

verdünnter Jodwasserstoffsäure statt mit reinem Wasser gefüllt. Auf diese Weise ist jede Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat, welche mit dem heissen Jodphosphoniumgase in Berührung kommend, leicht Explosionen veranlassen könnte, vollständig beseitigt. Das Jodphosphonium sammelt sich vorzugsweise in der 1.3 bis 1.5 Meter langen, 3 bis 4 Centimeter weiten Röhre aus starkem Glase, zum sehr geringen Theile auch in der zweihalsigen Kugelvorlage, welche daher, um ein Verstopfen zu vermeiden, durch ein möglichst weites Glasrohr mit der Sammelröhre verbunden werden muss. Eine gut geleitete Sublimation nimmt 8 — 9 Stunden in Anspruch. Gegen Ende der Operation wird die Temperatur etwas verstärkt. Ist der Process zu Ende, so wird die eine Mündung der langen Röhre mit einem Kork geschlossen und das in dicken Krusten an den Wänden sitzende Jodphosphonium mit einem starken oben umgebogenen und zugeschärften Eisendraht losgearbeitet, um in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt zu werden. Die als Nebenproduct auftretende Jodwasserstoffsäure ist ziemlich concentrirt, enthält aber gewöhnlich etwas Phosphorsäure.

Das Jodphosphonium ist ein Agens von mannichfaltigster Verwerthbarkeit, ganz abgesehen von seiner Anwendung als kräftigstes Reductionsmedium und zur Darstellung der Phosphine. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht <sup>1)</sup>, dass es kein geeigneteres Material für die Darstellung reinen Phosphorwasserstoffs giebt; in ähnlicher Weise dient es zur leichten und schnellen Darstellung einer Jodwasserstoffsäure von höchster Concentration. In vielen Reactionen kann man es geradezu statt Jodwasserstoffsäure in Anwendung bringen.

#### 95. A. W. Hofmann: Ueber die Phosphine der Propyl-, Butyl- und Amylreihe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXX; vorgelegt vom Verfasser.)

Vor etwa zwei Jahren hab' ich der Gellschaft eine Methode mitgetheilt, nach welcher sich die primären und secundären Alkohol-derivate des Phosphorwasserstoffs mit Leichtigkeit darstellen lassen <sup>2)</sup>. Bisher hatte ich diese Methode nur zur Erzeugung der methylirten und äthylirten und in der aromatischen Gruppe der benzylirten Phosphorverbindungen benutzt. Um diese Arbeit abzurunden, sind inzwischen auch noch die Phosphorbasen der Propyl-, Butyl- und Amyl-

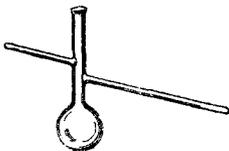
<sup>1)</sup> Diese Berichte IV. 200.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte IV, 430 u. 605.

reihe etwas genauer erforscht worden. Als allgemeines Ergebniss dieser Untersuchungen darf schon jetzt, ehe ich die einzelnen Substanzen des Näheren beschreibe, hervorgehoben werden, dass sich die Methode auch bei der Darstellung dieser höhergegliederten Verbindungen in erwünschtester Weise bewährt hat, so dass man die Alkoholphosphine mit zum wenigsten ebenso grosser Leichtigkeit gewinnen kann, als die entsprechenden Ammoniakderivate.

Was nun zunächst die Darstellung der Propyl-, Butyl- und Amylphosphine anlangt, so bedarf es hier nur des Hinweises auf die früheren Mittheilungen<sup>1)</sup>. In allen Fällen wurden zur Erzeugung der primären und secundären Phosphine 2 Mol. Alkoholjodid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd mit einander digerirt; von dem früher eingehaltenen Verfahren wurde nur insofern abgewichen, als man es in der grossen Mehrzahl von Fällen zweckmässiger fand, die Digestion bei 100° vorzunehmen. Ich habe früher für die Darstellung der methylirten und äthylirten Phosphine Digestion bei 150° empfohlen; allein man braucht nur ein wenig länger (5—6 Stunden) im Wasserbade zu digeriren um zu demselben Ergebniss zu gelangen. Aehnliches gilt für die Darstellung der Propyl- und Butylkörper. Auch die Amylkörper bilden sich bei 100°, aber nur langsam, es ist daher vorzuziehen, wenn man in der Amylreihe arbeitet, bis auf etwa 140° bis 150° hinaufzugehen. Auch die durch Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct fast spontan erfolgende Scheidung der primären und secundären Phosphine, welche man in der Methyl- und Aethylreihe beobachtet, vollzieht sich mit derselben Präcision und Leichtigkeit in den höheren Reihen.

Noch mag hier erwähnt werden, dass die leichte Oxydirbarkeit der Phosphine in den höheren Reihen kaum vermindert erscheint, dass also auch hier alle Destillationen, Siedepunktbestimmungen etc. in einer



Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure vorgenommen werden müssen. Derartige Operationen werden wesentlich erleichtert, wenn man sich kleiner, vor der Lampe geblasener Siedekolben bedient, an denen, etwas höher als die Abzugröhre für das Destillat, ein Röhrchen zur Einführung des Gasstroms angelöthet ist, wie aus der eingeschalteten Zeichnung zu ersehen.

### Propylreihe.

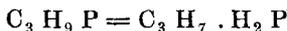
Da der normale Propylalkohol schwer zu beschaffen ist, so wurden die Versuche in der Isoreihe angestellt, für welche in dem Glycerin leicht zugängliches Material vorhanden ist. Aus diesem

<sup>1)</sup> Loc. cit. supra.

wurde das für die Phosphine erforderliche Propyljodid auf bekannte Weise dargestellt.

*Propylphosphin.* Das primäre Phosphin des Isopropyls ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei  $41^{\circ}$  siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. Die Base schwimmt auf Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist. In Alkohol und Aether löst sie sich mit Leichtigkeit, ebenso in concentrirten Säuren; die entstehenden, sehr löslichen Salze werden durch Wasser zersetzt; sie sind nicht näher untersucht worden.

Das Propylphosphin enthält



ist also mit dem Trimethylphosphin isomer.



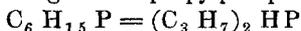
Beide Körper zeigen auch genau denselben Siedepunkt ( $41^{\circ}$ ), unterscheiden sich aber schon durch den Geruch, und ebenso in ganz auffallender Weise durch ihr Verhalten zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das monopropylierte Phosphin liefert mit diesen Agentien keine krystallisirte Verbindungen wie die tertiäre Methylbase. Die Zusammensetzung des Propylphosphins wurde durch die Bestimmung des Gasvolumgewichtes festgestellt.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Gasvolumgewicht	38.0	38.8	39.8

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Bestimmungen in der Barometerleere ausführen lassen, zumal bei Substanzen von niedrigem Siedepunkte, verleiht dieser Methode, einen im Versuche gefundenen mit dem von der Theorie angezeigten Körper zu identificiren, ausgebreitete Anwendbarkeit. Auch hab' ich mich ihrer in letzterer Zeit zum Oefteren bedient. Sie liefert schnellere und sicherere Resultate als die Verbrennung.

*Dipropylphosphin.* Die Base wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des primären Phosphins gewonnen. Farblos durchsichtige Flüssigkeit von stärkstem Phosphingeruch, bei  $118^{\circ}$  siedend, allein trotz dieses höheren Siedepunkts den Sauerstoff noch viel kräftiger anziehend als das Propylphosphin. Ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht entflammt sich unter Entwicklung dichter, weisser, leuchtender Dämpfe ohne das Papier zu entzünden, welches nur eine leichte Schwärzung erleidet. Das secundäre Phosphin wie das primäre ist unlöslich in Wasser, auf dem es schwimmt löslich in Alkohol und Aether, wie auch in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet.

Die Zusammensetzung des Dipropylphosphins



ist gleichfalls durch die Gasvolumgewichtsbestimmung fixirt worden.

Theorie.

Versuch.

I. II.

Gasvolumgewicht 59

57.3

58.27

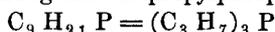
Das Dipropylphosphin ist isomer mit dem Triäthylphosphin.



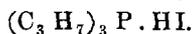
Das letztere hat indessen einen um  $10^0$  höheren Siedepunkt ( $128^0$ ) und unterscheidet sich von der secundären Base überdies durch die Bildung der wohlbekanntten schönkrystallisirten Verbindungen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff.

*Tripopylphosphin* wurde durch Digestion der secundären Base mit Jodpropyl bei  $120^0$  gewonnen. Farblose starkkriechende Flüssigkeit von den allgemeinen Eigenschaften der tertiären Phosphine. Beim Zusammentreffen mit Schwefelkohlenstoff entsteht noch eine rothe, wohlkrystallisirte Verbindung; auch mit Schwefel vereinigt sich das Phosphin, die Verbindung krystallisirt aber nicht mehr.

Die Zusammensetzung des Tripopylphosphins



wurde durch die Jodbestimmung in dem schönkrystallirten, in Wasser und Alkohol ausserordentlich löslichen, in Aether unlöslichen Jodhydrat festgestellt, welches durch directe Vereinigung des Phosphins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten wird. Der Formel



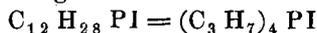
entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Jod	44.1	44.12	44.52	43.96

Die beiden ersten Versuchszahlen wurden auf ponderal-analytischem, die letzte auf volumetrischem Wege ermittelt.

*Tetrapopylphosphoniumjodid.* Digerirt man moleculare Gewichtsmengen von Tripopylphosphin und Jodpropyl einige Stunden lang in geschlossener Röhre bei  $100^0$ , so vereinigen sich beide Körper zu einer festen krystallinischen Masse, welche mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise ein in Würfeln und Octaedern krystallisirendes Jodid, von den allgemeinen Charakteren der quartären Ammonium- und Phosphoniumjodide.

Die Zusammensetzung



ergiebt sich aus der Jodbestimmung.

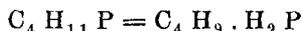
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Jod	38.48	38.50	38.65

Im ersten Versuche wurde das Jod durch Wägung, im zweiten volumetrisch bestimmt.

## Butylreihe.

Wer jemals den normalen Butylalkohol aus der Gährungsbuttersäure dargestellt hat, wird es begreiflich finden, dass ich auch in dieser Reihe von der Isoverbindung ausgegangen bin, welche von den Herren DD. Krämer und Bannow im Zustande vollkommener Reinheit gewonnen wird und im Handel billig zu haben ist.

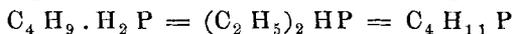
*Butylphosphin.* Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt  $62^{\circ}$ . Die Formel



ist durch eine Phosphorbestimmung fixirt worden.

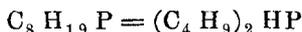
	Theorie.	Versuch.
Phosphor	34.44	34.09

Das Butylphosphin ist isomer mit dem Diäthylphosphin



Auffallend ist der viel höhere Siedepunkt dieser letzteren Verbindung, welcher bei  $85^{\circ}$  liegt. Uebrigens siedet ja auch das Triäthylphosphin schon erheblich höher als das mit ihm isomere Dipropylphosphin.

*Dibutylphosphin.* Wasserhelle Flüssigkeit, welche als Nebenproduct bei der Darstellung der primären Base erhalten wurde. Oxydirbar bis zur Selbstentzündlichkeit. Der Siedepunkt liegt bei  $153^{\circ}$ . Die Formel



ist durch die Bestimmung des Gasvolumgewichts festgestellt worden.

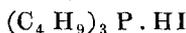
	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	73	71.27

*Tributylphosphin.* Die Verbindung bildet sich bei der Digestion von Dibutylphosphin mit Isobutyljodid bei  $100^{\circ}$ . Nach kurzer Frist erstarrt die Flüssigkeit zu einer prachtvoll krystallisirten Masse, welche man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser leicht vollkommen rein gewinnt. Durch Behandlung mit Natriumhydrat wird das freie Tributylphosphin als farblose, bei  $215^{\circ}$  siedende, Flüssigkeit erhalten.

Die Zusammensetzung



erhellt aus der Analyse des vorgenannten Jodids. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Jod	38.48	38.39	38.24

*Tetrabutylphosphoniumjodid.* Tributylphosphin und Jodbutyl vereinigen sich durch mehrtägige Digestion bei 120° zu einer krystallinischen Masse, welche offenbar nichts anders als Tetrabutylphosphoniumjodid ist. Den Krystallen haftet aber eine gleichzeitig gebildete, firnissartige Materie an, welche nicht entfernt werden konnte. Es lässt sich nicht bezweifeln, dass man es hier mit dem quartären Jodid

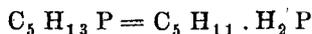


zu thun hat; die Analyse hat indessen keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. In der Hoffnung zu einem besseren Resultate zu gelangen, wurde noch eine andere Reaction angesprochen, in welcher sich, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, die tertiären und quartären Phosphoniumjodide der Methyl- und Aethylreihe mit Leichtigkeit erzeugen, nämlich die Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Alkohol. Diese Versuche sind aber ohne allen Erfolg geblieben. Der Butylalkohol erleidet eine tiefer gehende Umbildung, in Folge deren reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen entstehen; die Bildung von Phosphinen konnte nicht beobachtet werden.

#### Amylreihe.

Für die Darstellung des Amylphosphins wurden, wie bereits bemerkt, die mit Amyljodid, Jodphosphonium und Zinkoxyd beschickten Röhren bei 140° bis 150° digerirt.

*Amylphosphin.* Durch die Einwirkung des Wassers auf das gebildete Reactionsproduct wird diese Base in Freiheit gesetzt; man muss aber die Destillation unter Erneuerung des verdampften Wassers längere Zeit fortsetzen, um die letzten Spuren der primären Base auszutreiben, weil sonst der durch Alkali zu befreienden secundären Base eine kleine Menge primären Phosphins beigemischt bleibt. Das Amylphosphin ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von sehr eigenthümlichem, an die beiden Componenten erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 106° bis 107°. Obwohl die starkmarkirten Eigenschaften der Phosphine in den Gliedern der Amylreihe schon merklich abgeschwächt erscheinen, so zieht das Amylphosphin den Sauerstoff der Luft gleichwohl noch mit solcher Lebhaftigkeit an, dass man ein die Base enthaltendes Gefäss nicht öffnen kann, ohne dass sich eine entschiedene Wärmeentwicklung wahrnehmen lässt. Um die Formel



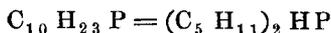
zu constatiren, wurde wieder die Gasvolumgewichtsbestimmung ausgeführt.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte IV, 205.

	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	52	51.78

*Diamylphosphin.* Farblose Flüssigkeit, welche zwischen 210° und 215° siedet. Es zieht den Sauerstoff noch kräftiger an als das Amylphosphin; ein Tropfen auf Fliesspapier gegossen, oxydirt sich unter Bildung von dichten weissen Nebeln, welche im Dunkeln leuchten, allein obwohl das Papier verkohlt wird, findet eine Entzündung nicht mehr statt. In Folge der lebhaften Oxydation wird das unmittelbar nach der Destillation vollkommen durchsichtige Diamylphosphin schnell trübe und setzt nach einiger Zeit eine weisse Materie an den Wänden des Gefässes ab, eine Erscheinung, welche bei den höher gegliederten Phosphinen überhaupt zum Oefteren beobachtet wird.

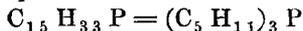
Um die Zusammensetzung des Diamylphosphins durch eine Zahl zu fixiren, wurde der Phosphor bestimmt, da aber die angewendete Base nicht constant siedete, auch wohl nicht frei von Oxydationsproducten war, so hat die Analyse einen kleinen Verlust ergeben. Die berechnete und gefundene Zahl stimmen aber doch noch hinreichend, dass die Natur der untersuchten Substanz unzweifelhaft erscheint. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Phosphor	17.81	17.11

*Triamylphosphin.* Meine Kenntniss dieses Körpers ist leider sehr fragmentarisch geblieben. Bei der Digestion von Diamylphosphin und Jodamyl im Verhältniss ihrer Moleculargewichte ward ein zähes Jodid erhalten, welches nicht mehr zum Krystallisiren zu bringen war. Auf Zusatz von Alkali schied sich ein braunes Oel aus, welches bei einer in der Nähe von 300° liegenden Temperatur als farblose Flüssigkeit destillirte. Dieser Körper ist offenbar das Triamylphosphin

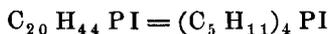


Die Verbindung wurde aber nicht mehr von hinreichender Reinheit erhalten, um eine Analyse ausführen zu können. Das Verhalten, obwohl weniger charakterisch als das der entsprechenden Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, lässt indessen über die Natur der Substanz keinen Zweifel. Das Triamylphosphin verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff, mit dem Schwefel, endlich mit dem Jodmethyl. Das Triamylphosphinoxyd, — welches auch bei der Destillation des Triamylphosphins als Nebenproduct erhalten wird, — ist eine schönkrystallirte Substanz, über welche ich bei einer anderen Gelegenheit des Näheren berichten werde.

Noch mag hier bemerkt werden, dass Versuche, die tertiäre Base durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf den Alkohol zu er-

halten, wie in der Butylreihe, so in der Amylreihe ohne Erfolg geblieben sind. Auf  $150^{\circ}$  erhitzt lieferte die Mischung nur Phosphorwasserstoff und Jodamyl. Bei  $170^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  erfolgte die Bildung theilweise gasförmiger Kohlenwasserstoffe, unter deren Druck die Röhren in der Regel explodirten.

*Tetramylphosphoniumjodid.* Da die Reindarstellung des Triamylphosphins misslungen war, so lag eine gewisse Befriedigung darin, dass man schliesslich noch des Tetramylphosphoniumjodids habhaft wurde. Bei einem Versuche durch Einwirkung von Jodamyl auf Diamylphosphin, Triamylphosphin darzustellen, hatte sich auf Zusatz von Alkali neben den flüchtigen Phosphinen ein zähes nicht flüchtiges Liquidum ausgeschieden, in welchem man unschwer das quartäre Jodid erkannte. Nach monatelangem Stehen war dieses Liquidum zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche abgepresst und durch Auflösen in absolutem Alkohol thunlichst von Alkali befreit wurde. Die Jodbestimmung lässt keinen Zweifel, dass in der That das Tetramylphosphoniumjodid



vorlag.

	Theorie.	Versuch.
Jod	28.83	28.00

#### Gemischte Phosphine.

Im Laufe dieser Untersuchungen sind auch einige gemischte Phosphine dargestellt worden, welche hier noch kurz erwähnt werden sollen.

*Methylpropylphosphin.* Werden Propylphosphin und Jodmethyl in Verhältniss ihrer Moleculargewichte einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so erhält man als blendend weisse Krystallmasse das Jodhydrat der gemischten Base. Setzt man die gebildete secundäre Base durch Alkali in Freiheit, so erkennt man die Glätte der Reaction alsbald aus dem Umstande, dass sich mittelst Schwefelkohlenstoff auch nicht eine Spur tertiärer Base in dem Destillationsproducte erkennen lässt. Die gemischte Base der Methyl- und Propylreihe ist eine äusserst oxydirbare, bei  $78^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, deren Natur durch die Gasvolumgewichtsbestimmung festgestellt wurde.

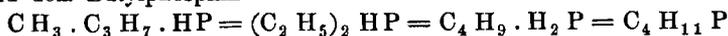
Die Formel



verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	45	44.03

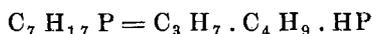
Das Methylpropylphosphin ist isomer mit dem Diaethylphosphin und dem Butylphosphin



Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Siedepunkte dieser drei Körper: Methylpropylphosphin  $78^{\circ}$ , Diäthylphosphin  $85^{\circ}$ , Butylphosphin  $64^{\circ}$ . Auffallend erscheint auf den ersten Blick, dass der Siedepunkt des Propylphosphins durch den Eintritt der Methylgruppe um  $39^{\circ}$  erhöht wird, das Befremdliche verschwindet aber, wenn man sich erinnert, dass auch die Differenz der Siedepunkte des Methylphosphins und Dimethylphosphins  $39^{\circ}$  [ $25^{\circ} - (-14^{\circ})$ ] beträgt.

*Propylbutylphosphin.* Erhalten durch Digestion von Propylphosphin mit Butyljodid bei  $130^{\circ}$ . Die weisse Krystallmasse des gebildeten Jodhydrats liefert mit Alkali das gemischte Phosphin als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt  $139^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$ ,  $12^{\circ}$  höher als der des Triäthylphosphins und  $13^{\circ}$  niedriger als der des Dibutylphosphins, von denen das erstere  $\text{CH}_2$  weniger, das letztere  $\text{CH}_2$  mehr enthält.

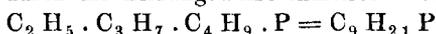
Die Formel



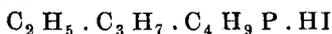
ist durch eine Phosphorbestimmung fixirt worden.

	Theorie.	Versuch.
Phosphor	23.48	23.98

*Äthylpropylbutylphosphin.* Das gemischte secundäre Phosphin der Propyl- und Butylreihe wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Jodaethyl angegriffen. Bei  $100^{\circ}$  ist die Reaction nach einigen Stunden vollendet. Das erstarrte Jodhydrat lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Leichtigkeit rein erhalten. Die gemischte tertiäre Base, welche aus dem Jodide durch Alkali abgeschieden worden war, ist eine sehr oxydirbare Flüssigkeit, welche ungefähr bei  $190^{\circ}$  siedet. Um die durch die Bildungsweise indicirte Zusammensetzung



zu verificiren, wurde das eben erwähnte, wohl krystallisirte Jodhydrat analysirt. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Jod	44.09	43.67

#### Gemischte quartäre Jodide.

Wenn man ein tertiäres Phosphin in Händen hat, so ist man stets versucht, auch noch ein quartäres Jodid darzustellen, da sich diese Körper, zumal wenn es sich um die Zufuhr von Jodmethyl und Jodäthyl handelt, mit ausserordentlicher Leichtigkeit und fast augenblicklich bilden.

*Methyltributylphosphoniumjodid.* Jodmethyl wirkt auf Tributylphosphin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Die krystallinisch erstarrte Masse wird in Wasser gelöst,

mit Alkali versetzt und durch einen Dampfstrom von den flüchtigen Phosphinen getrennt. Wird die Flüssigkeit alsdann mit Kohlensäure behandelt und zur Trockne verdampft, so zieht Alkohol aus dem Rückstande das Jodid aus. Nach Entfernung des Alkohols bleibt es als krystallinische Masse, welche aus Wasser schön krystallisirt. Das Salz hat sämtliche Eigenschaften der Glieder dieser Gruppe. Es war leicht, durch eine Jodbestimmung die Formel



festzustellen.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Jod	36.92	36.26	36.92

*Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid.* Diese durch die Mannichfältigkeit des zu ihrem Aufbau verwendeten Materials ausgezeichnete Verbindung wird durch die Einwirkung des Jodmethyls auf das oben besprochene Aethylpropylbutylphosphin erhalten. Was Reindarstellung und Eigenschaften derselben anlangt, so gilt hier was in dem vorhergehenden Paragraphen bereits gesagt worden ist. Zur Verificirung der durch die Darstellung gegebenen Formel diene wiederum das Jodid. Von den beiden Jodbestimmungen bezieht sich die erste auf das Rohproduct, die zweite auf das durch Krystallisation aus Wasser gereinigte Salz. Die Formel



verlangt

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Jod	42.05	42.95	42.26

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche, welche über einen Zeitraum von nahezu zwei Jahren zurückgreifen, hab' ich mich der unermüdlchen Mitwirkung meiner beiden Assistenten der HH. F. Hobrecker und E. Mylius zu erfreuen gehabt, denen ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

## 96. A. W. Hofmann: Phosphinbildungen unter Mitwirkung von Reductionsprocessen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXI; vorgetragen vom Verfasser.)

Angesichts der vollendeten Analogie zwischen Monophosphinen und Monaminen, wie sie der vorhergehende Aufsatz nach allen Richtungen hin bethätigt hat, musste sich der Gedanke aufdrängen, die