

Eine gewisse Menge des Ausgangsmaterials endlich wird auch nach mehrstündiger Einwirkung unverändert wiedergefunden, während Verharzung kaum eintritt.

Barythydrat scheint die Verseifung nicht zu bewirken, alkoholisches Kali zerstört den Körper völlig, wie auch Hantzsch angiebt.

Die Einwirkung starker Kalilauge verläuft also ganz ähnlich wie die von Hantzsch beschriebene Erhitzung mit concentrirter Salzsäure. Auch durch Salzsäure entsteht, allerdings in äusserst geringen Mengen, Dihydrocollidin. Die von Hantzsch beschriebenen Eigenschaften weichen allerdings von den oben genannten etwas ab; da er indessen wie ersagt, kein reines Product, sondern ein Gemenge mit polymerisirten Körpern vor sich gehabt hat, darf die Differenz von etwa 10° im Siedepunkt, sowie die von ihm angegebene mangelnde Krystallisationsfähigkeit des salzsauren Salzes nicht überraschen.

Auffallender ist der Unterschied des von Hantzsch mit Salzsäure erhaltenen Monocarbonsäureesters von dem durch Verseifung mit Kalilauge entstandenen. Während dieser ein krystallinischer Körper von kaum basischen Eigenschaften ist, erhielt Hantzsch ein basisches Oel.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Knoevenagel für die stete gütige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Physiologisches Institut der Universität Heidelberg.

175. A. Michaelis: Ueber einige *N*-Phosphine und *N*-Phosphoniumverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. April.)

In Gemeinschaft mit K. Luxembourg habe ich früher gezeigt¹⁾, dass durch Einwirkung von Piperidin auf Phosphortrichlorid eine wohl charakterisirte Verbindung, $(C_5H_{10}N)_3P$, entsteht, die als ein *N*-Phosphin bezeichnet wurde, weil sich dieselbe durchaus wie ein wahres Phosphin, bei welchem der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist, verhielt, sich z. B. ebenso leicht wie dieses mit Jodalkylen zu sehr beständigen Phosphoniumverbindungen vereinigte. Ich habe in Verbindung mit einigen meiner Schüler inzwischen diese Körperklasse näher untersucht und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate

¹⁾ Diese Berichte 28, 2205 (1895).

mit. Es haben sich besonders die Piperidinderivate der aromatischen Chlorphosphine als sehr beständig und reactionsfähig ergeben. Auch vermittels des dem Piperidin entsprechenden Tetrahydrochinolins lassen sich *N*-Phosphine erhalten, doch sind dieselben weniger reactionsfähig, bilden z. B. schwieriger Phosphoniumverbindungen und meistens nur mit Jodmethyl. *N*-Phosphine der aliphatischen Amine haben sich bis jetzt nicht erhalten lassen, da hier die Einwirkung über die sich leicht bildenden *N*-Chlorphosphine, z. B. $(C_2H_5)_2N.PCl_2$, hinaus schwer erfolgt.

Tetrahydrochinolin-*N*-phosphin¹⁾, $(C_9H_{10}N)_3P$,
untersucht von J. Grossheim.

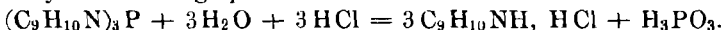
Phosphortrichlorid wirkt auf Tetrahydrochinolin ziemlich energisch und unter Erwärmung ein, doch ist es kaum nöthig die Reaction durch Zusatz von Aether zu mässigen. Das sich bildende *N*-Phosphin ist in Aether fast unlöslich. Man verfährt daher zur Darstellung am besten in folgender Weise:

Zu 20 g Tetrahydrochinolin, die entweder unverdünnt oder mit wenig Aether versetzt sind, lässt man 4 g reines Phosphortrichlorid langsam hinzutropfen, bringt nach dem Erkalten die feste, gelblich-weiss gefärbte Masse mit Wasser und Aether in einen Scheidetrichter und schüttelt so lange, bis sich alles Ungelöste als weisser Schaum auf der Trennungsstelle zwischen Wasser und Aether abgesetzt hat. Alsdann wird filtrirt und der Rückstand mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist. Das gebildete salzsaure Tetrahydrochinolin geht in Lösung, während das *N*-Phosphin zurückbleibt. Dasselbe wird auf Thonplatten getrocknet und aus Benzol umkrySTALLISIRT.

Ber. C 75.87, H 7.03, N 9.83, P 7.26.

Gef. » 75.72, » 7.20, » 9.96, » 7.17.

Das *p*-Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphin, $(C_9H_{10}N)_3P$, bildet weisse rhombische Tafeln, schmilzt bei 202–204° und ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, nicht löslich in Aether und Wasser. Von heissem Alkohol wird es nicht unverändert gelöst. Gegen Wasser und an der Luft ist es beständig. Von Säuren, in denen es sich schlecht löst, wird es unter Aufnahme von Wasser in phosphorige Säure und Tetrahydrochinolin gespalten:



Auch wenn man in die Lösung des Phosphins in trockenem Benzol Salzsäure leitet, scheidet sich salzsaures Tetrahydrochinolin aus.

Das *N*-Phosphin wird durch die Halogene unter Bildung von halogenwasserstoffsäurem Tetrahydrochinolin zersetzt, verbindet sich

¹⁾ Der Kürze wegen ist hier das Zahlwort für die Anzahl der Tetrahydrochinolinreste weggelassen.

schwer mit Sauerstoff, ziemlich leicht mit Schwefel. Mit Jodmethyl vereinigt es sich beim Erwärmen zu einer sehr beständigen Phosphoniumverbindung, mit Jodäthyl nicht mehr. Gegen Schwefelkohlenstoff ist es indifferent.

Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinoxyd, $(C_9H_{10}N)_3PO$. Das Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphin lässt sich, wie schon gesagt, direct nicht leicht oxydiren; wenigstens wurde dasselbe durch Kochen seiner Benzollösung mit gelbem Quecksilberoxyd nicht verändert. Dagegen erhält man das Oxyd leicht durch Einwirkung von einem Molekül Phosphoroxychlorid auf sechs Moleküle Tetrahydrochinolin. Man giesst die Flüssigkeiten direct zusammen, wobei nur geringe Erwärmung eintritt. Allmählich erstarrt das Gemisch zu einer etwas dunkel gefärbten Masse, die mit schwach angesäuertem Wasser behandelt und dann mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Verdunsten desselben krystallisirt das Oxyd, zunächst noch gelbroth gefärbt aus, und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Ber. C 73.13, H 6.77, N 9.48, — P 7.00.

Gef. » 72.94, » 6.75, » 9.30, 9.29, » 7.17.

Das Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinoxyd bildet rhombische Prismen, die bei 90—91° schmelzen und ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. An der Luft und gegen Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren ist es durchaus beständig.

Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinsulfid, $(C_9H_{10}N)_3PS$. Während das Piperidin-*N*-Phosphin sich schon beim Kochen seiner Benzollösung mit Schwefel verbindet, ist das Tetrahydrochinolinderivat unter diesen Umständen indifferent. Auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit dem *N*-Phosphin ist es nicht leicht, das reine Sulfid zu erhalten. Als beide Substanzen unter Anwendung von überschüssigem Schwefel im Oelbad auf 170° erhitzt wurden (Aussentemperatur 200°), trat Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und die dunkelrothe Masse roch nach dem Erkalten deutlich nach Chinolin. Durch Behandeln mit Lösungsmitteln war daraus ein krystallinisches Product nicht zu erhalten. Bessere Resultate ergaben sich beim Erhitzen berechneter Mengen der Componenten in gleicher Weise. Die dann gebildete rothe, auch etwas nach Chinolin riechende Masse lieferte beim Verdunsten des alkoholischen oder benzolischen Auszuges kleine, rothe, glitzernde Krystalle, die beim Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle farblos wurden. Dieselben ergaben sich als das reine Sulfid:

Ber. S 6.79. Gef. S 6.65.

Das Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinsulfid bildet weisse Krystalle, deren mikroskopische Untersuchung zeigte, dass sie dem regulären System angehören. Meistens bildeten dieselben Würfel, deren Ecken durch Octaëder abgestumpft waren. Die Verbindung schmilzt bei

192° und ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der berechneten.

Durch Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Phosphorsulfochlorid erhält man ebenfalls zunächst eine rothe Masse. Am besten wendet man berechnete Mengen an (1 Mol. Sulfochlorid auf 6 Mol. Tetrahydrochinolin, oder 4.24 g PSCl_3 auf 20 g $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$) und erhitzt im Oelbad längere Zeit, aber nicht über 100°. Die Masse wird dann zur Entfernung des salzsauren Tetrahydrochinolins mit heissem Wasser behandelt, der Rückstand mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt und die rothgefärbte Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats bilden sich weisse, glänzende Krystalle, welche die Zusammensetzung des Sulfides besitzen.

Ber. S 6.97. Gef. S 6.82.

Der Schmelzpunkt des Sulfides lag ebenso wie der des, wie oben angegeben, erhaltenen bei 192°, nur die Krystallform war eine andere. Die mikroskopische Untersuchung der Krystalle ergab nämlich, dass sie Dichroismus zeigten, also nicht dem regulären System angehören konnten. Die Krystalle bildeten vielmehr rhombische Tafeln, die an einigen Exemplaren ein dem Würfel ähnliches Aussehen hatten.

Tetrahydrochinolinmethylphosphoniumjodid, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}, \text{CH}_3\text{J}$. Das Tetrahydrochinolin-*N*-phosphin vereinigt sich, wie schon angeführt, nicht mehr so leicht wie die entsprechende Piperidinverbindung mit den Jodalkylen. In Jodmethyl löst es sich ohne Selbsterwärmung auf; beim Verdunsten der im Wasserbade etwas erwärmten Lösung hinterblieb eine klebrige Masse, die mit Aether gewaschen und in viel heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich die Verbindung krystallinisch aus und wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Ber. S 22.32. Gef. S 22.63.

Das Phosphoniumjodid bildet kleine rhombische Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer und in Aether unlöslich sind. Es schmilzt bei 188°. Kocht man die wässrige Lösung des Jodids mit überschüssigem Silberoxyd, so erhält man ein alkalisch reagirendes Filtrat, welches das entsprechende Hydroxyd, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}, \text{CH}_3.\text{OH}$, enthält. Uebersättigt man die Lösung mit Salzsäure und verdampft, so krystallisirt das Chlorid, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}, \text{CH}_3\text{Cl}$, in weissen Nadeln.

Ber. Cl 7.43. Gef. Cl 7.60.

Dasselbe ist in Alkohol, sowie in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 148—150°. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so entsteht sofort ein voluminöser gelber Niederschlag des Platindoppelsalzes, $[(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}.\text{CH}_3]_2\text{PtCl}_6$, das durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Salz-

säure in kleinen, glänzenden, rothgelben Krystallen erhalten wird, die bei 230° unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Ber. Pt 15.02. Gef. Pt 15.08.

In Jodäthyl löst sich das *N*-Phosphin ebenso leicht wie in Jodmethyl; es gelang jedoch nicht, eine reine, krystallisirte Phosphoniumverbindung zu erhalten.

Phenyldipiperidin-*N*-phosphin, $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{10})_2$,
untersucht von G. Schlüter.

Da Vorversuche ergaben, dass Phosphenylchlorid auf Piperidin in unverdünnter Form zu heftig einwirkt, so wurden 10 g Piperidin (4 Mol.) in 50 ccm wasserfreiem Aether gelöst und nach und nach eine ätherische Lösung von 5.3 g (1 Mol.) Phosphenylchlorid hinzugefügt, wobei sich unter Erwärmung eine reichliche Menge von salzsaurem Piperidin ausschied. Zur Beendigung der Reaction wurde alsdann noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, das salzsaure Salz mit Aether gut ausgewaschen und das Filtrat verdunstet. Das Phosphin schied sich dann sofort krystallinisch aus und wurde durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Ber. C 69.56, H 9.05, N 10.11, P 11.23.

Gef. » 69.63, » 9.41, » 10.18, » 11.27.

Das Phenyldipiperidin-*N*-phosphin, $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{10})_2$, oder das Phosphenyldipiperidid bildet weisse Krystallblätter, die bei 78° schmelzen und einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch besitzen. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser, von dem es auch bei längerem Kochen nicht verändert wird. Die Verbindung ist also beständiger, als das Tripiperidin-*N*-phosphin. Von verdünnten Säuren, in denen das Phenyldipiperidin-*N*-phosphin leicht löslich ist, wird es jedoch zersetzt, ebenso scheidet sich aus der Lösung des Phosphins in Benzol beim Einleiten von trockner Salzsäure salzsaures Piperidin aus.

Leitet man in eine Lösung des Phenyldipiperidin-*N*-phosphins in wasserfreiem Petroläther trocknes Chlorgas, so scheidet sich ein anfangs flockiger, später pulverig werdender Niederschlag aus, der an der Luft zerfliesst und durch Behandeln mit Wasser in das unten beschriebene Phenyldipiperidin-*N*-phosphinoxid übergeht. Es hatte sich also darnach das Phenyldipiperidin-*N*-phosphinchlorid,



gebildet, welches durch das Behandeln mit Wasser in das Oxyd, $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{10})_2 O$, übergegangen war. Die leichte Zerfliesslichkeit des Chlorides machte es unmöglich, dasselbe im analysenreinen Zustande zu erhalten.

Phenyldipiperidin-*N*-phosphinoxid, $C_6H_5 \cdot P(C_5H_{10}N)_2 O$. Das Phosphinoxid wird am besten durch Einwirkung von 1 Mol.

Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5 \cdot POCl_2$, auf 4 Mol. Piperidin in ätherischer Lösung erhalten. Beim Verdunsten des ätherischen Filtrats hinterbleibt eine dickflüssige Masse, die zur Entfernung überschüssigen Piperidins mit Wasser gewaschen und dann mit Aether aufgenommen wird. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Exsiccator das Oxyd im reinen Zustand.

Ber. N 9.59. Gef. N 9.74, 9.70.

Das Phenyl-dipiperidinphosphinoxyd bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei 68° schmilzt und sehr hygroskopisch ist. Es ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Von concentrirter Salzsäure wird es unter Zersetzung gelöst.

Das Phenyl-dipiperidin-*N*-phosphinsulfid, $C_6H_5 \cdot P(C_5H_{10}N)_2S$, wird am besten durch längeres Erhitzen von überschüssigem Phosphin mit Schwefel im Oelbad auf 130° erhalten. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Krystallmasse zur Entfernung des überschüssigen Phosphins mit verdünnter, warmer Salzsäure behandelt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und aus Aether umkrystallisirt.

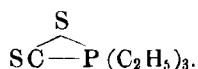
Ber. S 10.38. Gef. S 10.07, 10.21.

Das Sulfid bildet weisse Nadeln, die bei 92° schmelzen, und ist sehr beständig.

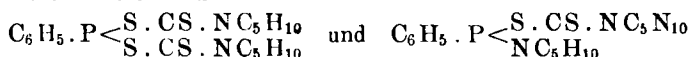
Verhalten des *N*-Phosphins gegen Schwefelkohlenstoff. Bringt man ein gewöhnliches oder *C*-Phosphin, z. B. $(C_2H_5)_3P$, mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so entsteht bekanntlich ein ziemlich beständiger, rother Körper, der aus gleichen Molekülen Schwefelkohlenstoff und Phosphin besteht. Löst man nun das beschriebene Phenyl-dipiperidin-*N*-Phosphin in Schwefelkohlenstoff, so tritt im ersten Moment ebenfalls eine intensive Rothfärbung ein; diese verschwindet unter lebhafter Erwärmung jedoch rasch wieder, und es scheidet sich ein gelber pulveriger Körper in ziemlicher Menge aus. Derselbe wird beim Waschen mit Aether fast weiss und hat die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{10})_2, 2CS_2$. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol und Aether geht diese Verbindung in gelbe Nadeln über, welche nur noch die Hälfte des Schwefelkohlenstoffs enthalten, also der Formel $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{10})_2, CS_2$ entsprechen.

Augenscheinlich bildet sich bei der Einwirkung des *N*-Phosphins auf den Schwefelkohlenstoff zuerst eine Verbindung, welche der der *C*-Phosphine mit Schwefelkohlenstoff entspricht. Nach kurzer Zeit jedoch macht sich die Affinität der Piperidinreste zu dem Schwefelkohlenstoff geltend, und es entsteht unter gleichzeitiger Aufnahme von einem zweiten Molekül CS_2 und Umlagerung der gelbweisse Körper.

Die Constitution der Verbindungen der *C*-Phosphine mit dem Schwefelkohlenstoff ist nicht sicher bekannt. V. Meyer und Jacobson¹⁾ geben ihnen die Formel:



Die *N*-Phosphine sind sicher anders constituirt; es scheinen uns für diese die Formeln:



wahrscheinlich.

Der erste Körper, wie oben angegeben erhalten, bildet ein gelbweisses Pulver, das leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser ist und bei 144° schmilzt. Die aufangs geruchlose Verbindung ballt sich nach einiger Zeit zusammen und zeigt dann den Geruch nach Schwefelkohlenstoff.

Ber. C 50.46, H 5.84, N 6.54, S 29.72.

Gef. » 51.75, » 6.40, » 6.82, » 28.98.

Durch Umkrystallisiren dieses Körpers aus Benzol unter Zusatz von Aether, wurden Nadeln erhalten, deren Schwefelgehalt nur 22.6 pCt. betrug; dieser Schwefelgehalt sank aber bei weiterem Umkrystallisiren noch mehr, bis er endlich bei etwa 18 pCt. constant blieb. Die so erhaltene Verbindung entsprach, wie schon angegeben, der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P} (\text{NC}_5\text{H}_{10})_2, \text{CS}_2$.

Ber. S 18.18. Gef. S 18.11, 17.95.

Der Körper bildet gelbe Nadeln, die bei 137° schmelzen und leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Alkohol sind.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumjodid,



Uebergiesst man das *N*-Phosphin mit Jodmethyl, so löst es sich zuerst klar auf, dann bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein fester, etwas zäher Körper. Derselbe wurde mit Aether verrieben, wodurch er ganz fest und pulverig wurde, und in viel heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte dann das Phosphoniumjodid in reinem Zustande aus.

Ber. J 30.38, P 7.41.

Gef. » 30.18, » 7.85, 7.46.

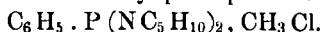
Das Jodid bildet schöne, tafelförmige, sehr beständige Krystalle, die bei 167° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser schwer und in Aether unlöslich sind. Man erhält die Verbindung auch leicht,

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie 1, 263.

indem man die ätherische Lösung des *N*-Phosphins mit Jodmethyl versetzt.

Kocht man die wässrige Lösung des Phosphoniumjodids mit Silberoxyd, so erhält man ein alkalisch reagirendes Filtrat, das beim Verdunsten das Hydroxyd als dicken Syrup hinterlässt. Ein Theil desselben wurde mit Salzsäure und ein anderer mit Bromwasserstoffsäure versetzt.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumchlorid,



Kurze weisse Nadeln, die bei 130° schmelzen, und in Wasser leicht löslich sind.

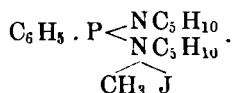
Ber. Cl 10.87. Gef. Cl 10.73.

Das Platindoppelsalz, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{CH}_3]_2 \text{PtCl}_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelbrothen Täfelchen, die bei 178° schmelzen.

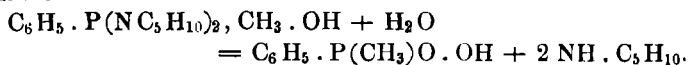
Ber. Pt 19.61. Gef. Pt 19.42.

Das Bromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2, \text{CH}_3 \text{Br}$, krystallisirt in feinen weissen Nadeln.

Vermittelst des Hydroxydes gelang es auch festzustellen, dass in den beschriebenen Verbindungen in der That der Methylrest an den Phosphor und nicht etwa, was ja auch möglich gewesen wäre, an den Stickstoff gebunden ist:



Es wurde nämlich durch Erhitzen des Hydroxydes unter Abspaltung von Piperidin eine Methylphenylphosphinsäure, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO} \cdot \text{OH}$, erhalten, in der also das Methyl an den Phosphor gebunden ist:



Diese Säure ist schon früher beschrieben worden¹⁾.

Phenyldipiperidinäthylphosphoniumjodid,



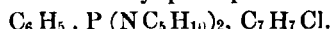
Jodäthyl verbindet sich mit dem Phenyldipiperidin-*N*-phosphin erst beim gelinden Erwärmen; man versetzt alsdann mit Aether und krystallisirt das erhaltene weisse Krystallpulver aus heissem Wasser um.

Ber. J 29.39. Gef. J 29.50.

Das Phosphoniumjodid bildet feine weisse Nadeln, die bei 174° schmelzen, und in Wasser viel leichter löslich sind, als die der Jodmethylverbindung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 220.

Phenyldipiperidinbenzylphosphoniumchlorid,



Erhitzt man Phosphenyldipiperidid (2 g) mit überschüssigem Benzylchlorid (4 g) eine Zeit lang im Reagenzglas und versetzt nach dem Erkalten mit Aether, so scheidet sich zunächst eine zähe Masse aus, die aber durch Reiben mit einem Glasstab und wiederholtes Behandeln mit trockenem Aether pulverig wird. Da das so erhaltene Chlorid in Wasser zerfliesslich, leicht löslich und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten ist, so wurde dasselbe in Form des Platindoppelsalzes analysirt. Dieses fällt als hellgelber Niederschlag und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Ber. Pt 19.61. Gef. Pt 19.42.

Das Salz bildet gelbrothe Täfelchen, die bei 204° schmelzen.

Phenylditetrahydrochinolin-*N*-Phosphin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_9\text{H}_{10})_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man 16 g Tetrahydrochinolin unverdünnt allmählich mit 5.2 g Phosphenylchlorid, wobei erhebliche Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse gepulvert und dann mit einer grösseren Menge Aether am Rückflusskühler ausgekocht. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich das *N*-Phosphin in weissen Krystallen aus.

Ber. N 7.52. Gef. N 7.48, 7.76.

Das *N*-Phosphin krystallisirt würfelförmlich, schmilzt bei 150° und löst sich leicht in Benzol, schwer in Aether und Alkohol. Gegen Wasser ist es beständig, wird jedoch von verdünnten Säuren zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, ohne sich jedoch mit demselben zu verbinden. Ebenso konnte durch Erhitzen mit Schwefel ein analysenreines Sulfid nicht erhalten werden.

Das Phosphoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_9\text{H}_{10})_2, \text{CH}_3\text{J}$, wird durch Erhitzen einer Lösung des *N*-Phosphins mit Jodmethyl im Wasserbad erhalten und durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Ber. J 24.70. Gef. J 24.56.

Es bildet silberglänzende, sehr voluminöse Nadeln, die bei 136° schmelzen.

Das Oxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{NC}_9\text{H}_{10})_2\text{O}$, durch Erhitzen von 4 Mol. Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Phosphenyloxychlorid erhalten, bildet kurze weisse Nadeln, die bei 216° schmelzen, und ist sehr beständig.

Ber. N 7.22. Gef. N 7.37.

In ganz ähnlicher Weise wie von dem Phosphenylchlorid lassen sich von den Homologen desselben die *N*-Phosphine des Piperidins

und Tetrahydrochinolins erhalten. Das *p*-Tolyldipiperidin-*N*-phosphin¹⁾, $C_7H_7 \cdot P(NC_5H_{10})_2$, krystallisirt aus Aether in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen, die bei 80° schmelzen.

Ber. C 70.34, H 9.31, P 10.69, N 9.66.

Gef. » 70.12, » 9.49, » 10.73, » 9.89.

Es verbindet sich sehr leicht mit fast allen Alkyljodiden; die Methylverbindung, $C_7H_7 \cdot P(NC_5H_{10})_2, CH_3J$, schmilzt bei 186°, die Aethylverbindung bei 191°, die *n*-Propylverbindung bei 197°, die Isobutylverbindung bei 204°, die Benzylverbindung bei 125°. Alle diese Phosphoniumverbindungen krystallisiren sehr gut, meistens in Nadeln, und werden durch Wasser in keiner Weise verändert.

Vermittelst des *p*-Tolyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxydes erhält man leicht die (noch nicht beschriebene)

p-Tolylmethylphosphinsäure, $C_7H_7 \cdot P(CH_3)O \cdot OH$.

Die wässrige Lösung des Hydroxydes wird zu diesem Zweck bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Rückstand in einem kleinen Destillirkölbchen zuerst (im Oelbad) auf 150°, zuletzt auf 180° erhitzt, bis die alkalische Reaction vollständig verschwunden ist. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat versetzt. Es scheidet sich dann das Silbersalz der Säure in silberglänzenden, schuppenförmigen Blättchen ab.

$C_7H_7 \cdot P(CH_3)O \cdot OAg$. Ber. Ag 38.99. Gef. Ag 38.86.

Die aus dem Silbersalz durch die berechnete Menge Salzsäure abgeschiedene Tolylmethylphosphinsäure bildet weisse Nadeln, die bei 120° schmelzen und leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind.

Ber. C 56.47, H 6.47.

Gef. » 56.20, » 6.57.

Das Oxyd, $C_7H_7 \cdot P(NC_5H_{10})_2O$, bildet weisse, hygroskopische, bei 60° schmelzende Nadeln, das Sulfid ist sehr beständig und schmilzt bei 88°. In Schwefelkohlenstoff löst sich das *N*-Phosphin zuerst mit rother Farbe, die bald in Gelb übergeht. Beim Verdunsten und durch Zusatz von Aether scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten wurde. Es hatte die Zusammensetzung $C_7H_7 \cdot P(NC_5H_{10})_2, 2CS_2$.

Ber. S 28.96, P 7.01.

Gef. » 29.43, » 7.21.

Die Verbindung bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 139° schmelzen und in Benzol, Alkohol und Chloroform ziemlich

¹⁾ Untersucht von Hrn. Freundlich.

leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Ein Körper, der nur 1 Mol. Schwefelkohlenstoff enthält, konnte hier nicht erhalten werden.

Das *p*-Tolylditetrahydrochinolin-*N*-phosphin, $C_7H_7 \cdot P(NC_9H_{11})_2$, krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 140^0 schmelzen und in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich sind.

Ber. N 7.25. Gef. N 7.36.

Eine Methylphosphoniumverbindung ist leicht zu erhalten, eine entsprechende Aethylverbindung nicht mehr. Das Oxyd, $C_7H_7 \cdot P(NC_9H_{10})_2O$, ist sehr beständig; es krystallisirt in weissen, langen Nadeln und schmilzt bei 181^0 .

Auch durch Einwirkung von Piperidin auf Monochlorphenylchlorphosphin, Anisyl- und Phenetyl-Chlorphosphin lassen sich leicht *N*-Phosphine erhalten¹⁾. Das des erst genannten Chlorphosphins von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{11})_2$ schmilzt bei 95^0 , das des Anisylchlorphosphins, $C_6H_4 \cdot P(NC_5H_{10})_2$, ist leicht ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit und schmilzt bei 69^0 , während die Phenetylverbindung immer leicht krystallisirt und bei 84^0 schmilzt. Alle diese *N*-Phosphine bilden leicht Phosphoniumjodide. Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich ebenfalls leicht; die entstehenden Körper verlieren beim Umkrystallisiren einen Theil des Schwefelkohlenstoffs, indem, wie bei dem Phosphenyldipiperidid, eine constante Verbindung zurückbleibt, die aus gleichen Molekülen *N*-Phosphin und Schwefelkohlenstoff besteht.

Durch diese Untersuchungen ist eingehend nachgewiesen, dass Verbindungen von dem Charakter der Phosphine nicht allein entstehen, indem die drei Chloratome des Phosphortrichlorides durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden, sondern dass an Stelle der Chloratome ganz oder theilweise auch stickstoffhaltige Radicale treten können, und zwar so, dass der Phosphor an den Stickstoff gebunden ist.

Rostock, April 1898.

¹⁾ Dieselben sind näher beschrieben in der Dissertation: Beitrag zur Kenntniss einiger aromatischer *N*-Phosphine, von Curt Roerber, Rostock 1896.