

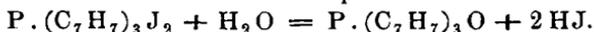
## 408. F. Fleissner: Ueber das Oxyd des Tribenzylphosphins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

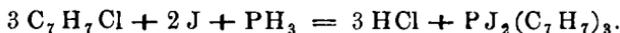
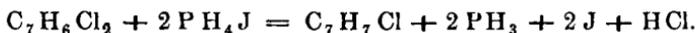
(Eingegangen am 12. August.)

Unsere Kenntnisse der Phosphorbasen verdanken wir wesentlich den klassischen Untersuchungen A. W. Hofmann's. Dieselben sind in den letzten Jahren erweitert worden. Durch Behandlung der Alkyljodide mit Jodphosphonium und Zinkoxyd gelang die Darstellung primärer und secundärer Phosphine, unter anderen auch des Benzyl- und Dibenzylphosphins. Meinen Versuchen gemäss gelingt die Darstellung des Tribenzylphosphinoxids durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Benzalchlorid.

Erhitzt man Benzalchlorid mit Jodphosphonium bis zum Siedepunkt des ersteren, so findet eine derartige, heftige Reaktion statt, dass dieselbe mit grösseren Mengen undurchführbar erscheint und weder durch Zusatz von Zinkoxyd, noch durch Verdünnung des Chlorids mit Benzol gemässigt werden kann. In einem passenden Apparate, der mit aufsteigendem Kühler verbunden war, konnte das fein gepulverte Jodphosphonium, welches sich in einem mittelst Kautschuk verbundenen Kölbchen befand, in sehr kleinen Portionen in das auf 130° C. erhitze Chlorid eingetragen werden, nachdem vorher der Apparat mit trockner Kohlensäure gefüllt war. Es wurden immer gleiche Gewichtsmengen der Jod- wie der Chlorverbindungen angewendet und konnten auf diese Weise 200 g derselben mittelst einer Operation, die zwölf Stunden währte, aufgearbeitet werden. Bei dieser Reaktion findet beträchtliche Entwicklung von Jod-, Chlor- und Phosphorwasserstoff statt, welche Gasentwicklung das rasche Arbeiten hindert, wenn man nicht Explosionen ausgesetzt sein will, die unter Umständen den Apparat gefährden können. Das Produkt der Einwirkung ist ein gelbrother, harzartiger, halbfester Körper, dessen syrupähnliche Beschaffenheit jede weitere Reinigung sehr erschwert und auf dessen Untersuchung viel Mühe und Zeit leider resultatlos verwendet wurden. Sehr wahrscheinlich liegt hier eine Doppelverbindung des Tribenzylphosphins mit einem Jodphosphor oder Tribenzylphosphiniodid,  $P \cdot (C_7H_7)_3J_2$ , vor, welches sich durch Einwirkung des Wassers oder Alkohols spaltet:



Die Einwirkung des Phosphoniumjodids geht also zunächst folgendermassen vor:



Die Zersetzung des rothen Körpers geschah nun durch längeres Kochen mit Alkohol oder durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen

Rohre auf höhere Temperaturen. Man erhält in jedem Falle weisse, oft durchsichtige Nadeln, welche bedeutenden Glanz und unter Umständen auch grössere Dimensionen zeigen. Dieselben schmolzen, nachdem sie wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt worden waren, im Zustand vollkommener Reinheit genau bei  $213^{\circ}$  C. Wenn der Schmelzpunkt nur  $211^{\circ}$  oder  $212^{\circ}$  C. erreicht, so ist die Substanz, wie zahlreiche Analysen zeigten, noch wesentlich verunreinigt. Diese Nadeln sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, können aber nicht ohne theilweise Zersetzung über  $213^{\circ}$  C. sublimirt werden. Verschieden bereitete Präparate zeigten nun folgende Zusammensetzung:

I. 0.1496 g mit Kaliumdichromat gemengt gaben, im Luftstrom verbrannt, 0.4358 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.

0.4474 g wurden mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei  $250^{\circ}$  C. oxydirt, dann wurde mit Soda neutralisirt und im Silbertigel geschmolzen, in der Schmelze wurde die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt; man erhielt so 0.1546 g  $P_2O_7Mg_2$ .

II. 0.1802 g mit Kaliumdichromat gemengt gaben, im Luftstrom verbrannt, 0.5194 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.

0.3202 g gaben, genau wie in I. behandelt, 0.113 g  $Mg_2P_2O_7$ .

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_7)_3OP$
	I.	II.	
C	78.61	78.61 pCt.	78.75 pCt.
H	6.72	6.62 -	6.56 -
P	9.65	9.82 -	9.68 -

Gegen Reduktionsmittel wie gegen Wasserstoff im statu nascendi und rauchende Jodwasserstoffsäure selbst bei hohen Temperaturen (über  $200^{\circ}$  C.) ist die Substanz sehr beständig. Auch durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wird sie nicht verändert. Mit Säuren geht der Körper keinerlei Verbindung ein, deren Zustandekommen wohl an der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser scheitert; dagegen ist er in alkoholischer Salzsäure leicht löslich. Fügt man nun die alkoholische Lösung eines andern Chlorids ein, so erfolgt oft die Fällung einer krystallinischen Doppelverbindung. Dieselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, wird aber durch Wasser in ihre Componenten zerlegt. Nach dieser Methode wurden Doppelverbindungen mit Platinchlorid, Palladiumchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Kobaltchlorür dargestellt. Auch mit Goldchlorid wurde eine schöne, krystallinische Verbindung erhalten, aber nicht weiter untersucht.

Platindoppelsalz. Gelbe Nadeln, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1294 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.2768 g Kohlensäure und 0.057 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für Pt . Cl <sub>4</sub> [(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO] <sub>3</sub>
C	58.54 pCt.	58.20 pCt.
H	5.21 -	4.98 - .

**Palladiumdoppelsalz.** Durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Oxyds mit Palladiumchlorür erhalten. Braunrothe, krystallinische Masse.

0.2028 g gaben 0.4962 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für Pd . Cl <sub>2</sub> [(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO] <sub>3</sub>
C	66.75 pCt.	66.65 pCt.
H	4.81 -	5.50 - .

**Eisendoppelsalz.** Schwefelgelbe Prismen, die beträchtliche Grösse erreichen. 0.1336 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.2896 g Kohlensäure und 0.0636 g Wasser.

0.337 g gaben nach der Zersetzung mit Wasser 0.0412 g Eisenoxyd; 0.3492 g gaben 0.2386 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> [(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO] <sub>3</sub>
C	59.04 pCt.	58.84 pCt.
H	5.28 -	4.90 -
Fe	8.55 -	8.72 -
Cl	16.62 -	16.61 - .

**Quecksilberdoppelsalz.** Schöne, farblose Prismen oder plattgedrückte Pyramiden.

0.1702 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.3838 g Kohlensäure und 0.073 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für Hg . Cl <sub>2</sub> [(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO] <sub>3</sub>
C	61.25 pCt.	61.42 pCt.
H	5.30 -	5.118 - .

**Kobaltdoppelsalz.** Blaue Nadeln.

0.108 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.2744 g Kohlensäure und 0.0624 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für Co Cl <sub>2</sub> [(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO] <sub>3</sub>
C	69.43 pCt.	69.35 pCt.
H	6.40 -	5.89 - .

Wien, Juli 1880.

#### 409. J. Louis Eisenberg: Ueber eine Trennung des Trimethylamins von seinen Begleitern im käuflichen Trimethylaminchlorhydrat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Professor E. Lippmann in Wien.]  
(Eingegangen am 12. August.)

Die Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären gründet sich nach A. W. Hofmann auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxaläther. Oft erscheint die Darstellung dieses Aethers oder die Trennung selbst zu zeitraubend und umständlich und deswegen eine andere Scheidungs-methode wünschenswerth. Bunsen hat be-