

hervorhebe, keine Rechenschaft gegeben hat; er hat nämlich einfach Gruppen analoger Elemente zusammengestellt.

Obgleich ein Feind aller Prioritätsfragen, habe ich mich doch entschlossen, die niedergeschriebenen Bemerkungen zu machen, um so mehr, als mir die HH. Gerstl, Meyer und theilweise Hr. Blomstrand die Priorität meines Systems streitig machen, gegen einander aber mit solchen Ansprüchen nicht auftreten, obschon solche der Zeit des Erscheinens obenerwähnter Abhandlungen nach eher gerechtfertigt wären. — Schon die Aufzählung so verschiedener Ansprüche beweist an und für sich zur Genüge, dass meine Schlussfolgerungen den Aufgaben, welche sich obenerwähnte eminente Chemiker gestellt haben, entsprechen, ohne zugleich nur Wiederholungen ihrer Aussagen zu sein; ich glaube auch voraussetzen zu dürfen, dass nach genauer Bekanntschaft mit den von mir erhaltenen Ergebnissen man meinen Ideen die Selbständigkeit nicht absprechen wird.

Schliesslich wird meine Abhandlung von Hrn. Baumhauer erwähnt*). Seiner Brochüre liegen dieselben Principien zu Grunde, welche von mir vorgeschlagen worden sind. Hr. Baumhauer bringt sogar die von mir erwähnte spiralförmige Anordnung der Elemente**) zur Anwendung, welche ich für wenig anwendbar und für ziemlich künstlich halte.

März 1871.

109. E. Drechsel und Finkelstein: Ueber Phosphorverbindungen.

(Aus einem Briefe von E. Drechsel an A. W. Hofmann vom 20. März.)

In No. 4 der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ befindet sich eine Abhandlung von Ihnen über „directe Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff“, welche mir einige Versuche ins Gedächtniss zurückrief, welche vor etwa 5 Jahren von meinem Freunde E. Finkelstein und mir gemeinschaftlich im Laboratorium des Hrn. Professor Kolbe in Leipzig ausgeführt worden sind. Wir haben damals die Veröffentlichung begerter Versuche unterlassen, weil wir dieselben unterbrechen mussten, bevor die gewonnenen Resultate sich zu einem grösseren Ganzen abgerundet hatten; jetzt jedoch, nachdem Sie Versuche in derselben Richtung angestellt haben, erlaube ich mir, Ihnen die von uns damals gewonnenen Resultate, die einige nicht uninteressante neue Thatsachen enthalten, mitzutheilen, und Sie höflichst zu ersuchen, dieselben der chemischen Gesellschaft gefälligst mitzutheilen.

Als Ausgangspunkt für unsre Untersuchungen diene uns nicht

*) In seiner Brochüre: „Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der Natur der chemischen Elemente“, 1870.

**) Journal d. Russ. Chem. Ges. 1869, S. 60.

das sogenannte Jodphosphonium, sondern ein Zinkphosphid, welches wir durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl erhalten hatten. Zur Darstellung dieses interessanten Körpers verfahren wir folgendermassen: Eine absolut ätherische Lösung von reinem Zinkäthyl, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Woulff'schen Flasche befand, wurde durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt, und sodann ein Strom trocknen Phosphorwasserstoffgases eingeleitet. Sehr bald beginnt die Ausscheidung eines pulvrigen weissen Niederschlages, der nach und nach bedeutend an Menge zunimmt; man kann auf diese Weise (wenn man die Temperatur nicht über -4° C. steigen lässt) sämmtliches Zinkäthyl zersetzen, so dass die Flüssigkeit an der Luft nicht mehr raucht. Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt mit absolutem Aether möglichst rasch ausgewaschen und schliesslich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise dargestellt, bildet der Körper weisse leicht zerreibliche Stücke, die in grösserer Menge gesehen, einen Stich in's Citronengelbe zeigen. An der Luft riecht er stets nach Phosphorwasserstoff; bringt man eine kleine Quantität davon in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, und versucht dieselbe alsdann oberhalb auszuziehen, so tritt unfehlbar Verpuffung des Phosphorwasserstoffs mit der Luft in Röhrchen ein. In gut verschlossenen Gefässen hält sich jedoch der Körper unverändert. Mit kaltem Wasser zersetzt er sich sofort unter Phosphorwasserstoff-Entwicklung und Bildung von rein weissem Zinkoxydhydrat, welches sich leicht und ohne weitere Gasentwicklung in Salzsäure löst. Mit Salzsäure direct zusammengebracht, löst sich natürlich der Körper sofort unter starker Gasentwicklung auf; auf starke oder salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure geworfen, entzündet es sich sofort und verbrennt mit starker Phosphorflamme. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, scheidet sich Schwefel ab und gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure. Beim Erhitzen im Glasröhrchen entwickelt der Körper Phosphorwasserstoffgas und zurück bleibt ein dunkelbrauner Körper, der schwierig in Salzsäure unter Gasentwicklung löslich ist (Phosphorzink?). Merkwürdig ist noch der Umstand, dass, wenn man die ätherische Lösung von Zinkäthyl nicht wie angegeben abkühlt, sondern erwärmt man einen dunkelgelb bis hellbraun gefärbten Körper erhält, welcher mehr Zink zu enthalten scheint.

Die Analyse dieses Körpers bietet Schwierigkeiten dar, da es an der Luft beständig Phosphorwasserstoff aushaucht; einmal fanden wir (durch Oxydation mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr) einen Phosphorgehalt von 31,64 pCt. — die Formel des Dizincophosphid's Zn_2HP verlangt 31,88 pCt. P.

Dieser Körper zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit, mit der

er sich mit Chloriden und Jodiden umsetzt. Mit Chloracetyl ist die Reaction äusserst heftig; eine Portion wurde mit Aether und Chloracetyl in einem zugeschmolzenen Rohre einige Tage sich selbst überlassen, nach welcher Zeit der Röhreninhalt aus einer farblosen ätherischen Schicht und einer zähen Flüssigkeit bestand, welche letztere einen festen gelben Körper eingeschlossen enthielt. Beim Oeffnen zeigte sich keine Spur von Druck; der Inhalt wurde mit Wasser in eine Schale gespült und erwärmt bis aller Aether verdunstet war, worauf der gelbe pulvrige Körper durch Waschen mit Wasser von Chlorzink befreit wurde. Er bildet so erhalten ein leichtes, schwefelgelbes in Wasser und Aether unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und mit starker Phosphorflamme verbrennt unter Zurücklassung eines kobligen Rückstandes. Die Analyse gab keine befriedigenden Resultate, der Phosphorgehalt wurde zu 17,89 pCt. gefunden.

Ebenso wie mit Chloracetyl zersetzt sich das Zinkphosphid mit Jodäthyl und Jodmethyl. Etwa 2 Gramm des Körpers wurden mit 10 Gramm Jodäthyl und überschüssigem Aether im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° C. erhitzt; schon nach 1½ Stunden war die Zersetzung beendigt, der Röhreninhalt hatte sich in zwei Schichten gespalten, welche beide Krystalle absetzten, die ätherische von Zinkjodid, die untere dagegen das Jodzinkdoppelsalz der gebildeten Phosphorbase. Das umkrystallisirte Jodzinkdoppelsalz enthielt 8,24 pCt. Zn und 62,9 pCt. J, während die Formel des Triäthylphosphoniumzinkjodids: $2 \left(\left(\text{C}_2\text{H}_5 \right)_3 \text{P} \right) \text{J} + \text{ZnJ}_2$; 8,01 pCt. Zn und 62,6 pCt. J verlangt. (Hierin liegt ein indirecter Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, dass die oben beschriebene Zinkverbindung das Dizinco-phosphid: $\left. \begin{array}{c} \text{Zn}'' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{P}$ ist). Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Doppelsalzes mit Kalilauge wurde die Phosphorbase abgeschieden, welche sich sofort durch ihren ausnehmend widerlichen Geruch bemerklich machte. Das salzsaure Salz derselben war äusserst zerfliesslich und gab ein schön krystallinisches, leicht zersetzbares Platin-doppelsalz.

Endlich möchte ich noch einiger Versuche gedenken, die wir angestellt haben, um Phosphorwasserstoff direct mit Jodmethyl oder Jodäthyl zu vereinigen. Durch Hinüberleiten eines Gemenges von Phosphorwasserstoffgas mit Jodmethyldampf über Platin Schwamm war keine Vereinigung beider Körper zu bewirken, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°; wohl aber fand eine solche statt, wenn man Jodmethyl oder äthyl mit dem Gase gesättigt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess oder in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Hierbei konnte ausserdem keine Bildung von Jod-

phosphorium wahrgenommen werden (die doch hätte stattfinden müssen, wenn sich höher substituirte Phosphorbasen gebildet hätten), die erhaltenen Krystalle lösten sich leicht und ohne die mindeste Gasentwicklung in Wasser und scheint dieser Umstand zu beweisen, dass sich hier nur Monomethyl(äthyl)phosphoniumjodid $(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{PJ}$ gebildet hatte. Es wurden noch folgende Versuche gemacht: 1) Jodmethyl wurde bei -10°C . mit Phosphorwasserstoff gesättigt und auf 100° erhitzt, desgleichen 2) eine Mischung von 1 Volumen Jodmethyl mit 1 Volumen einer gesättigten ätherischen Lösung von Jodzink, ebenfalls bei -10°C . mit Phosphorwasserstoff gesättigt. In beiden Fällen wurden schöne Krystalle erhalten; die Base wurde im Wasserstoffstrom nach Zusatz von Kalilauge abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt prachtvoll in Octaëdern mit Würfelflächen, ist goldgelb und durchsichtig. Die Analyse schlug leider fehl, da sich beim Glühen des Salzes eine ziemliche Menge Gold mit verflüchtigt hatte; es wurde so erhalten: 45,8 p.C. Au, während die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{P}\text{Cl} + \text{An}\text{Cl}_3$ 50,51 p.C. Au fordert.

Sättigt man in einem Frankland'schen Digestor Jodmethyl mit Phosphorwasserstoff, welchen man mittelst einer Druckpumpe bis zu etwa 10 Atmosphären hineinpumpt und erhitzt so während 6–8 Stunden auf 100° , so ist nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Druck mehr wahrzunehmen; man findet am Boden des Digestors eine schmierige mit Krystallen durchsetzte Masse von gebildetem Phosphoniumsalz. Auch diese Masse löst sich in Wasser ohne Gasentwicklung auf mit Hinterlassung einer braunen schmierigen Substanz; mit Kalilauge versetzt, entwickelt sie einen ausnehmend widrigen Geruch nach freiem Phosphin. Dies letztere scheint übrigens ein Gas zu sein, welches sich äusserst leicht oxydirt und auch in seinen Verbindungen sich äusserst leicht zersetzt, dessen Verbindung mit Chlorwasserstoff ebenfalls sehr flüchtig ist — wenigstens entwickeln sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbade fortwährend Dämpfe, die den Geruch der freien Base im höchsten Grade zeigen, und der krystallinische Rückstand, den man schliesslich erhält, ist nur ein sehr geringer.

Die Schwierigkeiten, die sich der Beschaffung grösserer Mengen Materials entgegenstellen, sind demnach keine geringen, um so mehr, als auch die Anwendung des Frankland'schen Digestors Vorsicht erheischt (das Kupfer desselben scheint angegriffen zu werden); als wir endlich so weit waren, dieselben einigermassen überwinden zu können, mussten wir die Versuche unterbrechen, ohne seitdem Gelegenheit gehabt zu haben, dieselben wieder aufnehmen zu können. Wenn diese Versuche auch nicht als abgeschlossen angesehen werden können, so scheint mir immer das Resultat von Interesse zu sein, dass der Phosphorwasserstoff — ganz wie Ammoniak — sich schon

bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit Jodmethyl und Jodäthyl vereinigt, und mit dem Dizincphosphid ist ein Mittel an die Hand gegeben, um auch den Säureamiden entsprechende phosphorhaltige Verbindungen darzustellen und von da aus weiter zu versuchen, ob man auch den Nitrilen und Cyanverbindungen analoge Phosphorverbindungen erhalten kann.

Correspondenzen.

110. R. Gerstl aus London am 15. April.

Die folgenden Mittheilungen sind aus den Verhandlungen der Chemischen Gesellschaft zu berichten:

„Ueber die Bildung von Sulfosäuren,“ von Dr. Armstrong. Durch Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure, SO_3HCl , auf Benzol erhielt Knapp*) Sulfobenzid und geringe Mengen von Sulfobenzolchlorid und Sulfophenylsäure. Dr. Armstrong hat nun eine Reihe von Versuchen über die Reaction der Hydrochlorschwefelsäure auf einige organische Verbindungen angestellt, um womöglich die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen die eine und unter welchen die andere der obigen Reactionen einträte. Brombenzol mit SO_3HCl behandelt, gab als Hauptproduct Bromsulfophenylsäure, während Dibromsulfobenzid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \left\{ \text{SO}_2, \text{ in geringerer Menge auftrat, und von Bromsulfobenzolchlorid — wenn dies überhaupt sich bildete — nur Spuren existiren konnten. Somit ist die Reaction von Hydrochlorschwefelsäure auf Brombenzol einigermassen verschieden von der auf Benzol, in welchem Falle Sulfobenzolsäure nur in sehr kleiner Menge sich erzeugt. — Bei Behandlung von Nitrobenzol mit } \text{SO}_3\text{HCl erhielt der Verfasser Nitrosulfobenzolsäure, nebst einer schwarzen theerigen Masse, die vielleicht Dinitrosulfobenzol enthalten haben mochte. Die Nitrosulfobenzolsäure musste der Reinigung unterworfen werden, und im Gange dieser Operation wurde sie zur Amidosäure reducirt. Schmitt**) erhielt durch Einwirken von concentrirter Schwefelsäure auf Nitrobenzol und subsequente Reduction des Productes zur Amidosäure eine Amidosulfophenylsäure isomer mit Sulfanilssäure gewonnen aus Amidobenzol durch concentrirte Schwefelsäure. Schmitt's Säure krystallisirt mit anderthalb Moleculen Wassers, Sulfanilssäure mit bloß einem. Dr. Armstrong glaubt, dass das von ihm erhaltene Product nicht Sulfanilidsäure sei, — es ist viel zu löslich in Wasser und krystallisirt in verschiedener Form,$

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 41.

**) Ann. Chem. Pharm. CXX., 163.