

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.

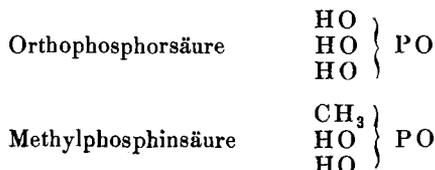
Es versteht sich von selbst, dass diese misslungenen Versuche eben nur zeigen, dass sich die gesuchten Verbindungen auf die angedeutete Weise nicht erzeugen lassen. Man wird sie aber auf anderem Wege erreichen. Offenbar muss bei diesen Reactionen die Anwesenheit des Jodwasserstoffs vermieden werden.

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.

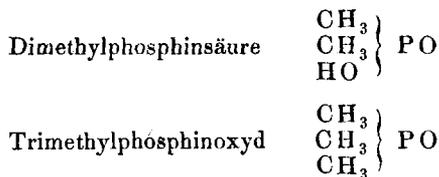
97. A. W. Hofmann: Weitere Beobachtungen über die Phosphinsäuren.

(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.

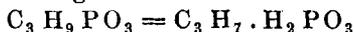


Bei der Darstellung der in dem vorhergehenden Aufsatze beschriebenen Phosphine der dritten, vierten und fünften Kohlenstoffreihe hat sich Gelegenheit geboten, das an den Methyl- und Aethylphosphinen Wahrgenommene durch weitere Beobachtungen zu bestätigen. Es konnte nicht in meiner Absicht liegen, die Oxydationsproducte der Propyl-, Butyl- und Amylphosphine eingehend zu studiren, es sind daher stets nur diejenigen Versuche gemacht worden, welche eben nöthig waren um die Zusammensetzung der von der Theorie angezeigten Körper zu fixiren.

Propylreihe.

Isopropylphosphinsäure. Die Säure wurde durch Behandlung der Salzsäure-Verbindung der Base mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Da sich doch immer etwas Phosphorsäure bildet, so wurde das Product der Oxydation mit Ammoniak übersättigt und die mit überschüssiger Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Bleiacetat gefällt. Die von dem Bleiphosphat abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung lieferte nach dem Abdampfen die Propylphosphinsäure als eine in Wasser und mehr noch in Alkohol lösliche paraffinartige Masse, welche zwischen 60° und 70° schmilzt.

Die Zusammensetzung



wurde durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt, welches beim Versetzen der mittelst Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat als amorpher weisser Niederschlag gefällt wird. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

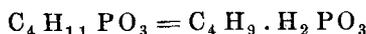
	Theorie.	Versuch.
Silber	63.90	63.55

Die *Dipropylphosphinsäure* wird bei der Oxydation des Dipropylphosphins als eine in Wasser unlösliche ölige Verbindung erhalten, deren Silbersalz eine theerartige Masse ist; es gelang nicht sie in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu gewinnen.

Butylreihe.

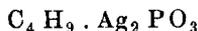
Die *Isobutylphosphinsäure*, auf dieselbe Weise wie die Propylverbindung erhalten, bildet eine paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche bei 100° schmilzt.

Ihre Formel



ist ebenfalls durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt worden. Letzteres wurde als weisser, amorpher Niederschlag, theils aus der durch Ammoniak neutralisirten Säure (I), theils aus dem Kaliumsalze gefällt (II), welches man durch Uebersättigen der Säure mittelst Kaliumcarbonat und Erschöpfung der zur Trockne verdampften Salzmasse mit absolutem Alkohol leicht in Lösung erhält.

Die Formel



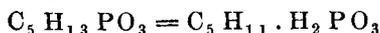
verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Silber	61.36	61.61	61.59

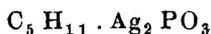
Die *Dibutylphosphinsäure* ist ein in Wasser unlösliches Oel, dessen Silbersalz nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Amylreihe.

Zur Darstellung der *Amylphosphinsäure* wurde das Amylphosphin in eine Mischung von gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und einer Säure von 1.2 langsam eingegossen; bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein entzündet sich das Phosphin. Die Reinigung der Säure erfolgt wie bei den entsprechenden Verbindungen der Propyl- und Butylreihe. Die Amylphosphinsäure ist in kaltem Wasser schwer-, in heissem leichter löslich; beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sie sich in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen aus, welche bei 160° schmelzen. In Alkohol löst sie sich leichter auf. Sie enthält



wie aus der Analyse ihres weissen, amorphen Silbersalzes hervorgeht. Letzteres hat die Formel



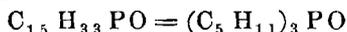
	Theorie.	Versuch.
Silber	59.01	59.38

Das Diamylphosphin verwandelt sich bei der Anwendung von Oxydationsmitteln in die ölige *Diamylphosphinsäure*, welche sich aber weder als solche noch in Form eines ihrer Salze in einer für analytische Zwecke fassbaren Form gewinnen liess.

Triamylphosphinoxyd. Wie bereits in einem der vorhergehenden Aufsätze bemerkt wurde, bilden sich bei der Darstellung des Triamylphosphins, wie sorgfältig immer man die Luft ausschliesse, kleine Mengen eines jenseits der Grenzen des Quecksilberthermometers siedenden Körpers, welcher, nachdem das Triamylphosphin übergegangen

gen ist, in dem Halse der Retorte krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist das Triamylphosphinoxyd, welches durch Pressen von dem Triamylphosphin, von dem es durchtränkt ist, ziemlich vollständig befreit werden kann. So gereinigt schmilzt die Verbindung bei 60—65°.

Das Triamylphosphinoxyd löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser krystallinisch gefällt. Leider hatte ich nicht genug von dem Körper zu meiner Verfügung, um denselben für die Analyse auf diese Weise zu reinigen, daher mag es denn auch kommen, dass die bei der Verbrennung gefundenen Werthe, obwohl sie über die Formel



kaum einen Zweifel lassen, mit einem Fehler behaftet sind. Obige Formel verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	69.23	68.26
Wasserstoff	12.69	12.25

Chloride der Methylphosphinsäuren.

Die Leichtigkeit, mit welcher man sich zumal die Methylphosphine verschafft, und die scharfmarkirten Charaktere der ihnen entsprechenden Phosphinsäuren sind Veranlassung gewesen, die letzteren etwas genauer zu studiren. Es schien vor Allem interessant die Hydroxylgruppen in diesen Säuren durch Chlor zu ersetzen, in einem Wort die Säurechloride darzustellen.

Methylphosphinsäurechlorid. Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Lebhaftigkeit auf Monomethylphosphinsäure ein. Man mischt langsam und in kleinen Portionen 1. Mol. Methylphosphinsäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid, wobei man sich mit Vortheil der bekannten Schlauchvorrichtung bedient. Die Reactionsproducte sind Salzsäure und eine Flüssigkeit, welche leicht übergetrieben werden kann. Schon bei der ersten Rectification spaltet sich diese Flüssigkeit in Phosphoroxychlorid und eine blendend-weiße krystallinische Verbindung, welche bei 32° schmilzt und bei 163° siedet.

Die Analyse führte zu der von der Theorie angedeuteten Zusammensetzung



	Theorie.	Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
Chlor	53.38	52.81	52.84	53.27	53.07

Die Bestimmungen wurden in der Art ausgeführt, dass man das Chlorid mit Ammoniak übersättigte und in der mit Essigsäure ver-

setzten Flüssigkeit das Chlor titrirte. Das gebildete phosphinsäure Silber bleibt in der Essigsäure gelöst.

Das Säurechlorid bildet sich also, genau wie man erwarten durfte, nach der Gleichung



Durch Wasser wird das Chlorid mit explosiver Heftigkeit, unter Entwicklung von Salzsäure und Rückbildung von Methylphosphinsäure zerlegt. Eine ganz ähnliche Umbildung erfolgt mit Alkohol unter Entbindung von Methylchlorid; auf Zusatz von Wasser zu der Mischung scheidet sich keine Spur einer unlöslichen Verbindung aus; die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Methylphosphinsäure. Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls mit grosser Heftigkeit auf das Chlorid ein, neben den salzsauren Salzen, bilden sich Amid und Anilid, allein von Eigenschaften, welche zu eingehender Untersuchung nicht eben einladen.

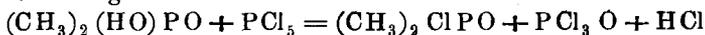
Dimethylphosphinsäurechlorid wird, ähnlich wie die eben beschriebene Verbindung, durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Dimethylphosphinsäure gewonnen, indem man natürlich auf 1 Mol. Säure in diesem Falle nur 1 Mol. Pentachlorid anwendet. Auch hier erfolgt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Salzsäureentwicklung und die Scheidung des flüssigen Destillationsproductes durch Destillation in Phosphoroxychlorid und starres Dimethylphosphinsäurechlorid gelingt selbst noch leichter. Das schönkrystallisirte Chlorid schmilzt bei 66° und siedet constant bei 204° . Die Zusammensetzung



wurde ähnlich wie die der monomethylirten Verbindung durch Titrirung ermittelt.

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Chlor	31.55	31.11	31.29	31.30

Die Bildung des Dimethylphosphinsäurechlorids erfolgt mithin nach der Gleichung



Das Chlorid zerlegt sich mit Wasser, aber viel weniger heftig als das Monomethylsäurechlorid; die zurückgebildete Säure, welche vom Wasser nicht ganz leicht benetzt wird, löst sich nur langsam auf. Alkohol bewirkt dieselbe Zersetzung unter Entwicklung von Methylchlorid. Mit Ammoniak entsteht das Amid, mit Anilin das Anilid der Dimethylphosphinsäure; letzteres ist in Aether löslich und auf diese Weise von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Anilin zu trennen. Beim Verdampfen des Aethers bleibt es als ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück.

Wenn man sich längere Zeit mit den Oxydationsproducten der Phosphine beschäftigt, so gelangt man unabweislich zu dem Schlusse, dass die Phosphinsäuren nur die Endglieder der Umwandlung der Phosphine sind, denen die Bildung anderer sauerstoffärmerer Körper vorangeht. Man wird auf diese Weise zur Annahme der Existenz von phosphinigen Säuren geführt, welche zu den Phosphinsäuren in derselben Beziehung stehen, wie die phosphorige zu der Phosphorsäure.

Bereits sind zahlreiche Versuche zur Isolirung der phosphinigen Säuren angestellt worden; ich unterlasse es sie schon heute eingehender zu besprechen; nur sei hier noch bemerkt, dass sich im Verlaufe dieser Untersuchung einige willkommene Fingerzeige hinsichtlich der Constitution der phosphorigen Säure ergeben haben, deren Andeutungen weiter verfolgt werden müssen, ehe man ein deutliches Bild der hier in Sicht tretenden Erscheinungen gewinnen kann.

Schliesslich sei es mir gestattet der werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir Herr Dr. E. Mylius, wie bei so vielen anderen Gelegenheiten, so auch im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Phosphorkörper mit einer Sachkenntniss, einer Ausdauer und Hingebung geleistet hat, welche mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

98. A. W. Hofmann: Ueber das Propylendiamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXIII.)

Wie ich bereits in einer früheren Sitzung der Gesellschaft erwähnt habe¹⁾, bin ich durch die Darstellung grösserer Mengen von Aethylen-diamin aus den Rückständen der Chloralfabrikation veranlasst worden, das Studium der Aethylenbasen im Allgemeinen wieder aufzunehmen, um diese Untersuchung zu einem Abschluss zu bringen. Im Durchblättern älterer Arbeits-Journale fand ich bei dieser Gelegenheit einige Aufzeichnungen über unvollendet gebliebene Versuche, die Homologen des Aethylen in anderen höheren Reihen und zumal das Propylendiamin darzustellen. Der Güte meines Freundes, des Herrn Dr. Oppenheim, der mir eine sehr erhebliche Menge reinen, bei seinen Versuchen über die Propylenreihe als Nebenproduct gewonnenen, aus Glycerin stammenden Propylenbromids zur Fortsetzung dieser Versuche hat überlassen wollen, verdanke ich's, dass ich heute über das Propylendiamin etwas Näheres mittheilen kann.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Propylenbromid. Nachdem einige Vorversuche in zugeschmolzenen Röhren gelehrt hatten, dass sich

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IV, 666 und V, 240.