

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

Darstellung auch von Diphosphinen und Triphosphinen zu versuchen. Die Existenz solcher Verbindungen durfte ich mit Sicherheit annehmen, wenn ich an frühere Versuche zurückdachte, in denen ich das Bromäthylen, das Jodoform und den Vierfachchlorkohlenstoff, beziehungsweise 2, 3 und 4 Mol. Triäthylphosphin hatte fixiren sehen.

Ich hatte einen Augenblick geglaubt, derartige Polyphosphine durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf die genannten Verbindungen bei Temperaturen hervorzubringen, bei welchen sich die reducirende Wirkung des Jodwasserstoffs noch nicht geltend macht. Meine Erwartungen sind indessen getäuscht worden.

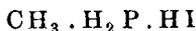
Aethylenbromid, Jodphosphonium und Zinkoxyd in verschiedenen Verhältnissen mit einander digerirt, haben nie etwas anderes als Monophosphin geliefert. Das Aethylenbromid wird offenbar zunächst zu Aethylbromid reducirt, welches dann wie das entsprechende Jodid einwirkt. Die Reaction erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur; um eine einigermaassen vollständige Umbildung zu erzielen, musste 6 Stunden lang bei 160° digerirt werden. Beim Oeffnen der Röhren entwickelten sich Ströme von sauren Dämpfen; das Digestionsproduct lieferte bei der Destillation mit Wasser erhebliche Mengen von Aethylphosphin, welches in concentrirte Jodwasserstoffsäure geleitet und als Jodhydrat identificirt wurde. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Jod	66.84	66.33.

Nach diesem Ergebnisse konnte das Verhalten des Chloroforms zum Jodphosphonium nicht zweifelhaft sein. Das Chloroform musste zu Chlormethyl reducirt werden und durch die Einwirkung des letzteren auf den Phosphorwasserstoff Methylphosphin sich bilden. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Chloroform, Jodphosphonium und Zinkoxyd wirken schon bei 100° aufeinander ein. Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so entwickeln sich reichliche Mengen von Methylphosphingas, welches mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Berührung gebracht das wohlbekannte schöne Jodhydrat



liefert.

	Theorie.	Versuch.
Jod	72.16	72.2.

Ganz ähnliche Erscheinungen wurden bei Versuchen in der aromatischen Reihe beobachtet. Ob man Benzylchlorid $C_7 H_6 Cl$ oder die durch Phosphorpentachlorid auf das Bittermandeloel entstehende Verbindung $C_7 H_6 Cl_2$ oder endlich das durch dasselbe Agens aus Benzylchlorid gebildete Trichlorid $C_7 H_5 Cl_3$ mit Jodphosphonium und Zinkoxyd digerirte, unter allen Umständen erhielt man nichts anderes

als Benzylphosphin und Dibenzylphosphin. Diese Beobachtung ist insofern von Interesse, als sie zeigt, dass man für die Darstellung der Benzylphosphine sich ohne allen Nachtheil des rohen Productes bedienen kann, welche man durch heisse Chlorirung des Toluols erhält.

Nach diesen Angaben bedarf es kaum der Erwähnung, dass sich auch die Phosphine der nichtgesättigten Kohlenwasserstoffgruppen mittelst Jodphosphonium nicht darstellen lassen. So zeigt es sich in der That, dass man in gleicher Weise reines Propylphosphin erhält, ob man mit Propyljodid oder mit Allyljodid arbeitet. Zur Darstellung des in dem vorstehenden Aufsätze erwähnten Propyl- und Dipropylphosphins hat stets das Rohjodid gedient, welches durch Behandlung von Glycerin mit Jodphosphor gewonnen wird.

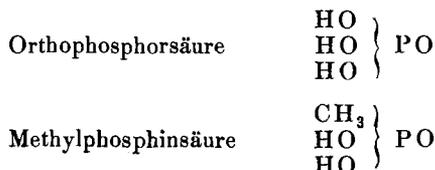
Es versteht sich von selbst, dass diese misslungenen Versuche eben nur zeigen, dass sich die gesuchten Verbindungen auf die angedeutete Weise nicht erzeugen lassen. Man wird sie aber auf anderem Wege erreichen. Offenbar muss bei diesen Reactionen die Anwesenheit des Jodwasserstoffs vermieden werden.

Im Anschluss an diese Bemerkung sei es mir noch gestattet zu erwähnen, dass eine bei -20° gesättigte Lösung von Phosphorwasserstoff in Aether unter Druck bei 150° in der That mit Leichtigkeit auf das Jodoform einwirkt und einen Körper erzeugt, über welchen ich der Gesellschaft später des Näheren zu berichten hoffe.

97. A. W. Hofmann: Weitere Beobachtungen über die Phosphinsäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXII; vorgetr. vom Verfasser.)

In einer früheren Arbeit ¹⁾ hab' ich eine Reihe sauerstoffhaltiger Körper beschrieben, welche sich unter dem Einflusse kräftiger Oxydationsmittel aus den methylirten und äthylirten Phosphinen bilden. Es wurde gezeigt, dass aus den primären Phosphinen zweibasische, aus den secundären einbasische Säuren entstehen; die Oxydationsproducte der tertiären Phosphine haben keine sauren Eigenschaften mehr. Auf Orthophosphorsäure bezogen, stellen sich die Körper der Methylreihe z. B. in folgenden Formeln dar



¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, 104.