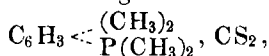


dass mit Aether verdünnt werden muss. Die Verbindung bildet hellrothe Blättchen von Perlmutterglanz und hat die Zusammensetzung $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} CH_3 \\ P(CH_3)_2 \end{matrix}, CS_2$ (gef.: 52.89 pCt. Kohlenstoff und 5.92 pCt. Wasserstoff, ber.: 52.63 pCt. Kohlenstoff und 5.70 pCt. Wasserstoff). Sie schmilzt bei 110^0 im offenen, bei 116^0 im geschlossenen Röhrrchen und verhält sich der vorhergehenden Verbindung ganz analog. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} CH_3 \\ P(CH_3)_2 \end{matrix} HC, CS_2)_2 PtCl_4$, ist an der Luft beständiger als die Phenylverbindung (ber.: 22.66 pCt., gef.: 22.34 pCt. Platin). Jodmethyl verdrängt den Schwefelkohlenstoff leicht unter heftiger Reaktion.

Schwefelkohlenstoff und Dimethylxylylphosphin. Hier ist die Verbindungsfähigkeit der Base mit Schwefelkohlenstoff schon sehr geschwächt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung



bildet hellrothe Blättchen und schmilzt im offenen Röhrrchen bei 115^0 im geschlossenen bei 121^0 .

Schwefelkohlenstoff und Diäthylphenylphosphin. Diese Substanzen reagiren nur sehr träge auf einander, zuerst unter Bildung einer rothen Flüssigkeit, aus der sich nach längerer Zeit wenig eines rothen krystallinischen Produktes ausscheidet, das wahrscheinlich die Schwefelkohlenstoffverbindung darstellt, aber nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte. Die übrigen aromatischen Aethylphosphine färben sich nur noch mit Schwefelkohlenstoff roth, ohne dass ein fester Körper sich ausscheidet.

410. A. Michaelis und L. Czimatis: Ueber Trimethylphosphorbenzbetaïn.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 18. August.)

Wie früher gezeigt worden ist, lässt sich die *p*-Tolylphosphinsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung leicht in die Benzophosphinsäure überführen. In derselben Weise gelingt es, das *p*-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} CH_3 \\ P(CH_3)_3 \end{matrix} Cl$ in ein salzsaures Trimethylphosphorbenzbetaïn $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} CO \cdot OH \\ P(CH_3)_3 \end{matrix} Cl$ über-

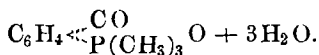
Phosphoniumchlorid konnte leicht durch Kochen des entsprechenden (in der vorhergehenden) Jodids erhalten werden und bildet einen mischen, sehr hygroskopischen Körper. Die Oxydation wie dies bei der Benzophosphinsäure beschrieben, in sehr verdünnter Lösung mit übermangansaurem Kalium bei einer Temperatur von etwa 55° ausgeführt. Das farblose Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt, eingedampft und dann der Rückstand wiederholt mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt das salzsaure Betaïn, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ P(CH_3)_3 \end{array} \right\rangle Cl$:

	Berechnet	Gefunden
C	51.67	51.62 pCt.
H	6.02	6.31 »
Cl	15.23	15.18 »

Es bildet kurze dicke, farblose, glänzende Prismen und ist in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. In Aether ist es unlöslich. Es schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Verbreitung des Geruchs von Phosphin. Setzt man zu der concentrirten, wässrigen Lösung Platinchlorid, so entsteht ein krystallinischer, hellgelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ P(CH_3)_3 \end{array} \right\rangle Cl)_2 PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.63	24.49 pCt.

Derselbe ist in viel Wasser löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Durch Neutralisation einer wässrigen Lösung des salzsauren Trimethylphosphorbenzbetaïns mit einem Alkali wird das freie Betaïn leicht erhalten und kann von dem Chloralkalimetall durch heissen Alkohol, in dem es löslich, getrennt werden. Es krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Rhomboëdern, die an der Luft sehr leicht verwittern. Ihre Zusammensetzung ist

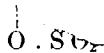


Die Analyse der wasserfreien Base ergab:

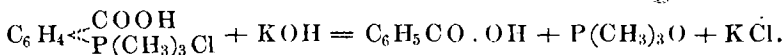
	Gefunden	Berechnet
C	61.27	61.22 pCt.
H	7.07	6.63 »

Die Verbindung bildet mit Basen keine, mit Säuren sehr leicht, meistens gut krystallisirbare Salze. Das essigsäure Salz bildet farblose, feine, perlmutterglänzende Nadelchen, das salpetersäure Salz

bildet ebenfalls Nadeln. Durch Uebersättigen
säure erhält man leicht das saure Salz C_6H_4

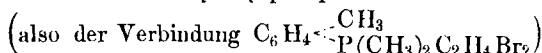


auch in Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab 10.96 pCt. Schwefel, während obige Formel 10.88 pCt. verlangt. — Erhitzt man das salzsaure Trimethylphosphorbenzatein mit überschüssiger Kalilauge, so werden der Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure übersättigt, beim Schütteln mit Aether reichliche Mengen von Benzoëssäure entzogen, während in der wässrigen Lösung Trimethylphosphinoxid $P(CH_3)_3O$ enthalten ist. Das Betaïn zerfällt also nach der Gleichung:



Eine entsprechende Zersetzung hat Letts¹⁾ bei dem salzsauren Triäthylphosphorbetaïn $(C_2H_5)_3P \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ Cl \end{array} \right.$ nachgewiesen.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Additionsproductes von Aethylenbromid und Dimethyltolylphosphin



mit übermangansaurem Kalium, so tritt anfangs sehr schnell Entfärbung ein, indem das Aethylen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird und sich Bromkalium und Dimethyltolylphosphinoxid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ P(CH_3)_2 O \end{array} \right.$ bilden. Alsdann verläuft die Oxydation langsamer und es entsteht die Verbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ P(CH_3)_2 O \end{array} \right.$, welche zugleich Säure und Phosphinoxid ist. Zur Isolirung derselben verfährt man wie zur Darstellung des salzsauren Betaïns. Das farblose Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Dieser löst die Verbindung und hinterlässt sie beim Verdampfen in farblosen, schwach sauer schmeckenden Prismen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.54 pCt.
H	5.55	5.78 »

Die Verbindung schmilzt bei 243°, sublimirt fast unzersetzt und ist auch beim Erhitzen mit Kalilauge sehr beständig.

Aachen, August 1882.

¹⁾ Trans. Roy. Soc., Edinb., XXX, 1, 319.