die Krystalle einen Ueberschufs an Brom enthielten.

Das Triphenylphosphorigsäuredibromid $P(OC_6H_5)_3Br_2$ ist eine in kleinen rechteckigen Tafeln krystallisierende Substanz von hell gelbrother Farbe, welche an der Luft unter starkem Rauchen sofort zu einer öligen Masse zerfließt, welche durch Abkühlung nicht wieder zum Krystallisiren zu bringen ist. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol, doch war es mir bei der großen Unbeständigkeit des Products nicht möglich, durch Verdunstung des Lösungsmittels dasselbe wieder zu gewinnen; es resultirte stets beim Arbeiten im Vacuum wie auch im gut getrockneten Luftstrom eine blaugrüne, dicke, nicht fest werdende Masse.

In trockenem Benzol, Toluol und Aether ist es unlöslich, aber leicht darin zerfließlich.

Ueber die Einwirkung von zwei Moleculen Brom auf den Triphenylphosphorigsäureester.

Da nach den Beobachtungen von Michaelis *) Körper wie das Phosphenylchlorobromid $C_6H_5PCl_2Br_2$ fähig sind, unter lebhafter Erwärmung noch ein Molecul Brom aufzunehmen unter Bildung des Phosphenylchlorotetrabromids $C_6H_5PCl_2Br_4$, so war die Möglichkeit vorhanden, dafs ich durch Einwirkung von 2 Moleculen Brom auf den Ester zu einer Verbindung $P(OC_6H_5)_3Br_4$ gelangen würde.

Ich liefs unter den bei der Einwirkung von einem Molecul Brom angewendeten Vorsichtsmafsregeln die äquivalenten Mengen, 20 g des Esters und 20,6 g Brom, auf einander einwirken und machte die Beobachtung, dafs nach Zugabe von etwa 10 g Brom keine heftige Reaction mehr eintrat.

Nach Hinzufügung sämtlichen Broms zeigten sich im Kölbchen zwei Schichten; unten Krystalle, welche den bei Einwirkung von einem Molecul Brom erhaltenen sehr ähnlich

*) Diese Annalen 181, 366

sahen, oben eine braune Flüssigkeit, welche überschüssiges Brom vermuthen lies. Letztere konnte ich im gut getrockneten Luftstrom verdunsten, es blieb die in der Kälte hart werdende Krystallmasse zurück. Das Aussehen der letzteren wie alle anderen Beobachtungen gaben mir die Gewissheit, wieder das Additionsproduct von einem Molecul Brom zu haben, so dafs ich von einer Analyse absehen konnte.

Das Triphenylphosphat ist also nicht im Stande, mehr als ein Molecul Brom aufzunehmen.

Hölzer hatte den von ihm dargestellten Triphenylphosphorigsäureester auch der Einwirkung von Brom unterworfen, konnte aber das Bromadditionsproduct nur bei der Einwirkung von 2 Moleculen Brom als einen tiefrothen Krystallbrei erhalten; bei Zugabe von nur einem Molecul Brom zum Ester hatte er eine Abspaltung von Brombenzol beobachtet, welches er durch Destillation gewinnen und nach seinen Eigenschaften durch Verwandlung in Bromnitrobenzol als solches charakterisiren konnte. Dieses von meiner Beobachtung abweichende Verhalten scheint daher zu rühren, dafs wie oben angegeben jenes Präparat Hölzer's nicht ganz rein war.

Bei der trockenen Destillation des Bromadditionproducts für sich wird kein Brombenzol gebildet; unter starker Rauchentwicklung tritt Zersetzung ein und es destillirt von 200° eine klare gelbe Flüssigkeit, welche, an der Luft rauchend, von schwachem Bittermandelgeruch ist, während im Destillirkolben sehr viel Kohle zurückbleibt. Beim Fractioniren gingen bis 200° nur wenige farblose Tropfen über, welche Benzolgeruch hatten; der im Kolben verbleibende Rest bildete einen dicken Syrup, durch abgeschiedenen Phosphor schmutzig roth gefärbt. Das bei 154° siedende Brombenzol war demnach nicht entstanden.

Die Annahme, dafs vielleicht bei Hölzer durch eine Spur von Feuchtigkeit beim Bromiren des Esters Bildung von

Bromwasserstoff eingetreten sei, welcher seinerseits bromirend auf das Phenyl eingewirkt habe, fand auch keine Bestätigung. Ich liefs längere Zeit einen kräftigen Strom Bromwasserstoffgases durch den Ester streichen; von Absorption wurde nichts bemerkt und erhielt ich beim Destilliren den unveränderten Ester zurück, verunreinigt durch eine Spur Phenol, welches sich durch die Feuchtigkeit der Luft aus dem Ester gebildet hatte.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf das Triphenylphosphorigsäuredibromid.

Da sich das Bromadditionsproduct an feuchter Luft unter Abgabe von Bromwasserstoff sofort zersetzte, so lag der Gedanke nahe, dafs hierbei der Ester der phosphorigen Säure in Triphenylphosphat übergehen würde. Die Umsetzung würde der Gleichung entsprechen :



Eine kleine Probe des Bromproducts zersetzte ich deshalb auf einem Uhrgläschen mit Wasser in der Kälte. Nach eintägigem Stehen schieden sich feine farblose Nadeln aus, welche phosphorhaltig waren und über Schwefelsäure getrocknet bei 45° schmolzen, welche Eigenschaften dem aus Phosphoroxychlorid und Phenol zu erhaltenden Triphenylphosphat zukommen.

Ich liefs nun auf eine abgewogene Menge, 11,9 g, des bromirten Esters wenig Wasser einwirken. Unter schwacher Erwärmung zerflossen die Krystalle zu öligen Tropfen, welche die noch nicht zersetzte Substanz einhüllten, so dafs erst nach öfterem Schütteln die rothe Farbe vollkommen verschwunden war.

Von dem Oel filtrirte ich ab und im Filtrat bestimmte ich durch Titration die Menge der entstandenen Bromwasserstoffsäure. War die Umsetzung nach der oben angegebenen Gleichung

chung verlaufen, so mußte das ganze Brom der Substanz, 34,04 pC., im Filtrat enthalten sein; ich fand 33,43 pC.

Das auf dem Filter zurückbleibende Oel erstarrte nur langsam in einer Kältemischung und wurde der Zimmertemperatur ausgesetzt wieder flüssig. Da die bei dem ersten Versuch erhaltenen Nadeln einen Schmelzpunkt von 45° zeigten, so war diese Erscheinung auffallend. Der Gedanke, daß Wasser im Ueberschuß die Krystallisation befördern würde, erwies sich als ein irriger; dagegen machte ich beim Schütteln einer kleinen Portion mit Wasser und Luft im Reagirglas die Beobachtung, daß sich am Rand des Glases sehr bald feine Nadeln ausschieden, während der am Boden sitzende größere Theil ein dickes Oel blieb.

Ich kam daher auf die Idee, daß die Umsetzung des Bromids zu Triphenylphosphat schon stattgefunden habe, letzteres aber durch ihm anhängendes, gleichzeitig entstandenes Phenol an der Krystallisation verhindert werde. Ich behandelte daher das Oel mit verdünnter Natronlauge, wodurch sich dasselbe sofort zu einer weißen feinflockigen Masse zusammenballte, welche in wenig Alkohol gelöst nach dem Verdunsten desselben gut krystallisirt zurückblieb und sich durch die Analyse als Triphenylphosphat erwies.

Beim directen Behandeln des Bromadditionsproducts mit verdünnter Natronlauge erhielt ich sofort einen festen weißen Krystallkuchen, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in klaren farblosen Krystallen zu gewinnen ist. Ich erhielt auf diese Weise z. B. aus 5,2 g $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ 3,2 g $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, während die theoretische Menge 3,8 g beträgt.

Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden zur Bestimmung des Phosphors nach Carius analysirt; Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte ich durch Verbrennen im Schiffchen mit Bleichromat.

Die Analyse von Producten verschiedener Darstellung ergab folgende Zahlen :

0,119 g gaben 0,0405 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0113 P.

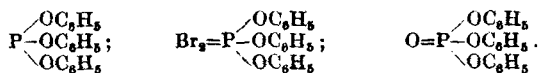
0,2535 g " 0,0852 " = 0,0238 P.

0,342 g " 0,8345 CO_2 = 0,2275 C und 0,152 H_2O = 0,0169 H.

	Berechnet für $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden	
		I.	II.
P	9,51	9,49	9,38
C	66,26	66,52	—
H	4,60	4,93	—

Ueber die Constitution der von mir erhaltenen Verbindungen.

Wie Zimmermann *) mit Bestimmtheit nachweist, daß das von ihm dargestellte Triäthylphosphit die Constitution $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ haben muß, so ist auch zur Evidenz bewiesen, daß dem Triphenylphosphit die Formel $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ zukommt. Es erklärt sich nur bei dieser Atomgruppierung die Möglichkeit einer Addition eines Moleculs Brom und Austausch dieses durch Sauerstoff unter Bildung von Triphenylphosphat :



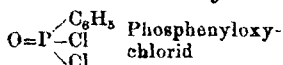
Weiteren Beweis für die symmetrische Constitution der von mir erhaltenen Verbindungen liefern interessante Isomerieverhältnisse, welche zwischen ihnen und den von Michaelis **) erhaltenen Phosphenylverbindungen bestehen.

Ich will im Folgenden eine tabellarische Zusammenstellung dieser isomeren Producte geben :

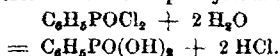
*) Diese Annalen **175**, 1.

) Daselbst **181, 300.

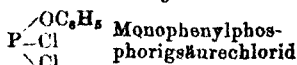
Von Michaelis dargestellt :



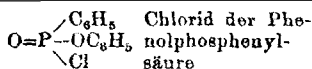
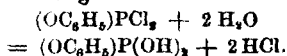
erhalten aus $\text{PCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ + C.
Farblose Flüssigkeit; Siedepunkt
258°; $s = 1,375$. Schwachen,
an Obst erinnernden Geruch.
Mit Wasser langsam sich um-
setzend zu Phosphénylsäure :



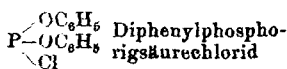
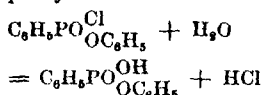
Von mir dargestellt :



erhalten aus $\text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$.
Farblose, stark lichtbrechende
Flüssigkeit; Siedepunkt 216°;
 $s = 1,348$. An der Luft stark
rauchend. Geruch wie PCl_5 .
Mit Wasser und selbst mit Eis
und in Verdünnung stürmische
Umsetzung :

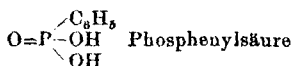
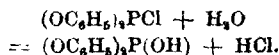


erhalten aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2 +$
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$. Dicke, ölige Flüssig-
keit. Siedepunkt über 360°.
Durch Kochen mit Wasser zer-
setzt zu krystallisirender Phenol-
phosphénylsäure :

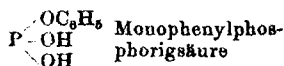


erhalten aus $\text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$.
Farblose, stark lichtbrechende
Flüssigkeit, $s = 1,221$. Siede-
punkt wahrscheinlich über 295°.
An der Luft rauchend.

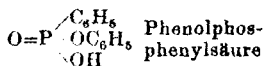
Durch Eis lebhaft Zersetzung :



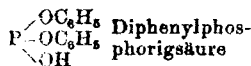
erhalten aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
Gut krystallisirende, beständige
Verbindung. Schmelzpunkt 158°.
In H_2O löslich und daraus kry-
stallisirt zu erhalten.



erhalten aus dem Chlorid durch
 H_2O . Aeußerst unbeständig,
nicht krystallisirbar. Mit Wasser
zerfallend in zusammen krystal-
lisirende H_3PO_3 und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$.

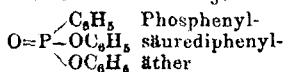


erhalten aus dem Chlorid durch
Kochen mit Wasser. Gut kry-
stallisirende beständige Verbin-
dung; Schmelzpunkt 57°. In H_2O
schwer löslich; aus wässerigem
Alkohol krystallisirend.



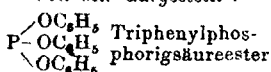
erhalten aus dem Chlorid durch
 H_2O . Aeußerst unbeständig, nicht
krystallisirbar. Mit H_2O zerfal-
lend in zusammen krystallisirende
 H_3PO_3 und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$.

Von Michaelis dargestellt :



erhalten aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4 + 3 \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$. Gut krystallisierend; Schmelzpunkt $63,5^\circ$. Gegen H_2O und Alkalien beständig; unzer setzt destillirbar.

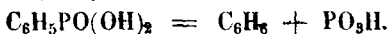
Von mir dargestellt :



erhalten aus $\text{PCl}_3 + 3 \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$. Nicht krystallisirbar. Mit H_2O zerfallend in $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$; destillirbar, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung.

Der leichte Zerfall der von mir erhaltenen Verbindungen in *Phenol* und phosphorige Säure, wie bei der Monophenylphosphorigsäure, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5(\text{OH}))_2$, zeigt deutlich, dafs bei ihr das Phenyl an Sauerstoff gebunden ist.

Die isomere Phosphenylsäure, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$, bei welcher die Phenylgruppe am Phosphor haftet, zerfällt dagegen in *Benzol* und Metaphosphorsäure :



Es ist somit bewiesen, dafs die von mir dargestellten Körper von einer für sich noch nicht bekannten symmetrischen phosphorigen Säure $\text{P}(\text{OH})_3$ deriviren, welche sich von der im freien Zustand existenzfähigen gewöhnlichen phosphorigen Säure durch eine andere Gruppierung der Atome im Molecul unterscheidet.

Vergleicht man die Eigenschaften der vorstehend zusammengestellten Abkömmlinge beider Formen der phosphorigen Säure, so ist der Einfluss der Constitution auf dieselben sehr hervorstechend. Die mit dem Phosphor unmittelbar verbundenen Radicale Phenyl und Sauerstoff verleihen demselben die Fähigkeit, das „Oxyphenyl“, $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, viel fester zu binden, als er ohne seine Vereinigung mit jenen zu thun im Stande sein würde. Es fragt sich, ob diese Aenderung im Verhalten des Phosphors dem Sauerstoff oder dem Phenylradical zuzuschreiben sei. Man könnte zunächst geneigt sein, dem Sauerstoff die Hauptrolle zuzuthellen, da durch ihn ohne Zweifel die Stärke der Säure erhöht wird. Erwägt man indessen,

dafs die oxydischen oder alkoholischen Aether des Phenols im ganzen beständiger sind als seine Säureester, so wird man auch dem mit dem Phosphor unmittelbar verbundenen Phenylradical seinen Antheil an der Stabilität der Phosphenylsäureverbindungen zugestehen.

Die Dichtigkeit und die chemische Verwandtschaft der Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen;

von *W. Müller-Erzbach.*

Dafs bei einzelnen Elementen, die je nach der Art der Darstellung ein verschiedenes Volumgewicht zeigen, die chemische Verwandtschaft verschieden ist, dafs sie mehrfach mit abnehmender Dichtigkeit des Elements gröfser wird, sind bekannte Thatsachen, welche mich zu einer Untersuchung darüber veranlafsten, ob jene Erscheinungen vereinzelt sind, oder ob sie ein allgemeines Gesetz ausdrücken. Im letzteren Fall würden sie einen neuen Beweis liefern für die Ansicht*), dafs der chemische Procefs mit der Contraction der Masse auf einen kleineren Raum in engem und nothwendigem Zusammenhang steht, denn die Lebhaftigkeit dieses Processes wäre ja dann am gröfsten, wenn eine gröfsere Zusammenziehung möglich wird. Die einwirkenden Stoffe und die Endproducte sind überall dieselben und es ist deshalb in solchen Fällen über den Unterschied in der chemischen Verwandtschaft viel leichter zu entscheiden, als wenn derselbe für Verbindungen verschiedenartiger Körper festgestellt werden mufs. Die überwiegende

*) Pogg. Ann. 154, 197.