

$2.57 = k_0 (1 + 15^{1/2} \alpha)$, $k_0 = 1.35$ und $\alpha = 0.0666$, woraus folgt für $k_5 = 1.77$ was mit dem von Graham gefundenen Werth sehr nahe übereinstimmt.

Die Versuche werden fortgesetzt mit kürzeren Cylindern, um durch kürzere Dauer der Versuche Strömungen zu beseitigen, die zufolge der Temperaturänderungen entstehen. Ich begann die Untersuchung mit dem Zweck einen Versuch zu machen für das Studium des Einflusses von Molekulargewicht und Molekularvolum auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Als Material benutze ich desshalb weiter die Natriumsalze einiger Fettsäuren und aromatischen Säuren, einige Phenole und Sulfosäuren. Ebenfalls sollen die verschiedenen Weinsäuren in Bezug auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit mit einander verglichen werden.

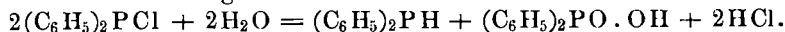
Veendam, März 1882.

156. A. Michaelis und L. Gleichmann: Ueber Di- und Triphenylphosphin.

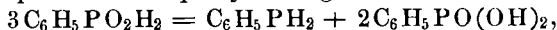
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

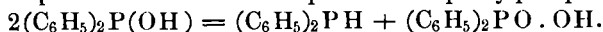
Von den aromatischen Phosphinen war bis jetzt nur das primäre Phenylphosphin dargestellt, nebst einer Reihe tertiärer Alkylderivate desselben. Es ist uns gelungen, auch das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ und das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ nach sehr glatt verlaufenden Reaktionen zu erhalten. Das Diphenylphosphin entsteht durch Behandeln von Diphenylphosphorchlorid $(C_6H_5)_2PCl$ mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, indem zugleich Diphenylphosphinsäure resp. deren Natriumsalz gebildet wird:



Das aus dem Diphenylphosphorchlorid durch Ersetzung des Chloratoms gegen Hydroxyl entstehende Produkt $(C_6H_5)_2P(OH)$ zerfällt also bei seiner Bildung sogleich in derselben Weise, in welcher das Derivat des Phosphenylchlorids, die phosphenylige Säure $C_6H_5PO_2H_2$ erst bei höherer Temperatur zerfällt. Ebenso wie dieses gegen 200^0 Phenylphosphin und Phosphenylsäure giebt:

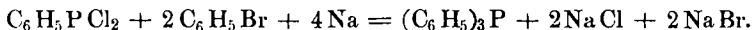


so entsteht aus der Verbindung $(C_6H_5)_2P(OH)$ schon bei gewöhnlicher Temperatur secundäres Phosphin und Diphenylphosphinsäure:



Zur Darstellung lässt man Diphenylphosphorchlorid zu verdünnter Natronlauge (in einer Wasserstoffatmosphäre) hinzutropfen, erwärmt zuletzt eine Zeit lang auf dem Wasserbade und trennt das abgeschiedene Oel von der Lösung des diphenylphosphinsäuren Natriums mittelst des Scheidetrichters. Das Oel wird mit Kalihydrat entwässert und dann im Wasserstoffstrom destillirt. Das so erhaltene Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruch, der jedoch lange nicht so durchdringend ist, als der des primären Phosphins. Das Phosphin siedet gegen 280° und hat noch schwach basische Eigenschaften. Es ist in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, wird aber durch Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. An der Luft oxydirt es sich allmählich, schnell beim Erhitzen mit Salpetersäure, im letzteren Fall unter Bildung von Diphenylphosphinsäure. Chlor wird begierig von dem Phosphin aufgenommen. Behandelt man das entstandene Produkt mit Wasser, so entsteht reine Diphenylphosphinsäure.

Das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ entsteht ganz glatt, wenn man eine Lösung von Phosphorylchlorid und Brombenzol in dem 3 bis 4fachen Volum wasserfreien Aethers mit in dünne Scheiben geschnittenem Natrium 6 bis 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt:



Zuletzt kann man die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützen. Die ätherische Flüssigkeit wird darauf klar decantirt, der Rückstand wiederholt mit Aether behandelt, auf's neue decantirt und erst dann filtrirt. Beim Verdunsten des Filtrats hinterbleibt das Triphenylphosphin als zusammenhängende Krystallmasse, noch durchtränkt von wenig einer intensiv riechenden dicken Flüssigkeit. Die Krystallmasse zwischen Papier abgepresst und dann aus Aether umkrystallisirt, giebt reines Triphenylphosphin. Dasselbe zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es wird leicht in grossen durchsichtigen, glasglänzenden Prismen oder Tafeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. In reinem Zustande ist es fast geruchlos und schmilzt bei 75 bis 76° .

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	82.44	82.40 pCt.
H	5.73	5.92 »

Im indifferenten Gasstrom ist das Triphenylphosphin über 360° unzersetzt destillirbar; an der Luft stark erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme. Wird es an der Luft oder im Sauerstoff bis zu

seinem Schmelzpunkt erwärmt, so oxydirt es sich nicht. Es zeigt nur schwach basische Eigenschaften. In Salzsäure, auch rauchender, ist es unlöslich, giebt auch auf Zusatz von Platinchlorid keine Doppelverbindung. In concentrirter Jodwasserstoffsäure (1.56 spezifisches Gewicht) ist es dagegen beim Erwärmen löslich und beim Erkalten krystallisirt Triphenylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PHJ$ in weissen Blättchen aus, die durch Wasser in die Componenten zerfallen. Das Triphenylphosphin bildet leicht eine Reihe schön krystallisirender Derivate.

Triphenylphosphoniumhydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$.

Triphenylphosphin absorbirt unter Erwärmen Chlor, indem eine dicke, gelbe Flüssigkeit entsteht. Behandelt man dieselbe mit Wasser und verdünnter Natronlauge, so entsteht eine weisse, harte Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Triphenylphosphoniumhydroxyd giebt:

	Berechnet	Gefunden
C	72.97	72.96 pCt.
H	5.74	5.99 »

Die Verbindung bildet lange, dünne Prismen, schmilzt bei 148° , ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Von concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure wird sie nicht gelöst oder verändert. Beim Erhitzen auf 100° verliert sie allmählich Wasser, jedoch nur $\frac{2}{3}$ der für die Bildung von Triphenylphosphinoxid $(C_6H_5)_3PO$ berechneten Menge.

Triphenylphosphinsulfid $(C_6H_5)_3PS$. Schwefel und Triphenylphosphin vereinigen sich leicht, wenn beide im Verhältniss gleicher Moleküle in Schwefelkohlenstoff gelöst werden. Das beim Verdunsten hinterbleibende Sulfid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lebhaft glänzende, lange Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 150 bis 151° .

	Berechnet	Gefunden
S	10.88	10.94 pCt.

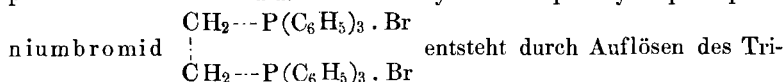
Triphenylmethylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PCH_3J$.

Jodmethyl und Triphenylphosphin vereinigen sich unter heftiger Reaction. Das erhaltene feste Produkt ist, aus Wasser umkrystallisirt oder in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, das reine Phosphoniumjodid.

	Berechnet	Gefunden
J	31.44	31.73 pCt.

Es bildet glasglänzende Blättchen, die bei 165—166° schmelzen. Eine ähnliche Verbindung geht das Triphenylphosphin auch mit Jodäthyl, jedoch erst beim Erwärmen ein.

Auch mit Methylenjodid und Aethylenbromid verbindet sich das Triphenylphosphin und zwar im Verhältniss von 2 Molekülen Phosphin zu 1 Molekül Jodid. Das Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid



phenylphosphins in Aethylenbromid und Verdunsten des Ueberschusses des letzteren als farbloses Krystallpulver, das erst über 300° schmilzt. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das in analoger Weise dargestellte Methylenhexaphenylphosphoniumjodid $\text{CH}_2 \cdots \begin{array}{c} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{J} \\ | \\ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{J} \end{array}$ bildet kleine, glänzende Nadelchen, die sich bei 190° gelb färben und bei 230—231° unter Schwärzung schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
J	32.07	31.84 pCt.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Triphenylphosphin eine Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht eine Doppelverbindung beider in weissen Blättchen.

Die Untersuchung analoger tertiärer Phosphine behalten wir uns vor.
Aachen, März 1882.

157. G. Kauffmann: Ueber β -Naphtolaldehyd.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Januarhefte der Comptes rendus erschienene Abhandlung von Rousseau: »sur un alcool diatomique dérivé du β -naphtol«¹⁾ veranlasst mich schon jetzt zu folgender Mittheilung, um mir einen Theil meines Arbeitsfeldes abzugrenzen.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, nach der von Reimer und Tiemann gefundenen Reaktion Naphtolaldehyde und deren Derivate darzustellen. Da die Versuche mit α -Naphtol zu wenig fassbaren Produkten, namentlich nicht zu dem gesuchten Aldehyde führten, so nahm ich das β -Naphtol in Angriff, aus welchem ich leicht vermittelt der Chloroformreaktion verschiedene Körper gewinnen konnte. Zur Darstellung des Aldehyds erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen

¹⁾ Comptes rendus XCIV, 133.