

hydrin augenblicklich unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen, langsam bei gewöhnlichem Tageslicht, ohne dass sich dabei HBr entwickelt.

Wir werden später ausführlicher auf diese Reactionen zurückkommen.

Loeven, 21. Juni 1871.

181. A. W. Hofmann: Ueber das primäre und secundäre Phosphin der Methylreihe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium I XXXII; vorgetragen vom Verf.)

Angesichts der einfachen und glatten Reaction, durch welche, wie der Gesellschaft bereits bekannt ist,*) der Phosphorwasserstoff in Aethylphosphin und Diäthylphosphin übergeht, musste es wünschenswerth erscheinen, den Process, welcher die Glieder der Aethylreihe so leicht und in so reichlicher Menge geliefert hatte, auch in anderen Reihen zu erproben.

Mit solchen Versuchen habe ich mich denn auch in den letzten Wochen mehrfach beschäftigt, und es darf schon hier erwähnt werden, dass sich das neue Verfahren in sämtlichen homologen Reihen, welche bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind, in willkommenster Weise bewährt hat. Die Alkoholphosphine lassen sich in der That durch die Einwirkung des nascenten Phosphorwasserstoffs auf die Alkoholjodide ebenso schnell und reichlich erhalten, wie die correspondirenden Amine, während andererseits Trennung und Reindarstellung der Phosphorbasen ungleich weniger Zeit und Mühe in Anspruch nehmen, als die entsprechenden Arbeiten in der Stickstoffreihe.

Unter den zahlreichen Verbindungen, welche mit der Entdeckung des Aethyl- und Diäthylphosphins in Sicht treten, sind es zunächst die Methylkörper gewesen, welche mein Interesse gefesselt haben; ihr Studium schien schon deshalb vor dem aller übrigen anziehend, weil sie dem Phosphorwasserstoff am nächsten stehen.

Phosphoniumjodid, Jodmethyl und Zinkoxyd wirken mit dem erwarteten Erfolge auf einander. Die Verhältnisse, welche für die Aethylbasen als zweckmäfsig erkannt wurden, nämlich 2 Mol. Jodphosphonium, 2 Mol. Alkoholjodid und 1 Mol. Zinkweiss, gelten auch für die Methylreihe.

Da es sich darum handelte, möglichst schnell gröfsere Mengen der neuen Verbindungen zu gewinnen, so erhielten die Digestionsröhren ziemlich starke Beschickungen. In der Regel wurden Röhren von 100—150^o Cubikcent. Inhalt angewendet, in denen man 70—80 Grm.

*) Hofmann, diese Berichte IV., 430.

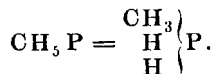
der auf einander wirkenden Agentien ohne Gefahr digeriren kann. Ueber diese Verhältnisse hinauszugehen, ist nicht rätlich. Beim Einbringen wird auch diesmal wieder das Jodphosphonium von dem Jodmethyl durch die Zinkweisschicht getrennt, welche man überdies mittelst eines Glasstabes etwas scharf eindrückt, damit das einsickernde Jodmethyl nur langsam das Jodphosphonium erreicht, auf welches es in Gegenwart von Zinkoxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig einwirkt. So gewinnt man hinreichende Zeit, die Röhre auszuziehen und zuzuschmelzen. Vor dem Erhitzen müssen die Röhren stark geschüttelt werden, damit eine möglichst vollständige Mischung der drei Substanzen stattfindet. Was die Digestion selbst anlangt, so habe ich mich zum Oefteren begnügt, bei der Temperatur des siedenden Wassers zu arbeiten; nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen im Wasserbade ist die Umwandlung beendet. Erhitzt man im Luftbade auf 150° , so bedarf es nicht mehr als etwa vier Stunden um die Reaction zu vollenden. Die erkalteten Röhren öffnen sich beim Aufschmelzen mit mehr oder weniger starker Detonation und die Gegenwart einer kleinen Menge unverbrauchten Phosphoniumjodids oder das Entweichen seiner Bestandtheile, zumal des Phosphorwasserstoffs, bekundet alsbald, dass sich neben dem Monomethylphosphin auch höher methyilirte Basen gebildet haben. Der Versuch hat indessen gezeigt, dass auch hier, gerade so wie in der Aethylreihe, ausschliesslich das erste und zweite Phosphin auftreten.

Das Reactionsproduct, die beiden Phosphine in Verbindung mit Jodzink enthaltend, ist eine feste Krystallmasse, welche man mit einem am Ende umgebogenen Drahte in einem Stück aus den Digestionsröhren herausziehen kann. Die weitere Behandlung desselben erfolgt nun ungefähr so, wie ich dies bei der Beschreibung der Aethylkörper angegeben habe. Etwa 500 Grm. des Reactionsproductes befinden sich in einem Ballon, dessen dreifach durchbohrter Kork in der mittleren Oeffnung ein Tropfrohr mit Hahn und Kugelaufsatz trägt. Durch die zweite Oeffnung tritt ein Strom trocknen Wasserstoffs ein, mittelst der dritten steht der Ballon in Verbindung zunächst mit einer leeren Flasche zur Aufnahme überdestillirenden Wassers, dann mit einer kalkgefüllten Trocknröhre, endlich mit einer Spirale, deren Temperatur durch Eis und Chlorcalcium auf -25° herabgestimmt ist und deren unteres Ende in den Tubulus eines Siedekolbens einmündet, welche in eine ähnliche Kältemischung taucht. Die Röhre des Siedekolbens ist andererseits verbunden mit einem Cylinder, der um der Temperaturniedrigung durch Druck zu Hülfe zu kommen, eine Quecksilbersäule von etwa 6 Centimeter Höhe enthält, dann folgt wieder eine leere Flasche und schliesslich eine Flasche mit concentrirtester Jodwasserstoffsäure. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, lässt man Wasser auf das

Reactionsproduct fließen. Interessant ist es, zu beobachten, mit welcher Heftigkeit das Wasser auf die Mischung der beiden Phosphinsalze einwirkt; das eintropfende Wasser zischt, als ob es mit einer heißen Fläche in Berührung käme, und die frei gewordene Methylbase entweicht unter Aufbrausen. Das zuerst entwickelte Gas verdichtet sich nicht; es enthält in Folge der Gegenwart einer kleinen Menge von Jodphosphonium in dem Reactionsproduct etwas Phosphorwasserstoff, welcher selbst den in dem Apparate herrschenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes Trotz bietet. Aber schon nach einigen Augenblicken beginnt die Entwicklung von reinem Methylphosphin, welches, durch die Kalksäule getrocknet, sich alsbald in dem abgekühlten Siedekolben zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit verdichtet. Wenn durch Zufluss von Wasser kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man, um die letzten Spuren auszutreiben, die Mischung, bis sich die ganze Krystallmasse gelöst hat. Hierbei kann es vorkommen, dass momentan nochmals eine stürmische Entwicklung eintritt, das Gas geht aber nicht verloren, da es von der Jodwasserstoffsäure vollkommen verschluckt wird. Das verdichtete Methylphosphin lässt sich nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren; zweckmäßiger sammelt man das Gas in concentrirter Jodwasserstoffsäure und hat es alsdann in der Form von Methylphosphoniumjodid in jedem Augenblick zur Verfügung, oder aber man lässt es aus dem Siedekolben in stark gekühlten Aether treten, in dem es ausserordentlich löslich ist, und verwendet alsdann diese ätherische Lösung zu den Versuchen, welche man mit dem Körper anzustellen beabsichtigt.

Lässt man die Flüssigkeit nach dem Austreiben des Methylphosphins erkalten, so erstarrt sie zu einer Masse prachtvoller, oft zolllanger, blendend weisser Krystallnadeln, einer Doppelverbindung des Dimethylphosphoniumjodids mit Jodzink. Die Krystalle verändern sich beim Umkrystallisiren, wesshalb ihre Analyse bis jetzt unterblieben ist. Die Abscheidung des Dimethylphosphins erfolgt mittelst Natronlauge; zu seiner Condensation dient der bereits beschriebene Apparat; nur bedarf man, da die dimethylirte Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, keiner Kältemischung mehr; Eiswasser ist vollkommen ausreichend. Die Luft ist während der ganzen Operation auf das Sorgfältigste auszuschließen, da sich das Methylphosphin in Berührung mit derselben augenblicklich entzündet. Das Dimethylphosphin scheidet sich beim Einfließen der Natronlauge als Schicht auf der Flüssigkeit, in welcher das gefällte Zinkoxyd suspendirt ist; sobald sich letzteres aufgelöst hat und die Flüssigkeit die Temperatur des siedenden Wasser angenommen hat, ist alles Dimethylphosphin übergegangen.

Methylphosphin.



Das Methylphosphin ist ein farblos durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch, welcher dem des Aethylphosphins ähnlich, aber wo möglich noch bewältigender ist. Sowohl durch Abkühlung als auch durch Druck lässt es sich zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Drucke von 0^m,7585, vom Platin aus, bei — 14° siedet. Der Versuch wurde mit 60 bis 70 Grammen der in einer einzigen Operation verdichteten Flüssigkeit angestellt, welche bis zum letzten Tropfen den angegebenen Siedepunkt zeigte. Um das Verhalten des Methylphosphins bei wachsendem Druck zu studiren, habe ich mich des schönen von Gustav Magnus construirten Compressionsapparates bedient. Bei 0° waren 1½ Atmosphären hinreichend, die Verflüssigung zu beginnen; unter einem Druck von 2½ Atmosphären war das Gas vollkommen in Flüssigkeit verwandelt, wodurch zugleich seine Reinheit ausser Zweifel gestellt war. Bei 10° begann und vollendete sich die Verflüssigung unter einem Druck beziehungsweise von 2½ und 4 Atmosphären; bei 20° endlich unter einem Druck von 4 und 4½ Atmosphären. Das Volumgewicht des Methylphosphingases wurde in der Weise bestimmt, dass man eine in einem Glasröhrchen gewogene Menge des Jodhydrats in einer quecksilbergefüllten, graduirten Glasglocke aufsteigen liess, und alsdann das Gas durch Einbringung von etwas starker Natroulauge in Freiheit setzte. Durch Beobachtung des entwickelten Gasvolums waren die Daten für die Volumgewichtsbestimmung gegeben. Auf diese Weise wurde das Volumgewicht des Methylphosphins zu 24,35 gefunden; das theoretische Volumgewicht ist 24.

Das Methylphosphin ist in Wasser so gut wie unlöslich; ist das Wasser lufthaltig, so verschwindet ein Theil des Gases, aber nur in Folge von Oxydation, welche an der Bildung weisser Nebel erkenntlich ist. Befindet sich das Methylphosphingas über Wasser, in welches von Aussen Luft eindringen kann, so verschwindet das Gas nach und nach fast vollständig. In Alkohol ist das Gas ziemlich löslich, schon bei mittlerer Temperatur, zumal aber bei Temperaturen, welche der Verflüssigungstemperatur nahe liegen; bei 0° absorhirt 1 Volum Alkohol von 95 p. C. nicht weniger als 20 Volume desselben; Aether bei gewöhnlicher Temperatur löst nur äusserst geringe Mengen des Gases, die Lösekraft wächst aber sehr schnell mit abnehmender Temperatur. Bei 0° lösen sich 70 Volume Methylphosphingas in 1 Volum Aether auf.

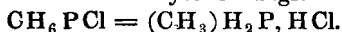
Das Methylphosphin hat eine grosse Anziehung für den Sauerstoff; mischt man das Gas mit Luft, so bilden sich alabald weisse Dämpfe, aber eine Verpuffung findet bei gewöhnlicher Temperatur

nicht statt. Will man für irgend welchen Zweck des Versuches das Gas im Zustande der Reinheit erhalten, so muss man dasselbe so lange aus dem Entwicklungsapparat entweichen lassen, als sich in einer über Quecksilber aufgesammelten Probe noch weisse Dämpfe erzeugen. Ueber die Natur der durch Oxydation aus dem Methylphosphin entstehenden Verbindung dürfte, wenn man sich des Verhaltens des Trimethylphosphins erinnert, kaum ein Zweifel obwalten; das Product ist indessen bis jetzt nicht näher untersucht worden. An der Luft entzündet sich das Methylphosphingas schon bei gelinder Erwärmung. Ein glimmender Holzspahn, selbst ein bis zur dunkelsten, kaum sichtbaren Rothgluth erhitzter Glasstab kann die Entzündung bewirken. Dagegen lässt sich das Gas ohne Veränderung durch siedendes Wasser leiten. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure andererseits verbrennt es mit lebhafter Flamme.

Das Methylphosphin bildet mit den Säuren eine Reihe wohl charakterisirter Salze, welche alle die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, vom Wasser zersetzt zu werden; auf dieser Eigenschaft beruht, wie schon bemerkt, die Reindarstellung des Körpers. Die Salze bleichen Pflanzenfarben, wie Chlor; dass nicht der Base, sondern den Salzen die Bleichkraft zukommt, erkennt man leicht, wenn man ein Paar Krystalle eines Salzes in einen Cylinder wirft, in dessen oberem Theile sich ein mit Wasser und ein mit Säure befeuchteter Lackmustrreifen befinden. Giesst man nun etwas Wasser in den Cylinder, so bleicht das in Freiheit gesetzte Methylphosphingas alsbald den säuregetränkten Streifen, während der wasserbenetzte unverändert bleibt.

Von den Salzen habe ich bis jetzt nur zwei etwas genauer untersucht, das Chlorhydrat und das Jodhydrat.

Chlorhydrat. Leitet man einen Strom Methylphosphingas selbst in die stärkste rauchende Salzsäure, so wird das Gas vollkommen verschluckt, allein es scheiden sich keine Krystalle ab. Bringt man aber die beiden Gase zusammen, so verdichten sie sich alsbald zu schönen, wohlausgebildeten, vierseitigen Blättchen. In gewissen Reactionen mit organischen Chloriden, die sich im Aether vollziehen, und über welche ich der Gesellschaft später berichten werde, scheidet sich das Salz in prachtvollen, vierseitigen Tafeln aus, welche oft 1 Centimeter im Durchmesser besitzen. Das Salz ist so flüchtig, dass es selbst mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt. Die Analyse wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches man in Vorlesungen für die Demonstration der Zusammensetzung des Salmiaks anzuwenden pflegt. Indem man gleiche Volume Methylphosphingas und Salzsäuregas über Quecksilber zusammentreten liess, verschwanden beide Gase vollständig unter Bildung eines weissen Krystallanflugs. Das Salz enthält also



Die Lösung des Chlorhydrats in concentrirter Chlorwasserstoff-

säure liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes orangerothes Platinsalz.

Jodhydrat. Am leichtesten von allen Salzen der Base zu gewinnen; es scheidet sich in massigen Krystallen aus, wenn ein Strom von Methylphosphingas in concentrirteste Jodwasserstoffsäure geleitet wird. Versetzt man die Lösung des Gases in einer etwas weniger concentrirten Jodwasserstoffsäure mit Aether, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei irisirender Blättchen. Das Salz lässt sich durch Waschen mit Aether, Pressen und Sublimation in einem trockenen Wasserstoffstrom mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit erhalten. Die Analyse führte zu der Formel

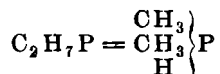


Das Sulfat habe ich im starren Zustande bis jetzt nicht gesehen. Es bildet sich aber leicht, wenn man Methylphosphin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt; das Gas wird, ohne dass die Schwefelsäure sich schwärzt, absorhirt. Auf Wasserzusatz entwickelt sich das Gas wieder. Das Sulfit ist eine weisse, nicht krystallinische Masse, welches man erhält, wenn man Methylphosphingas und gasförmige schweflige Säure über Quecksilber zusammentreten lässt.

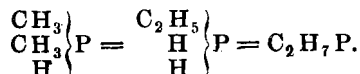
Mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff lässt sich das Methylphosphingas mischen, ohne dass eine Verdichtung eintritt.

Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlensäureäther in Berührung gebracht, giebt das Methylphosphin Veranlassung zur Bildung neuer Verbindungen, welche wie die Umwandlungsproducte des Methylphosphins im Allgemeinen, Gegenstand einer besonderen Mittheilung sein werden.

Dimethylphosphin.



Die Darstellung des Dimethylphosphins ist bereits angegeben worden. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche auch beim Aufbewahren farblos bleibt. Das Dimethylphosphin ist leichter als Wasser, in welchem es unlöslich ist. Interessant ist der Siedepunkt dieser Verbindung; er liegt bei 25°, also genau bei der Temperatur, bei welcher auch das Aethylphosphin siedet. Beide Substanzen sind isomer.



Das Dimethylphosphin ist ausgezeichnet durch seine ausserordentliche Oxydirbarkeit, welche ungleich grösser ist als die des Methylphosphins. Mit der Luft in Berührung gebracht entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Phosphorflamme. Ent-

hält die Wasserstoffatmosphäre, in welcher es dargestellt wird, auch nur noch Spuren von Luft, so giebt sich die Gegenwart derselben alsbald durch die Bildung weisser Nebel zu erkennen. Bei der Bearbeitung dieses Körpers erfolgen, selbst wenn man mit grosser Sorgfalt operirt, nicht selten heftige und keineswegs ungefährliche Explosionen.

Das Dimethylphosphin vereinigt sich leicht mit den Säuren; die Salze sind alle sehr löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz, welches analysirt worden ist. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Dimethylphosphin; die Verbindungen, welche entstehen, sind ebenfalls noch nicht genauer untersucht, es mag indessen schon heute bemerkt werden, dass sich dieselben sehr wesentlich von denen unterscheiden, welche das Trimethylphosphin erzeugt. Namentlich ist das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff wesentlich verschieden, so dass man sich von der Abwesenheit der trimethylirten Base leicht überzeugen kann.

Die Entzündlichkeit und der niedrige Siedepunkt erschweren das Arbeiten mit dem Dimethylphosphin in ungewöhnlicher Weise; auch habe ich mich vor der Hand damit begnügt, die Zusammensetzung der Base festzustellen, und behalte mir eine eingehendere Untersuchung derselben für nächsten Winter vor.

Schliesslich bin ich auch heute wieder Hr. F. Hobrecker für seine werthvolle Mitwirkung bei der Ausführung der beschriebenen Versuche zu lebhaftem Danke verbunden.

182. H. Hübner: Bemerkungen zu der Abhandlung „Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.“*)

(Eingegangen am 3. Juli.)

Es wird wohl kein Chemiker, der sich mit der Untersuchung aromatischer Verbindungen beschäftigt hat, den grossen Werth der Ringformel des Benzols für die Entwicklung der Ansichten über die Atomstellung leugnen, besonders seit mit Beziehung auf diese Ringformel der überaus fruchtbare Gedanke Kekulé's über die Wirkung der gegenseitigen Lage der Bestandtheile in gleichartigen Stellen allgemein berücksichtigt worden ist.

Ich glaube diese Werthschätzung der Ringformel geht auch aus meinen Mittheilungen klar hervor.

Ich kann mich aber durchaus nicht zu dem Glauben bekennen, dass diese Formel in so weit die wirkliche Lage der Atome angiebt,

*) Diese Ber. IV, S. 501.