

Der Versuch zeigte, dass beide Körper sich gleich verhalten. Beide liefern bei genügender Abkühlung ein farbloses Additionsproduct mit 2 Atomen Brom. 87 Grm. Terpentinöl und 105 Grm. Brom lieferten 150 Grm. Bibromid. Es waren also nur 2 Grm. Brom als solches oder als Bromwasserstoff entwichen.

Durch Anilin wurde aus dem so gewonnenen Bibromid des Terpentinöls Cymol und aus diesem cymolsulphosaures Baryum dargestellt. Im wasserfreien Salz wurde gefunden 24.21 pCt. Baryum, entsprechend der Theorie, welche 24.83 verlangt. Hiermit ist also ein einfacher Weg gefunden, das Terpentinöl direct in Cymol zu verwandeln, ohne durch die zeitraubende Ueberführung in Terpin hindurchzugehen.

Lässt man auf die Bibromide des Terpentinöls und des Citronenöls ferner unter guter Abkühlung noch zwei Molecüle Brom einwirken, so verlieren die Flüssigkeiten zunächst nur Spuren von Bromwasserstoff, bleiben röthlich gefärbt und riechen nach Brom, so dass es fraglich ist, ob fernere Addition stattgefunden hat. Bei geringer Temperatursteigerung entwickeln sie dann Bromwasserstoff. Mit der näheren Untersuchung der Bromide und des Cymols bin ich weiter beschäftigt.

Februar 19.

34. A. W. Hofmann: Aromatische Phosphine.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium XCIV.)

Angesichts der willkommenen Ergebnisse, welche die leichte und sichere Handhabung des Jodphosphoniums, wie bereits früher erwähnt worden ist,*) in der Methyl- und Aethylreihe und, wie ich der Gesellschaft in der Kürze mitzutheilen gedenke, auch in der Propyl-, Butyl- und Amylreihe geliefert hat, musste der Wunsch erwachen, auch die aromatischen Phosphine in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

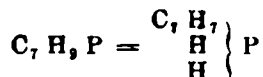
Vor Allem schien ein Anilin mit Phosphor an der Stelle des Stickstoffs, also ein Phenylphosphin, überhaupt die Gruppe der phenylirten Phosphine das Interesse zu beanspruchen. Ich habe viele Versuche angestellt, um dieser Körper habhaft zu werden, allein bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg. Nach den Erfahrungen, welche über das Verhalten des Ammoniaks zu Chlorbenzol und analogen Benzolverbindungen vorliegen, durfte ich kaum hoffen, das Phenylphosphin aus der Einwirkung des Jodphosphoniums auf das Chlorbenzol hervorgehen zu sehen. Der Versuch wurde nichtsdestoweniger gemacht,

*) Hofmann, Diese Berichte 1871, S. 480 und 605.

allein obwohl unter sehr verschiedenen Bedingungen gearbeitet worden ist, hat sich die Bildung von Phosphinen in dieser Reaction nicht wahrnehmen lassen. Das Chlorbenzol wird zu Benzol reducirt, welches dann, selbst bei Anwendung höherer Temperaturen, nicht weiter verändert wird, wie dies die schönen Versuche des Hrn. Baeyer *) nachgewiesen haben. Aber auch die Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Phenol, in welcher ich, im Hinblick auf die in der Methyl- und Aethylreihe gewonnenen Ergebnisse, das tertiäre Phosphin und die quartäre Verbindung gehofft hatte auftreten zu sehen, ist in ganz anderem Sinne verlaufen; die in dieser Reaction gebildeten merkwürdigen Phosphorkörper bedürfen noch einer genaueren Untersuchung. Zur Erzeugung der Phenylphosphine müssen also neue, von den bisher betretenen verschiedene Wege eingeschlagen werden.

Ebensowenig wie die Darstellung der Phenylphosphine ist mir bisher die Erzeugung eines phosphorhaltigen Toluidins gelungen. Dagegen bietet die Bildung einer dem Benzylamin entsprechenden Phosphorbasis keine Schwierigkeit. Da, wie aus den Versuchen der HH. Cannizzaro und Limpricht bekannt, das Benzylchlorid unter dem Einflusse des Ammoniaks sich leicht in Benzylamin verwandelt, so konnte schon im voraus nicht bezweifelt werden, dass sich beim Zusammentreffen von Benzylchlorid und Jodphosphonium unter geeigneten Bedingungen eine aromatische Phosphorbasis erzeugen werde.

Benzylphosphin.



Für die Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nöthig, das Benzylchlorid im Zustande der Reinheit anzuwenden; es genügt, mit beisechlorirtem Toluol zu arbeiten, welches zwischen 150° und 180° siedet. Die aufeinanderwirkenden Substanzen wurden in denselben Verhältnissen angewendet, welche bei der Darstellung der Methyl- und Aethylkörper befriedigende Ergebnisse geliefert hatten, nämlich von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd. Eine sechsstündige Digestion bei 160° ist für die Bildung der Benzylphosphine ausreichend. Die Digestionsröhren enthalten nach vollendeter Reaction eine weisse Krystallmasse. Beim Aufschmelzen entweicht ein lang anhaltender Strom von Phosphorwasserstoff; die compacte Krystallmasse bläht sich auf und wird in der Regel theilweise aus der Röhre herausgetrieben. Mit Wasserdampf destillirt, liefert das

*) Baeyer, Diese Berichte 1868, 8. 127.

Reactionsproduct eine in Wasser untersinkende ölige Flüssigkeit, von äusserst charakteristischem, lange haftendem Geruch. Man schied sie von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters, trocknete sie durch Stehenlassen über Aetzkali und unterwarf sie mit eingesenktem Thermometer der Destillation im Wasserstoffstrome. Sie begann schon wenige Grade über 100° zu sieden. Das Quecksilber stieg aladann rasch auf 180° , bei welcher Temperatur eine reichliche Menge farbloser, stark lichtbrechender Flüssigkeit überdestillirte. Was zwischen 180° und 190° übergang ward gesondert von dem früher destillirenden aufgefangen. Die niedrigst siedende Fraction ist zum grossen Theile aus dem Benzylchlorid regenerirtes Toluol; die zweite Fraction, die bei 180° siedende Flüssigkeit, ist Benzylphosphin; der Retortenrückstand enthält Dibenzylphosphin und andere Producte.

Durch eine nochmalige Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt, zeigt das Benzylphosphin den constanten Siedepunkt 180° . Mit der Luft in Berührung oxydirt sich die Phosphorbase mit solcher Heftigkeit, dass ihre Temperatur auf 100 und mehr Grade steigt und dicke weisse Nebel gebildet werden. In Wasser ist das Benzylphosphin unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Mit den übrigen primären Phosphinen theilt die aromatische Phosphorbase die charakteristische Eigenschaft, ein krystallisirtes Jodhydrat zu bilden. Man erhält dasselbe durch Vermischen des Phosphins mit rauchender Jodwasserstoffsäure, wobei es als weisse, scheinbar amorphe Masse niederfällt. Die Unlöslichkeit der Jodverbindung erlaubt auch das in der ersten toluolhaltigen Fraction noch vorhandene Benzylphosphin zu gewinnen. Die weisse Fällung von Benzylphosphinjodhydrat löst sich beim Erwärmen in Jodwasserstoffsäure und schießt aus dieser Lösung beim Erkalten in mehr als Centimeter langen, weissen Nadeln an, welche sich bei der Berührung mit Wasser in Säure und Base zersetzen. Durch Waschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° lässt sich das Jodhydrat leicht für die Analyse rein erhalten; es bilden sich bei diesem Versuche oft wohl ausgebildete Tafeln von beträchtlichen Dimensionen und grosser Schönheit. Das Salz hat die Zusammensetzung



	Theorie	Versuch
Jodprocente	50,39	50,85.

Das Benzylphosphin verbindet sich auch mit concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure; ich bin aber nicht im Stande gewesen, diese Verbindungen in Krystallen zu erhalten. Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen gelben, unlöslichen Niederschlag.

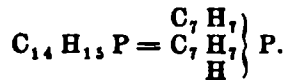
Das Benzylphosphin bildet sich nach der Gleichung

$$2C_7 H_7 Cl + 2[H_3 P \cdot H I] + Zn O = 2[(C_7 H_7) H_2 P \cdot H I] + Zn Cl_2 + H_2 O.$$

Diese Gleichung drückt aber nur eine Phase der Reaction aus, in

welcher gleichzeitig verschiedene andere Producte auftreten. Von diesen habe ich bisher nur das secundäre Phosphin der Benzylreihe, das Dibenzylphosphin, im Zustande der Reinheit erhalten.

Dibenzylphosphin.



Diese Verbindung ist in der nach der Destillation des Benzylphosphins in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit enthalten. Bei längerem Stehen, zumal in Gegenwart von festem Alkali, erstarrt diese Flüssigkeit zu einem weichen Krystallbrei, den man auf einem Leinwandfilter sammelt, um so das Feste durch Pressen von der anhängenden Flüssigkeit möglichst zu trennen. Die noch immer stark gefärbten Krystalle werden nunmehr in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit wenig Thierkohle behandelt. Die farblos gewordene Flüssigkeit setzt beim Erkalten schöne weisse Krystalle der neuen Verbindung ab. Eine nochmalige Krystallisation aus siedendem Alkohol liefert das Dibenzylphosphin im Zustande vollendeter Reinheit. So dargestellt bildet das Phosphin grosse gewöhnlich stern- oder büschelförmig vereinigte glänzende vollkommen geruch- und geschmacklose Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol leichter löslich sind. In Aether sind sie nahezu unlöslich. Die Krystalle schmelzen bei 205°; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich, aber nicht ohne partielle Zersetzung. Mit dem Eintritt der zweiten Benzylgruppe sind die basischen Eigenschaften, welche in dem Benzylphosphin noch in sehr bestimmter Weise hervortreten, vollkommen erloschen. Das Dibenzylphosphin löst sich in keiner Säure auf, auch ist es mir nicht gelungen, das Platinsalz der Verbindung darzustellen. Das aromatische secundäre Phosphin unterscheidet sich also sehr wesentlich von den secundären Phosphinen der Methyl- und Aethylreihe, welche noch scharf ausgesprochene Basen sind. Uebrigens ist diese Abwesenheit basischen Charakters nicht befremdlich, da ja auch bei den secundären aromatischen Aminen die Verbindungsfähigkeit für Säuren nur noch eine schwache ist. Die Verschiedenheit des Dibenzylphosphins von den entsprechenden Körpern der gewöhnlichen Alkoholreihen giebt sich überdies in seinem Verhalten zum Sauerstoffe zu erkennen, denn während das Dimethyl- und das Diäthylphosphin mit der Luft in Berührung sich schon bei Mitteltemperatur entzünden, übt der Sauerstoff auf die dibenzylirte Phosphorbase selbst bei erhöhter Temperatur

nicht die allergeringste Wirkung aus. Da das Dibenzylphosphin keine Verbindung eingeht, so musste man sich begnügen die Formel



durch die Analyse der Substanz selbst festzustellen:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,50	78,75	78,37	—
Wasserstoff	7,01	6,99	6,77	—
Phosphor	14,49	—	—	13,6
	100,00.			

Die Bildung des Dibenzylphosphins erfolgt nach der Gleichung:
 $2 C_7 H_7 Cl + H_3 P. HI + Zn O = (C_7 H_7)_2 H P. HI + Zn Cl_2 + H_2 O.$

Benzylphosphin und Dibenzylphosphin sind aber nicht die einzigen phosphorhaltigen Producte der Einwirkung des Benzylchlorids auf das Jodphosphonium. Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins enthält noch einen anderen Phosphorkörper. Der Gedanke lag nahe, in dieser Flüssigkeit die Gegenwart des Tribenzylphosphins zu vermuthen; es ist mir indessen trotz mehrfacher Anläufe bis jetzt nicht gelungen, diesen Körper zu fassen. Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins besteht zum grossen Theile aus einer klebrigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen, mit Blei verbindbaren Substanz, welche einer kleinen Menge krystallisirbarer Materie, die möglicher Weise nichts anderes ist als Dibenzylphosphin, hartnäckig anhängt. Alle Versuche, diese klebrige Substanz, welche saure Eigenschaften zu haben scheint, in eine der Analyse zugängliche Form zu bringen, sind bis jetzt gescheitert.

Bei Anstellung der hier beschriebenen Versuche, die zum grossen Theile schon im Laufe des verflossenen Sommers ausgeführt wurden, habe ich mich noch der werthvollen Hülfe des Hrn. F. Hobrecker erfreut, für welche ich ihm schliesslich meinen besten Dank ausspreche.

35. A. W. Hofmann: Ueber die Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, XCV; vorgetragen vom Verfasser.)

Bei mehrfachen Phosphorbestimmungen, welche im Laufe der neuen Untersuchungen über die Phosphine ausgeführt worden sind, ergab es sich, dass diese Körper, und zumal die Glieder der Methylreihe, Oxydationsmitteln gegenüber, eine ganz bemerkenswerthe Beständigkeit zeigen. Wurden die Körper nach der von Hrn. Carius vorgeschlagenen Methode mit Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so ist, wenn nach der ursprünglichen Angabe mit einer nicht