

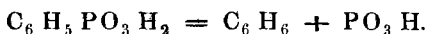
gebildet hatte, konnte nicht isolirt werden. Unsere Verbindung lässt sich also nur insofern als Diazoverbindung bezeichnen, als sie zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthält, von denen nur das eine mit einem Kohlenwasserstoffrest in Verbindung steht. Uebrigens hat ja erst kürzlich *Ladenburg*<sup>1)</sup> 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*<sup>2)</sup> und der eine von uns gezeigt, dass Phosphenylsäure beim raschen Erhitzen für sich in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt:

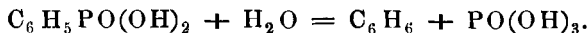


Es war nun von Interesse, das Zerfallen der Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat zu untersuchen. Erhitzt man Phosphenylsäure mit einem beträchtlichen Ueberschuss von gepulvertem Kalihydrat in der Silberschale, so bräunt sich die Masse ziemlich schnell am Rande und zuletzt ist die ganze Schmelze fast schwarz 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-

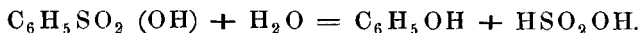
<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 219.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VI, 1070.

licher Menge nachweisen. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:

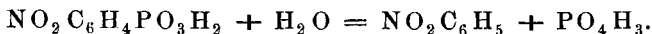


Schmilzt man Benzolsulfosäure mit Kalihydrat, so entsteht bekanntlich Phenol und schwefligsaures Kali.



Es ist charakteristisch für den Phosphor, dass bei Einführung desselben in den Benzolrest die erhaltene Säure sich gerade umgekehrt verhält. Der Phosphor hat eine bedeutend grössere Affinität zum Sauerstoff als der Schwefel, deshalb geht beim Zerfallen der Phosphenyssäure die Hydroxylgruppe zum Phosphor, der Wasserstoff zum Phenyl, während beim Zerfallen der Sulfosäure umgekehrt der Wasserstoff zum Sulfosäurerest, das Hydroxyl zum Phenyl tritt.

Erhitzt man Nitrophosphenyssäure mit Kalihydrat, so erhält man eine tief dunkelrothe Schmelze, welche sich in Wasser mit beständiger rother Farbe löst. An Aether giebt diese Lösung den rothfärbenden Körper nicht ab. Derselbe enthält noch Stickstoff und ist vielleicht dieselbe Substanz, die durch Oxydation der Amidosäure entsteht. Es lässt sich nur schwierig isoliren und ist vorläufig nicht untersucht. Erhitzt man Nitrophosphenyssäure mit Natronkalk, so enthält die übergelende Flüssigkeit viel Anilin. Wäre die Nitrosäure analog der Phosphenyssäure zerfallen, so hätte sich zunächst Nitrobenzol und Phosphorsäure bilden müssen.



Nitrobenzol aber geht (wie wir uns durch eigene Versuche überzeugt haben) beim Destilliren über glühenden Natronkalk zum grössten Theil in Anilin über, so dass also auch dieses bei der Nitrosäure ein analoges Zerfallen vorausgesetzt, entstehen musste. Wie wir oben schon angegeben, ist dies in der That der Fall.

Die Amidophosphenyssäure zerfällt (siehe die vorhergehende Abhandlung) beim Erhitzen mit Natronkalk gleichfalls direct in Anilin und Phosphorsäure.

Es lässt sich also durch Erhitzen mit Alkali aus den Phosphorderivaten des Benzols bezüglich der Stellung nichts erfahren, da der Phosphorsäurerest immer durch Wasserstoff versetzt wird.