

Acetonbenzoylphenylhydrazid, $C_6H_5N \cdot COC_6H_5$
 $N = C(CH_3)_2$.

Löst man die Base in warmem Aceton, verdünnt mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und lässt eine Zeit lang stehen, so scheidet sich diese Verbindung in schönen prismatischen Krystallen von lebhaftem Glanz aus.

	Berechnet	Gefunden
N	11.11	11.41 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 115.5° , ist sehr leicht in Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Aether, kaum in Wasser löslich.

Acetophenonbenzoylphenylhydrazid,
 $C_6H_5N(COC_6H_5)N = C < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$.

Acetophenon setzt sich mit α -Benzoylphenylhydrazin nicht mehr so leicht um wie Aceton. Lässt man eine alkoholische Lösung beider Verbindungen verdunsten, so krystallisiert unveränderte Base aus. Bei längerem Stehen der Lösung tritt jedoch Umsetzung ein und das Hydrazid scheidet sich in farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert gaben sie bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	8.91	9.00 pCt.

Sie schmelzen bei 124° und sind in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich.

Aachen, Mai 1887.

368. J. Weller: Ueber Xylylphosphorverbindungen und über Toluphosphinsäuren.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

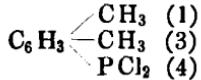
(Eingegangen am 28. Mai.)

Von den Homologen des Phosphenylchlorides ist bis jetzt nur das Tolyolphosphorchlorür näher untersucht worden. Ein Xylylphosphorchlorür wurde zwar von Michaelis und Paneck¹⁾ erhalten, auch wurden einige Derivate desselben dargestellt, doch war das genannte Chlorür mit einem neben demselben gebildeten Kohlenwasserstoffe verunreinigt und unter Anwendung von Steinkohlentheerxytol, das bekanntlich alle drei isomeren Xyole enthält, dargestellt worden.

¹⁾ Ann. Chem. 212, 236.

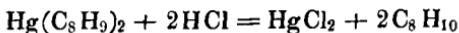
Ich habe daher auf Anregung von Hrn. Prof. Michaelis eine erneute Untersuchung dieser Verbindungen und zwar zunächst unter Anwendung des am leichtesten zu erhaltenden *m*-Xylols ausgeführt. Ich will gleich hier anführen, dass ich durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und *m*-Xylool ein Xylylphosphorchlorür erhalten habe, das sich als ein Gemisch von zwei Isomeren erwies, die durch Destillation nicht zu isoliren sind. Aus diesem Chlorür erhielt ich zwei Phosphinsäuren, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeitsverhältnisse verschieden, sich leicht trennen lassen und die ich im Folgenden als α - und β -Säuren unterscheiden werde. Um die Stellung des Phosphinsäurerestes in diesen Säuren festzustellen, habe ich unter Anwendung des früher noch nicht erhaltenen 1.3.4-Quecksilberdixylyls das entsprechende Phosphorchlorür dargestellt und dieses in die Phosphinsäure übergeführt. Es erwies sich dann die als α -Xylylphosphinsäure bezeichnete Verbindung mit der aus 1.3.4-Xylylphosphorchlorür erhaltenen identisch, wodurch für die β -Säure die Stellung 1.3.5 wahrscheinlich wird. — Durch Oxydation mittelst übermangansäuren Kaliums habe ich die Xylylphosphinsäuren in Monocarbonsäuren übergeführt, die ich im Folgenden, der Benzophosphinsäure entsprechend, als Toluphosphinsäuren bezeichnen werde.

1.3.4 - Xylylphosphorchlorür

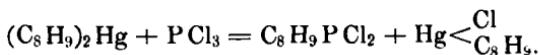


Zur Darstellung dieser Verbindung war die Beschaffung von 1.3.4-Quecksilberdixylyl nöthig. Dasselbe lässt sich ziemlich leicht aus 1.3.4-Bromxylool durch Natriumamalgam nach der von Dreher und Otto angegebenen Methode darstellen. Das genannte Bromxylool erhält man fast quantitativ, wenn man *m*-Xylool mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff mischt, eine verdünnte Eisenchloridlösung hinzufügt und dann unter häufigem Umschütteln die berechnete Menge von Brom einfließen lässt. Nach dem Waschen, erst mit Wasser, dann mit Natronlauge, Trocknen und Fractioniren, geht, sobald der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, fast der gesamte Rückstand constant bei 202 bis 203°, dem Siedepunkt des reinen *m*-Bromxylools, über. Letzteres wurde nun in Portionen von 150 g mit 2 prozentigem Natriumamalgam in Quecksilberdixylyl übergeführt, wozu ein Erhitzen von mindestens 12 Stunden im Oelbad auf 140—150° nöthig ist. Die Quecksilberverbindung wird dem Reactionsproduct mit siedendem Benzol entzogen und aus solchem umkristallisiert. Man erhält von 200 gr Metaxylool 100—110 g Quecksilberxylyl. Dasselbe ist vollkommen einheitlich, schmilzt bei 169—170° und kristallisiert in feinen filzartig vereinigten Nadeln. Es ist schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem, leicht

in heissem Benzol. Mit Salzsäure setzt es sich so leicht um, dass einige Minuten langes Kochen der Verbindung mit der concentrirten Säure genügt, um es in Quecksilberchlorid und Xylool überzuführen:



Mit Phosphorchlorür dagegen setzt es sich, obgleich es in dem warmen Chlorür leicht löslich ist, nur schwer um. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120, 150, 180° zeigte es sich unverändert. Erst bei einer Temperatur von 230—240° trat unter Schwärzung des Rohrinhaltens Umsetzung ein, doch auch hier unter Bildung von ziemlich viel Quecksilberxylylchlorid.



Das erhaltene *m*-Xylylphosphorchlorür ist noch mit gelösten Quecksilberverbindungen verunreinigt, von denen es nur durch wiederholtes Lösen in Petroleumäther, Filtriren und Destilliren befreit werden kann. 20 g der Quecksilberverbindung geben etwa 10 g des noch unreinen Chlorürs.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	34.29	34.00 pCt.

Das reine *m*-Xylylphosphorchlorür bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 256—258° siedet und an der Luft schwach raucht. Von Wasser wird es unter Bildung von xylylphosphiniger Säure zersetzt, mit Chlor vereinigt es sich unter lebhafter Wärmeentwickelung zu einem, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen, gelben Tetrachlorid, das durch Wasser erst in Oxychlorid, dann in die bei 194° schmelzende Xylylphosphinsäure übergeht.

Xylylphosphorchlorür aus *m*-Xylool, Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Bringt man nach der Vorschrift von Michaelis und Paneck in ein Gemisch von 150 g *m*-Xylool und 200 g Phosphorchlorür 30 g sublimirtes Aluminiumchlorid, so beginnt beim Erhitzen sogleich eine lebhafte Salzsäureentwickelung, indem sich eine dicke ölige Flüssigkeit abscheidet. Nach 36 stündigem Kochen versetzt man mit (unter 100° siedendem) Petroleumäther, schüttelt wiederholt durch und trennt nachdem die obere dünne Flüssigkeit sich völlig geklärt hat, diese von der untern dickflüssigen, die sämmtliches Aluminiumchlorid enthält. Durch fractionirte Destillation der ätherischen Lösung erhält man leicht das reine *m*-Xylylphosphorchlorür, als farblose an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit die constant bei 256° siedet. Das spec. Gew. desselben ist bei 18° 1.24. Höher siedende Kohlen-

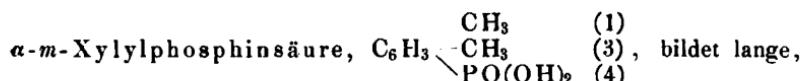
wasserstoffe, die sich auch hier, wie bei Anwendung von Steinkohlentheerxylool, wenn auch in geringerer Menge bilden, lassen sich durch fractionirte Destillation leicht und vollständig entfernen. Die Analyse des Xylylphosphorchlorürs ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	34.29	34.54 pCt.

Die Verbindung ist, wie schon gesagt, ein Gemisch von 1.3.4-Xylylphosphorchlorür und einem Isomeren, wahrscheinlich von der Stellung 1.3.5, enthält aber ersteres Chlorür in überwiegender Menge. Sie absorbirt unter lebhafter Wärmeentwickelung Chlor unter Bildung der entsprechenden Tetrachloride, deren Gemisch eine mit Krystallen durchsetzte dickflüssige Masse bildet. Da das reine 1.3.4-Xylylphosphortetrachlorid flüssig ist, so müssen die Krystalle aus dem isomeren Tetrachlorid bestehen. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd wurden die Tetrachloride in Oxychloride übergeführt, die bei 280 bis 300° sieden und sich durch Destillation nicht trennen lassen. Die Ausbeute an Xylylphosphorchlorür ist eine gute; aus den oben genannten Mengen Xylool und Phosphorchlorür erhält man 50—60 g der reinen Verbindung und eine nicht unbeträchtliche Menge Xylool zurück. Sie lässt sich also in grösseren Mengen bequem erhalten und ist der Ausgangspunkt der im Nachfolgenden beschriebenen Derivate gewesen.

m-Xylylphosphinsäuren.

Diese Verbindungen werden durch Zersetzung des aus dem oben beschriebenen Xylylphosphorchlorürs erhaltenen Tetrachlorids oder besser dem (reinen destillirten) Oxychlorid durch Zersetzung mit Wasser erhalten. Man muss viel Wasser anwenden und längere Zeit kochen um das ölige Oxychlorid ganz zu zersetzen und Alles in Lösung zu bringen. Die beim Erkalten resp. weiteren Eindampfen erhaltenen Krystalle werden dann wiederholt umkristallisiert, wodurch man eine constant bei 161° und eine constant bei 194° schmelzende Säure erhält. Letztere, deren Stellung wie oben angegeben festgestellt, wollen wir als α - von der ersten oder β -Säure unterscheiden. Die



derbe, weisse Nadeln, die wie angegeben bei 194° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. 100 Theile Wasser von 20° lösen 1.5 Theile, von 100° 6.9 Theile der Säure. In Alkohol ist sie sehr leicht und etwas schwerer in Aether löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.57 pCt.
H	5.94	5.80 »
P	16.66	16.84 »

Beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich *m*-Xylol- und Phosphorsäure, durch Zusatz von Brom zur wässrigen Lösung der Säure entsteht unter Abspaltung des Phosphors als Phosphorsäure ein Gemisch höher gebromter Xylole. Auch wenn man verdünntes Brom auf eine verdünnte Lösung der Säure einwirken lässt, erhält man nicht reines Monobromxylol, sondern stets neben diesem Dibromxylol. — Die von Michaelis und Paneck aus dem Xylylphosphorchlorür des Stein-kohlentheerxylols erhaltene bei 186—187° schmelzende Säure ist wahrscheinlich diese, noch etwas niedriger schmelzende Säure enthaltende, α -Xylylphosphinsäure gewesen.

Baryumsalz, $C_8H_9PO_3Ba + H_2O$. Versetzt man eine Lösung der Säure mit Chlorbaryum so trübt sich dieselbe nur; erhitzt man jedoch zum Sieden, so scheidet sich das Baryumsalz in reichlicher Menge in glänzenden Blättchen aus.

Saures Cadmiumsalz, $(C_8H_9PO_3H)_2Cd + H_2O$, wird durch Behandeln einer kalten wässrigen Lösung der Säure mit Cadmium-carbonat, und Erhitzen des Filtrats zum Sieden erhalten. Es bildet farblose Blättchen, die in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich sind.

Saures Nickelsalz, $(C_8H_9PO_3H)_2Ni + H_2O$, wird durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Nickelcarbonat und Eindampfen des Filtrats in hellgrünen Krystallen erhalten.

Neutrales Silbersalz, $C_8H_9PO_3Ag_2$, entsteht als weisser Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniumsalzes und ist sowohl in Ammoniakflüssigkeit als auch in Salpetersäure löslich.

	Berechnet	Gefunden
Ag	53.89	53.97 pCt.

Nitroverbindungen. α -Xylylphosphinsäure löst sich leicht unter lebhafter Erwärmung in rauchender Salpetersäure. Es entstehen dabei zwei Nitrosäuren, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2PO_3H_2$, von denen die eine schwer löslich ist und daher beim Eingießen der Lösung des Reactionsproductes in Salpetersäure in Wasser beim Stehen in Nadeln auskristallisiert, während die andere leicht lösliche, sich erst beim Eindampfen und zwar anfangs ölig ausscheidet. Die schwerlösliche Säure (1) schmilzt bei 182°, die leicht lösliche (2) bei 100°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gef. für Säure (1)	für Säure (2)
N	6.06	6.4	5.82

β -m-Xylylphosphinsäure, wahrscheinlich von der Stellung:

C_6H_3 (1)
 CH_3 (3). Diese wie oben angegeben dargestellte Säure
 $\text{PO}(\text{OH})_2$ (5)

wird stets in viel geringerer Menge als die vorhergehende erhalten. Sie schmilzt bei 161° und krystallisiert in schmalen Blättchen die häufig wie Nadeln aussehen. In Wasser ist sie leichter löslich als die α -Säure; 100 Theile Wasser von 15° lösen 1.8 Theile, von 100° dagegen 117.3 Theile der Säure. In Alkohol ist sie sehr leicht und auch in Aether löslich. Durch Erhitzen mit Alkalien gibt sie wie die isomere Verbindung *m*-Xylol und Phosphorsäure, mit Brom gebromte Xyole und Phosphorsäure, aber stets daneben eine in Wasser sehr schwer lösliche Bromxylylphosphinsäure. Die Analyse der β -Säure ergab:

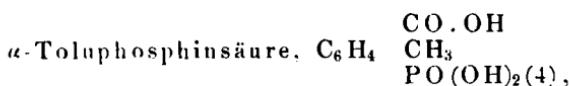
Berechnet	Gefunden
C 51.61	51.60 pCt.
H 5.94	6.29 »

Die Salze dieser Säure sind im Allgemeinen der der α -Säure sehr ähnlich und die untersuchten (Ba, Cd, Ni und Ag Salz) wie die der genannten Säuren zusammengesetzt. Sie sind jedoch etwas leichter löslich als diese. Durch Salpetersäure wird die β -Xylylphosphinsäure zum Theil in die unten beschriebene Toluphosphinsäure zum Theil in eine bei 107° schmelzende, schwer rein zu erhaltende Nitrosäure, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{PO}_3\text{H}_2$, übergeführt.



Michaelis und Paneck¹⁾ erhielten durch Oxydation der Tolyphosphinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$, in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium eine sehr beständige und schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \diagup \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$, die sie *p*-Benzophosphinsäure nannten. Ich habe in ähnlicher Weise durch Oxydation der beschriebenen *m*-Xylylphosphinsäuren zwei Säuren erhalten, die ich obiger Bezeichnung entsprechend als Toluphosphinsäuren bezeichnen will. Zur Darstellung derselben verfuhr ich im Allgemeinen nach der Vorschrift von Michaelis und Paneck, nur mussten die Säuren aus dem Reactionsproduct resp. aus ihren Kaliumsalzen in anderer Weise abgeschieden werden. Zu etwa 5 g der Säure, die in viel Wasser gelöst und mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt waren, wurde nach und nach die zur Oxydation einer Methylgruppe nötige Menge von übermangansaurem Kalium hinzugefügt und

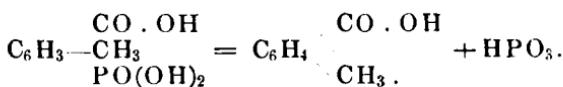
das Ganze auf einer Temperatur von 50 — 60° erhalten. Nach völliger Entfärbung der Lösung wurde vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerührt. Alsdann fügte ich erst absoluten Alkohol, dann Aether hinzu und filtrirte die Lösung der abgeschiedenen Säure von dem ungelösten Chlorkalium. Diese Lösung im Luftstrom verdunstet — beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt Esterification ein — liefert direct die fast reine Säure, die durch Abwaschen mit Aether und Umkristallisiren aus wenig heissem Wasser ganz rein erhalten wird.



bildet farblose Prismen, die in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in Alkohol sehr leicht und in Aether schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 262° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.39 pCt.
H	4.17	4.37 >

Beim Erhitzen zerfällt dieselbe unter gleichzeitiger theilweiser Verkohlung in Metaphosphorsäure und *m*-Toluylsäure:



Sie ist eine starke dreibasische Säure, deren Salze sich schwer rein erhalten lassen, da sehr leicht ein Gemenge von neutralem und saurem Salz entsteht.



Bringt man 1 Moleköl Toluphosphinsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammen, so erfolgt in der Kälte nur sehr langsam, beim Erhitzen rasch Reaction, indem die Masse sich unter Salzsäureentwicklung verflüssigt. Bei der nachfolgenden Destillation geht erst Phosphoroxychlorid, dann bei 310° das Chlorid der Toluphosphinsäure als dicke Flüssigkeit über, die an der Luft schwach raucht und durch Wasser sogleich wieder in die Säure übergeführt wird.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.20	38.86 pCt.

Die Verbindung erstarrt auch beim Abkühlen nicht, ist also flüssig, während das Chlorid der Benzophosphinsäure fest ist.

β -Toluposphinsäure. Diese wie die vorhergehende Säure dargestellte Verbindung gleicht derselben sehr und schmilzt bei 220°. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.55 pCt.
H	4.17	4.36 »

Beim Erhitzen zerfällt sie wie die α -Verbindung in Metaphosphorsäure und *m*-Toluylsäure. Sie unterscheidet sich von der α -Säure charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfat. Versetzt man eine Lösung der α -Säure mit dem genannten Kupfersalz, so entsteht beim Erhitzen ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst; die β -Säure liefert dagegen in gleicher Weise weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag.

Eine weitere Oxydation der Toluposphinsäuren in Phtalophosphinsäuren ist mir noch nicht gelungen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Aachen, im Mai 1887.

369. Victor Meyer: Medicinisch-chemische Notizen.

(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Versuche über die Haltbarkeit von Sublimatlösungen.

Vor einiger Zeit theilte mir mein hochverehrter College, Hr. Prof. König, eine Notiz von Prof. O. Angerer in München mit, zugleich mit dem Hinweise, dass der Inhalt derselben, wenn er sich in vollem Umfange bestätige, von einer aussergewöhnlichen Tragweite für die Kriegschirurgie sei. In der Abhandlung wird der Nachweis geführt, dass Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem, nicht destillirtem Wasser für antiseptische Zwecke dauernd haltbar gemacht werden können, wenn dem Wasser ein dem Sublimat gleiches Gewicht an Kochsalz zugesetzt wird. (Bekanntlich zersetzen sich Lösungen von Sublimat in gewöhnlichem Brunnenwasser nach einiger Zeit unter Abscheidung unlöslicher Oxychloride.) Um das sehr beschwerliche Mitführen grosser Flüssigkeitsmengen im Kriege zu vermeiden, könnte man sich hiernach darauf beschränken, festes Sublimat mitzunehmen und dasselbe an Ort und Stelle, nebst der nöthigen Menge Kochsalz, in Brunnenwasser aufzulösen. Zu diesem Zwecke hat Prof. Angerer Pastillen aus bestimmten Theilen Sublimat und Kochsalz bereiten