

10. März d. J., wo der Versuch unterbrochen wurde, fortdauernd geringe Mengen von Wasserstoff.

Die entstehende Lösung enthält nur Zinkvitriol und kein basisches Salz. Hr. Schumann erhielt aus 5 CC. der Lösung 0.606 Grm. Zn O und 1.749 Grm. Ba SO₄, welch letzterer Quantität 0.608 Zn O äquivalent sind. Der pulverförmige Niederschlag, der sich vom Zink durch wiederholtes Schütteln ablösen lässt, wird nach längerem Stehen schwärzlich grau, nach dem Umschütteln aber wieder kupferroth, während sich ein graues Pulver in der Flüssigkeit suspendirt zeigt, das sich erst nach dem Metallpulver absetzt, also feiner und leichter als dieses ist. Leykauf giebt an, der Niederschlag enthalte Kupferoxyd, was ich nicht bestätigt gefunden habe. Mit ausgekochtem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet bildete derselbe ein graues Pulver, das an kochende verdünnte Salzsäure nur ganz geringe Spuren von Kupfer abgab. Dagegen gingen sehr bedeutende Mengen von Zink und Schwefelsäure in Lösung, während rothes Kupfer (45 pCt. des Pulvers betragend) zurückblieb. Es folgt hieraus, dass der Niederschlag aus Kupfer und basischem Zinksulfat besteht. Letzteres bildet sich bekanntlich auch aus Zink und Zinkvitriol¹⁾ ohne Gegenwart von Kupfer) das nur die Wirkung zu beschleunigen scheint und zwar ohne Zweifel durch galvanischen Contact. Der Vorgang ist ähnlich dem in den Meidinger'schen Elementen, in denen sich bekanntlich auf dem Zink unlösliches basisches Zinksulfat absetzt, weil nicht die ganze, dem abgeschiedenen Kupfer verbunden gewesene Schwefelsäuremenge zum Zink gelangt, sondern ein Theil derselben in der Kupferlösung zurückbleibt. Ebenso scheint sich in den oben besprochenen Beobachtungen das basische Zinksulfat gebildet zu haben, während sich am Kupfer, nachdem aller Kupfervitriol zersetzt worden, Wasserstoff statt des Kupfers abschied.

Karlsruhe, 15. März 1876.

145. A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber Amido- und Diazo-phosphphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen. Fünfte Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ haben wir schon bemerkt, dass die von uns dargestellte Nitrophosphphenylsäure durch Zinn und Salz-

¹⁾ Gmelin, Handb. Bd. 3, S. 22.

²⁾ Diese Ber. VII, 1311.

säure energisch reducirt wird. Es scheidet sich dabei anfangs eine grosse Menge eines voluminösen, gelben Körpers ab, der aber bei weiterer Reduction wieder verschwindet. Dieser gelbe Körper ist nitrophosphenylsaurer Zinnoxidul. Nach Beendigung der Reduction wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das klare, farblose Filtrat eingedampft. Hierbei färbte es sich zuerst gelb und bei weiterer Concentration dunkelroth, zuletzt hinterblieb eine rothe, zähe Masse. Diese wurde mit Alkohol übergossen, darin löste sich der grösste Theil des rothen Körpers und die Amidosäure hinterblieb als grauweisses Pulver. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und aus diesem so lange umkrystallisirt, bis sie vollkommen farblos erhalten wurde. Die Analyse ergab dann:

Berechnet.		Gefunden.	
		1.	2.
C	41.62	41.66	
H	4.63	4.86	
P	17.92	—	
N	8.09	7.71	8.51
O	27.75		
<hr/>			
100.00.			

Die Amidophosphbenzylsäure $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot PO(OH)_2$ bildet feine, weisse, glänzende Nadeln und ist in Wasser löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 0.43 Theile bei 100° 0.52 Theile der Säure auf. Es löst sich also in heissem Wasser nur wenig mehr als in kaltem, so dass ein mehrmaliges Umkrystallisiren der Säure immer ziemlich langwierig ist. Beim Erhitzen schmilzt die Amidosäure nicht, sondern färbt sich bei 280° blaugrün unter Zersetzung. Dieser grüne Körper ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als grüne, zähe Masse. Erhitzt man die Amidosäure mit Natronkalk, so zerfällt sie in Anilin und Phosphorsäure:



In Salzsäure ist die Säure leicht löslich, ein salzsaures Salz derselben lässt sich aber nicht erhalten. Versetzt man die salzsaure Lösung mit einer Chlorkalklösung, so färbt sie sich dunkelroth (verschieden von der mit Anilin erhaltenen Färbung) und diese Farbe verschwindet nicht wieder, auch nicht beim Kochen. Wahrscheinlich bildet sich so der nämliche rothe Forbstoff, welcher beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Amidosäure entsteht.

Trägt man in eine Lösung von Nitrophosphenylsäure Natriumamalgam ein, so entwickelt sich kein Wasserstoff und die Flüssigkeit färbt sich allmählig dunkelroth. War die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich nach vollendeter Reduction eine ziemlich beträchtliche

Menge von Krystallnadeln aus. Um die gebildete Säure zu isoliren, wurde die Mutterlauge mit Alkohol versetzt, wodurch der Rest des Natronsalzes ausfiel. Dieses war beinah farblos, während das alkoholische Filtrat die rothe Färbung angenommen hatte. Das Natronsalz wurde in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei das entsprechende Bleisalz gefällt, letzteres abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das farblose Filtrat wurde dann mit viel absolutem Alkohol versetzt, wodurch die gebildete Säure in Nadeln ausfiel. Dieselbe zeigte in ihrem Aussehen viel Aehnlichkeit mit der Amidophosphenylsäure. Die Analyse ergab

	gefunden		berechnet für	berechnet für
			$C_6H_4NH_2PO(OH)_2$	$N_2H_2[C_6H_4(PO_3H_2)]_2$
	1	2		
C	41.60	41.51	41.61	41.84
H	4.68	4.95	4.62	4.07

Hieraus ergibt sich, dass die Säure Amidophosphenylsäure war und nicht Hydrazophosphenylsäure, wie wir zuerst vermutheten. Auch die physikalischen Eigenschaften der Säure stimmten mit der durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltenen überein, wie diese färbte sie sich bei 280° blaugrün und gab mit Chlorkalk in salzsaurer Lösung rothe Färbung.

Die rothe Verbindung, welche sich bei der Reduction mit Natrium-amalgam gebildet hatte, ist wahrscheinlich eine Azoverbindung; sie konnte bis jetzt nicht in einem zur weiteren Untersuchung geeigneten Zustand erhalten werden.

Die Amidophosphenylsäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure. Die Alkalisalze lassen sich schwer rein erhalten, da ihre Lösung beim Verdampfen, auch über Schwefelsäure im Vacuum immer roth wird. Die unlöslichen Salze lassen sich dagegen leicht darstellen.

Amidophosphenylsaures Silber $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$ entsteht als weissgelber Niederschlag beim Fällen von amidophosphenylsaurem Ammoniak mit Silbernitrat. Es ist in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich.

Amidophosphenylsaures Kupfer $C_6H_4(NH_2)PO_3Cu$ entsteht als blaugrünes Pulver beim Fällen von neutralisirter Lösung der Amidosäure mit Kupfersulfat. Es ist auch in Essigsäure löslich.

Amidophosphenylsaures Blei $C_6H_4(NH_2)PO_3Pb$. Weisses, amorphes Pulver, wird analog den vorhergehenden Salzen erhalten.

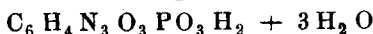
Diazophosphenylsäure.

Eine heisse Lösung von Amidophosphenylsäure in Salpetersäure wurde anhaltend mit salpetriger Säure behandelt und dann eingedampft. Es schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge eines gelben,

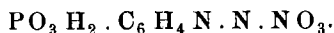
krystallinischen Körpers aus, welcher nach dem Abpressen und wiederholtem Umkrystallisiren aus Salpetersäure völlig weiss wurde. Derselbe repräsentirt, nicht wie wir erwarteten, eine Oxysäure, sondern enthielt noch viel Stickstoff und war stark explosiv. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	23.92	23.87
H	3.99	4.10
N	13.96	13.19
P	10.29	10.09
O	47.84	—
	100.00.	

Danach hatte die Verbindung die Zusammensetzung



also die von salpetersaurer Diazophosphenylsäure



Die Verbindung bildet gut ausgebildete, weisse Prismen und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Die wässrige Lösung ist intensiv gelb, obgleich die Säure ganz farblos. Sie schmilzt bei 188°. Wenige Grade höher erhitzt explodirt sie unter Feuerscheinung. Bei 130° giebt sie 2 Mol. Wasser ab, das dritte aber erst bei einer Temperatur, bei welcher die Säure sich zersetzt. Die wässrige Lösung der Säure giebt keine Salpetersäurereaction, wohl aber, wenn man dieselbe zuvor mit Natron lange kocht. Die Verbindung ist eine zweibasische starke Säure; die Salze derselben sind entweder gelb oder roth.

Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{PO}_3\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung versetzt. Feine, gelbe Nadeln.

Barytsalz $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{PO}_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Eine wässrige Lösung der Säure wird mit kohlensaurem Baryt gekocht und das gelbe Filtrat eingedampft. Rothgelbe, glänzende Nadeln. Dieselben verlieren bei 130° das Krystallwasser. Das Salz ist sehr explosiv.

Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{PO}_3\text{Ag}_2$ fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Säure auf Zusatz von Silbernitrat als schön rothes, amorphes Pulver aus. Es ist in heissem Wasser etwas löslich.

Am auffallendsten ist es, dass diese von uns salpetersaure Diazophosphenylsäure genannte Substanz so sehr beständig ist und auch beim Erhitzen mit Alkalien keine Stickgasentwicklung giebt. Kocht man die Säure mit Natronlauge einige Zeit, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelroth und enthält, wie schon gesagt, salpetersaures Natron. Die freie Diazophosphenylsäure, welche sich hierbei offenbar

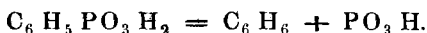
gebildet hatte, konnte nicht isolirt werden. Unsere Verbindung lässt sich also nur insofern als Diazoverbindung bezeichnen, als sie zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthält, von denen nur das eine mit einem Kohlenwasserstoffrest in Verbindung steht. Uebrigens hat ja erst kürzlich *Ladenburg*¹⁾ Verbindungen beschrieben, in welchen man ebenfalls zwei unter sich gebundene Stickstoffatome annehmen kann, die eine gleiche Beständigkeit, wie in unserer Verbindung zeigen.

146. A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber das Verhalten der Phosphorsäure und Nitrophosphenylsäure beim Erhitzen mit Natronkalk.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen sechzehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

Früher hat *Mathias*²⁾ und der eine von uns gezeigt, dass Phosphenylsäure beim raschen Erhitzen für sich in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt:



Es war nun von Interesse, das Zerfallen der Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat zu untersuchen. Erhitzt man Phosphenylsäure mit einem beträchtlichen Ueberschuss von gepulvertem Kalihydrat in der Silberschale, so bräunt sich die Masse ziemlich schnell am Rande und zuletzt ist die ganze Schmelze fast schwarz geworden. Nach dem Erkalten löst sich dieselbe in Wasser mit sehr dunkler Farbe, die durch Uebersättigen mit Säure nur wenig an Intensität verliert. Aus dieser sauren Lösung liess sich durch Aether weder Phenol noch sonst etwas ausziehen, auch gab sie direct geprüft keine Reaction auf Phenol. Wurde die Schmelze stärker erhitzt, so wurde sie wieder weiss, erhielt dann aber keine organische Substanz mehr, sondern nur noch Phosphorsäure. Danach hielten wir es für wahrscheinlich, dass sich flüchtige Produkte gebildet hätten. Es wurde deshalb Phosphenylsäure, mit Natronkalk gemischt, in einem böhmischen Glasrohr erhitzt, das mit einer Vorlage verbunden war, welche durch Eis gekühlt wurde. Nachdem das Rohr bis zum Glühen erhitzt war, enthielt die Vorlage ausser aus dem Natronkalk stammenden Wasser eine leichte, auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche sich ihrem Siedepunkt, ihrem Geruch und ihrem Verhalten gegen Salpetersäure nach als Benzol verhielt. In dem Rohr liess sich an der Stelle, wo das Gemisch von Natronkalk und Phosphenyl sich befunden, Phosphorsäure in reich-

¹⁾ Diese Ber. IX, 219.

²⁾ Diese Ber. VI, 1070.