

Existenz zweier Kohlenwasserstoffe des Acebenzens C_6H_4 ,

und des Acebenzylens C_6H_4 , spreche.

Zu dem ersten sucht, wie aus Obigem erhellt, auch Hr. Rayman zu gelangen; dennoch werde ich meine schon begonnenen Untersuchungen über die Darstellung der beiden Körper fortsetzen, um so mehr als die bis jetzt erhaltenen Thatsachen zur Annahme innerer Condensation in der Metareihe zu führen scheinen.

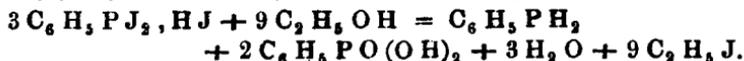
St. Petersburg, Berg-Institut.

205. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Phenylphosphin und Phosphobenzol (Diphosphenyl).

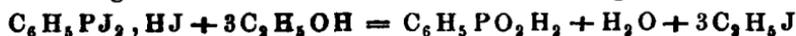
Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.

(Eingegangen am 24. April.)

Der Eine von uns hat früher ¹⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Alkohol auf jodwasserstoffsäures Phosphenyljodür $C_6H_5PJ_2, HJ$ Phenylphosphin entsteht, gemäss der Gleichung:



Bei weiterem Studium dieser Reaction haben wir gefunden, dass die Einwirkung nur zum Theil nach dieser Gleichung verläuft, und dass ein grosser Theil des Jodürs nach der Gleichung



zersetzt wird. Die so gebildete phosphenyilige Säure zerfällt aber beim Erhitzen weiter in Phosphenylsäure und Phenylphosphin, wie Ananoff ²⁾ und der Eine von uns gezeigt haben. Da nun die Darstellung des jodwasserstoffsäuren Phenylphosphins immer etwas umständlich ist, haben wir versucht, das Phenylphosphin nur nach letzterer Reaction darzustellen. Michaelis und Ananoff haben zwar früher gefunden, dass durch Erhitzen von phosphenyliker Säure nur sehr wenig Phenylphosphin entsteht, da dieselben damals aber nur mit wenigen Grammen arbeiteten, so schien es uns nicht unwichtig die Reaction mit grösseren Mengen zu wiederholen. Wir wollen gleich hier bemerken, dass wir diese Methode als sehr brauchbar gefunden haben, so dass es jetzt keine Schwierigkeit mehr macht, Phenylphosphin aus Phosphenylchlorid darzustellen.

¹⁾ Ann. Chem. 181, 341.

²⁾ Diese Berichte VII, 1688.

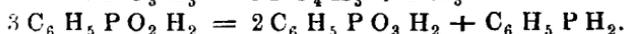
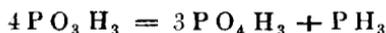
Zur Darstellung der phosphenyiligen Säure zu diesem Zwecke zer-
setzt man das Phosphorylchlorid am besten nicht mit Wasser, sondern
mit gewöhnlichem Alkohol, da die Umsetzung so viel leichter und
glatter vor sich geht. Aethyläther der Säure entstehen dabei nicht
oder doch nur in Spuren (vgl. weiter unten „Ueber Phosphoryläther“).
Wir verfahren folgendermaßen:

100 gr. rohes d. h. einigemal destillirtes noch etwas freien Phosphor
enthaltendes Phosphorylchlorid, wurden in überschüssigen Alkohol
unter Umschütteln allmählig eingegossen, von ausgeschiedenem
Phosphor abfiltrirt und von dem Filtrat der meiste überschüssige Alkohol
im Kohlensäurestrom abdestillirt. Der dickflüssige Rückstand wurde
darauf in ein kleineres Destillationsgefäß hineingebracht und nun
vorsichtig mit directer Flamme im Kohlensäurestrom weiter erhitzt.
Zuerst destillirte noch etwas Alkohol, dann hörte die Destillation ganz
auf und begann wieder, als der Rückstand eine Temperatur gegen
250° angenommen hatte. Derselbe ist meistens mehr oder weniger trüb
und bräunlich gefärbt, wird aber, sobald er stärker erhitzt wird, immer
klarer und farblos^{er} und sowie er vollständig durchsichtig geworden,
beginnt unter heftigem Schäumen die Destillation des Phenylphosphins.
Wenn die Reaction einmal begonnen, kann man die Flamme entfernen,
sie geht dann ohne weiteres Erwärmen vor sich, mitunter sogar unter
explosionsartigem Aufwallen. Sobald keine Flüssigkeit mehr übergeht,
erhitzt man wieder eine Zeit lang, bis im Kühler sich deutlich durch
Tröpfchen und Streifen die Bildung zweier nicht mischbarer Flüssig-
keiten zu erkennen gibt. Es geht dann nur noch Wasser und Benzol
über. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer leichteren,
welche aus Phenylphosphin und etwas Benzol¹⁾ und einer schwereren,
welche aus Wasser besteht. Das Phenylphosphin wurde, nachdem es
von dem Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, durch
fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom rein erhalten. Zuerst
ging etwas Benzol über, dann destillirte bei 160—161° das Phenyl-
phosphin und zuletzt hinterblieb etwas Diphenyl, welches von dem
rohen Phosphorylchlorid herrührt, das von seiner Darstellung her
immer diphenyllhaltig ist.

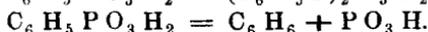
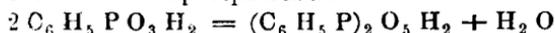
Es wurden so 14 gr. reines Phenylphosphin erhalten d. h. 60 pCt.
der theoretischen Ausbeute, aber nur 14 pCt. des angewandten Phos-
phorylchlorids.

Die Bildung des Phenylphosphins verläuft nach einer sehr ein-
fachen und glatten Reaction. Ebenso wie phosphorige Säure in Phos-
phorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt, zerfällt die phosphenyilige
Säure in Phosphenyilsäure und Phenylphosphin:

¹⁾ Das Phenylphosphin ist nur ganz wenig schwerer als Wasser, so dass eine
Mischung mit auch nur wenig Benzol auf Wasser schwimmt.



Das Wasser und Benzol bilden sich durch weitere Zersetzung der Phosphenylsäure. Diese zerfällt nämlich bei einer gewissen Temperatur in Wasser und Pyrophosphenylsäure, bei einer höheren Temperatur in Benzol und Metaphosphorsäure:



Der Rückstand, der bei dieser Reaction im Destillationsgefäß zurückbleibt, bildet eine völlig klare, durchsichtige, **glasige** Masse. Ist das Erhitzen nicht unnötig lange fortgesetzt, so besteht diese fast nur aus Pyrophosphenylsäure mit nur wenig Metaphosphorsäure. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie oberflächlich trübe und undurchsichtig, indem sich unter **Wasseranziehung** Phosphenylsäure bildet.

Das Phenylphosphin ergab bei der Analyse

	Gefunden.	Berechnet.
C	65.56	65.45
H	6.43	6.36.

Es bildet, wie schon früher angegeben, eine farblose Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruch und starken Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei 160—161°. Specificsches Gewicht = 1.001 bei 15°. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell, so dass es sich beim Umgießen immer stark erhitzt. In concentrirten Säuren ist es nicht, oder wenigstens fast nicht löslich. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt.

Phenylphosphoniumjodid $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{P H}_3 \text{J}$.

Trockene Jodwasserstoffsäure wird von Phenylphosphin begierig absorbiert, indem eine weisse krystallinische Masse entsteht. Dieselbe wurde in Jodwasserstoffsäurestrom sublimirt und dann analysirt:

	Gefunden.	Berechnet.
J	53.29 pCt.	53.36 pCt.

Das Phenylphosphoniumjodid bildet weisse Nadeln (nicht Würfel wie das Phosphoniumjodid) die beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom und beim Zusammenbringen mit Wasser in Jodwasserstoffsäure und Phenylphosphin zerfallen. Im Capillarrohr schmilzt es bei 138°.

In concentrirter Salzsäure löst sich Phenylphosphin nur wenig, setzt man aber eine Lösung von Platinchlorid hinzu, so entsteht allmählig Phenylphosphoniumplatinchlorid $(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{P H}_3 \text{Cl})_2 \text{Pt Cl}_4$. Dasselbe bildet gelbe, in Wasser beinahe unlösliche Krystalle, die beim Erhitzen zu einer harzartigen Masse zusammenfliessen.

Phenylphosphin und Sauerstoff.

Das Phenylphosphin oxydirt sich an der Luft, wie schon gesagt, sehr leicht. Bringt man einen Tropfen desselben auf ein Uhrglas, so

erstarrt es nach wenigen Augenblicken. Leitet man Sauerstoffgas zu Phenylphosphin, so erhitzt es sich so stark, dass Entzündung eintritt. Kühlt man jedoch das Phenylphosphin durch kaltes Wasser, so erfolgt die Oxydation ruhiger. Es entsteht dann eine feste, weisse Substanz. 3.5 Gr. $C_6H_5PH_2$ nahmen dabei 1.0 Gr. Sauerstoff auf, oder 1 Mol. Phenylphosphin 2 Atome Sauerstoff (ber. 1.02 Gr.) Das Oxyd wurde in Wasser gelöst, umkrystallisirt und dann verbrannt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	50.40 pCt.	50.70 pCt.
H	5.49 -	4.92 -

Daraus ergibt sich in Uebereinstimmung mit der quantitativen Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs die Zusammensetzung $C_6H_5PO_2H_2$. Es bildet sich also durch Oxydation des Phenylphosphins phosphenyilige Säure. Dieselbe ergab sich ihrem Schmelzpunkt, ihrer Krystallform und ihrer Löslichkeit nach als vollkommen identisch mit der durch Zersetzung von Phosphenylchlorid mit Wasser oder Alkohol erhaltenen Säure.

Während also die tertiären Phosphine, wie $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_2C_6H_5P$ nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen, addirt das primäre Phenylphosphin 2 Atome Sauerstoff. Wahrscheinlich gilt das gleiche für alle primären Phosphine.

Hr. Hofmann hat das primäre Methyl- und Aethylphosphin in dieser Beziehung noch nicht untersucht. Nach einer Beobachtung von W. Möslinger¹⁾ ist es wahrscheinlich, dass das Octylphosphin bei der Oxydation eine entsprechende octylphosphinige Säure $C_8H_{17}PO_2H_2$ bildet.

Phenylphosphin und Schwefel.

Schwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr allmählig auf Phenylphosphin ein, bei höherer Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung. In beiden Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Um den bei der Einwirkung stattfindenden Vorgang zu studiren, brachten wir 1 Mol. Phenylphosphin mit 1 Atom Schwefel in einem Kölbchen zusammen, welches einerseits mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat, andererseits mit einem U-rohr, das mit alkalischer Bleilösung gefüllt war, in Verbindung stand. Während ein langsamer Wasserstoffstrom durch den Apparat hindurchging, wurde das Kölbchen zuerst gelinde, zuletzt bis 100^0 im Wasserbade erhitzt. Der Schwefel löste sich dann vollständig auf und es entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff, der von der alkalischen Bleilösung zurückgehalten wurde. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Kölbchens eine dicke, schwachgelbe Flüssigkeit, worin sich allmählig Kryställchen aus-

¹⁾ Diese Berichte IX, 998. Ann. Chem. 185, 71.

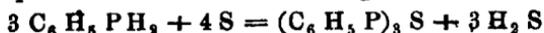
schieden. Der Kolbeninhalt wurde mit Aether versetzt, in welcher sich die dicke Flüssigkeit — das Hauptprodukt der Einwirkung — leicht löste, während die Krystalle, als in Aether unlöslich, zurückblieben. Die Untersuchung des beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstandes ergab, dass derselbe aus Phenylphosphinsulfid $C_6H_5PH_2S$ bestand. Die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs war sehr gering. 2 Gr. Phenylphosphin und 0.6 Gr. Schwefel lieferten nach Oxydation des in der Lösung ausgeschiedenen Schwefelbleis mit Salpetersäure 0.44 Gr. Bleisulfat entsprechend 0.046 Gr. Schwefel. Wendet man mehr Schwefel als 1 Atom auf ein Molekül Phenylphosphin an, so ist die Art der Einwirkung die nämliche: es entsteht Phenylphosphinsulfid, Schwefelwasserstoff und der krystallinische Körper. Nur bildet sich von den letzten beiden entsprechend mehr. Die Analyse des Phenylphosphinsulfids ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
C	50.20	50.21	50.70
H	5.06	5.12	4.90.

Es bildet eine dicke, farblose oder schwachgelbe Flüssigkeit, die von Wasser kaum verändert wird, in Alkohol und Aether sich leicht löst und einen unangenehmen, zugleich an Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch besitzt. Von Salpetersäure wird sie unter heftiger Reaction leicht gelöst. Die Lösung trübt sich weder beim Erkalten noch bei Zusatz von Wasser. Bei längerem Erhitzen spaltet sich das Phenylphosphinsulfid allmählig in Isophosphensulfid C_6H_5PS (siehe die folgende Mittheilung) Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff:



Der aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin ausgeschiedene krystallinische Körper wurde immer nur in geringer Menge erhalten. Eine Verbrennung desselben ergab 61.09 pCt. C und 4.87 pCt. H, woraus sich die Formel $(C_6H_5P)_3S$ ableiten würde, welche 60.7 pCt. Kohlenstoff und 4.21 pCt. H verlangt. Ein solcher Körper könnte nach der Gleichung:



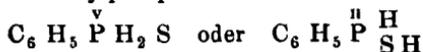
entstanden sein und es würde sich dann auch die Bildung von Schwefelwasserstoff erklären. Die Verbindung schmilzt bei 138° ; in Salpetersäure ist unter heftiger Reaction beim Erhitzen löslich, aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten nichts aus. Die Constitution

derselben ist vielleicht

$$\begin{array}{c} C_6 H_5 P \\ \vdots \\ S \\ \vdots \\ C_6 H_5 P \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} P C_6 H_5.$$

Dieser Körper bedarf noch einer näheren Untersuchung.

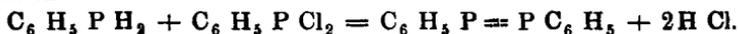
Während also bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Phenylphosphin ein Molekül desselben 2 Atome Sauerstoff aufnimmt, wird von der gleichen Menge Phenylphosphin nur 1 Atom Schwefel aufgenommen. Das Phenylphosphinsulfid kann entweder die Constitution



besitzen.

Phosphobenzol oder Diphosphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{PC}_6\text{H}_5$.

Phosphenylchlorid wirkt schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung auf Phenylphosphin ein, indem ganz glatt Diphosphenyl entsteht:



Zur Darstellung dieser Substanz verfahren wir folgendermaassen: In ein Kölbchen, durch welches ein langsamer Strom trocknen Wasserstoffgases hindurchging und der mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden 10 Grm. Phenylphosphin hineingebracht und dann 16 Grm. Phosphenylchlorid tropfenweise aus einem Scheidetrichter binzuliessen gelassen. Die sofort unter lebhaften Aufschäumen eintretende Reaction wurde zuletzt durch ganz gelindes Erwärmen unterstützt. Schliesslich resultirte eine vollkommen feste, sehr harte Masse, die mit einem Glasstab wiederholt zerdrückt, dann wieder erwärmt wurde u. s. w. bis nur noch ganz schwache Salzsäureentwicklung wahrzunehmen war. Die Masse wurde dann mit Wasser und alkoholfreien Aether so lange ausgezogen, bis ein kleiner Theil derselben nach dem Oxydiren mit Salpetersäure keine Reaction mit Silbernitrat mehr gab. Dann wurde der Aether soviel als möglich abgossen und der Rest im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
C	66.88	66.66
H	4.85	4.63.

Das Diphosphenyl entspricht in seiner Zusammensetzung ganz dem Azobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$, man kann es deshalb auch als Phosphobenzol bezeichnen. In seinen Eigenschaften ist es aber vollkommen von diesem verschieden.

Es bildet ein schwach gelbes Pulver, das in heissem Wasser Alkohol und Aether nicht löslich, in heissem Benzol leicht löslich ist. An der Luft oxydirt es sich allmählich zu Diphosphenyloxyd oder Oxyphosphobenzol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{O}$, das wahrscheinlich die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \cdots \text{PC}_6\text{H}_5$ besitzt.

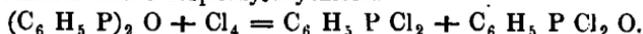


Chlor wirkt auf das Phosphobenzol unter Feuererscheinung ein, langsamer, dennoch aber unter starker Erhitzung, wenn es mit Koh-

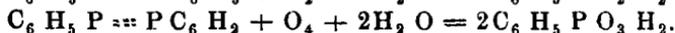
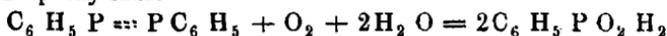
lensäure verdünnt ist. Wir leiteten das verdünnte Chlor so lange hinzu, bis fast alles Phosphobenzol in eine Flüssigkeit übergegangen war. Dieselbe ergab sich bei der Destillation als reines bei 220—222° siedendes Phosphenylchlorid. Die Einwirkung des Chlors erfolgt also nach der Gleichung:



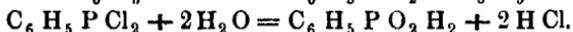
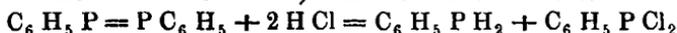
In derselben Weise erhält man aus dem Oxyphosphobenzol Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid:



Von verdünnter Salpetersäure wird das Phosphobenzol unter heftiger Reaction zu phosphenylier Säure ¹⁾ oxydirt, von concentrirter zu Phosphenylsäure



Erwärmt man das Phosphobenzol mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich, indem Phenylphosphin und phosphenylige Säuren entstehen. Es wird dabei offenbar zuerst Phenylphosphin und Phosphenylchlorid gebildet, welches letzteres aber sofort in phosphenylige Säure übergeht, unter Rückbildung der Salzsäure, so dass diese (ähnlich wie beim Ueberführen eines Gemisches von Alkohol und Säure in einen Ester durch Salzsäure) scheinbar unverändert bleibt:



Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf das Phosphobenzol, von concentrirter wird es unter Entwicklung von schwefeliger Säure gelöst. Alkalilösungen sind ohne Wirkung darauf. Von Zink und Schwefelsäure wird es nicht zu Phenylphosphin reducirt.

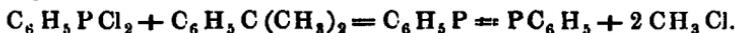
Das Phosphobenzol schmilzt bei 149 bis 150° und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse. Wird es längere Zeit über seinem Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es beim Erkalten nicht mehr völlig, sondern man erhält eine zähe, klebrige Masse. Oxydirt man nun mit Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten sogleich Diphenylphosphinsäure (Schmelzpt. 190°) und es befindet sich Phosphorsäure in Lösung. Danach findet beim Erhitzen Uebergang in eine Diphenylverbindung statt, ähnlich wie dies unter gleichen Umständen mit dem Phosphenylchlorid und -sulfid der Fall ist (siehe die folgende Mittheilung). Die Bildung der Phosphorsäure zeigt, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft:



¹⁾ Die phosphenylige Säure kann man sehr leicht durch die characteristische Reaction mit Eisenchlorid nachweisen. Setzt man zu einer auch sehr verdünnten Lösung derselben einige Tropfen Eisenchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in kalter concentrirter Salzsäure unlöslich ist, in heisser sich löst und sich beim Erkalten als zähes Horn wieder abscheidet.

Methylphosphenylchlorid $C_6H_5P\overset{Cl}{C}H_3$.

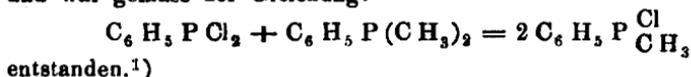
Da die methylirten oder athylirten Phenylphosphine sich bei weitem leichter in grösseren Mengen darstellen lassen, als das Phenylphosphin selbst, so versuchten wir, diese an Stelle jenes bei der Darstellung des Phosphobenzol anzuwenden. Durch Einwirkung von Dimethylphenylphosphin auf Phosphenylchlorid hätte sich z. B. das Phosphobenzol unter Austritt von Chlormethyl bilden können:



Die Einwirkung verläuft jedoch ganz anders. Lässt man Phosphenylchlorid zu Dimethylphenylphosphin hinzutropfen, so scheidet sich sofort unter starker Erwärmung ein fester Körper aus, und hat man die Verbindungen im Verhältniss von je einem Molekül zusammengebracht, so ist die ganze Masse fest und hart geworden. Dabei findet keine Gasentwicklung, überhaupt keine Gewichtsabnahme statt. Die feste Substanz wurde nach dem Zerdrücken mit einem Glasstab mit völlig trockenem Aether ausgewaschen, der Aether vollständig abgossen und dann auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom vollständig verjagt. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	22.36	22.39
H	5.34	5.04
C	52.19	52.34.

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung $C_6H_5P\overset{Cl}{C}H_3$ und war gemäss der Gleichung:



Das Methylphosphenylchlorid bildet eine gelbe krystallinische Masse, die dem Phosphorpentachlorid ähnlich sieht und einen, an Phosphenylchlorid erinnernden Geruch besitzt. Es schmilzt unter vorübergehendem Erweichen bei 160°. An der Luft raucht es kaum, mit Wasser zersetzt es sich langsam, unter Entwicklung von Salzsäure. Chlor wirkt unter Feuererscheinung darauf ein. Derivate des Methylphosphenylchlorids sind noch nicht untersucht.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

¹⁾ Der eine von uns ist damit beschäftigt, die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Triäthylphosphin zu untersuchen.