

88. A. Partheil und A. Gronover: Ueber die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Bringt man in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben *o*-Xylylenbromid, verdrängt die Luft durch Kohlensäure und lässt dann die berechnete Menge Triäthylphosphin, im fünffachen Gewicht Chloroform gelöst, zufließen, so tritt sofort unter heftigem Aufkochen eine Reaction ein, welche durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Die mit Aether überschichtete Mischung schied im Verlauf einiger Tage eine dickflüssige Schicht ab, welche allmählich zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Sie wurde mit Aether gewaschen, in wasserfreiem Alkohol gelöst und durch Uberschichten mit wasserfreiem Aether in Form schöner, farbloser Krystalle erhalten. Weniger gut kann der Körper der Chloroformlösung durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden. Es ist *o*-Xylylenditriäthylphosphoniumbromid, $C_8H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 Br]_2$.

Das Bromid ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, nicht in Aether und schmilzt bei 250–250.5°. Es reagirt neutral.

0.2062 g Sbst.: 0.1375 g H₂O, 0.3567 g CO₂. — 0.3584 g Sbst.: 0.2686 g AgBr. — 0.3584 g Sbst.: 14.3 ccm ¹/₁₀ Silberlösung. — 0.1749 g Sbst.: 7.01 ccm ¹/₁₀ Silberlösung.

$C_{20}H_{38}P_2Br_2$. Ber. C 47.97, H 7.67, Br 31.96.

Gef. » 47.20, » 7.43, » 31.89, 31.90, 32.05.

Die wässrige Lösung des Bromids nimmt durch Silberoxyd stark alkalische Reaction an, die Base scheint aber sehr zersetzlich zu sein. Die Lösung wurde daher mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Beim Verdunsten im Vacuumexsiccator schieden sich reguläre Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren fast rein weiss erhalten wurden. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Das Salz schmilzt unscharf bei 247°.

0.2815 g Sbst.: 13.23 ccm ¹/₁₀ Silberlösung = 59.65 pCt. Jod. Für $C_8H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 J]_2 + 2HJ$ berechnen sich 59.7 pCt. Jod. Es ist also ein saures Jodid entstanden.

Das Chlorid, aus der wässrigen Lösung des Bromids mittels Chlorsilber erhalten, ist schwierig zum Krystallisiren zu bringen.

Das Goldsalz, $C_8H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 Au Cl]_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nadelchen vom Schmp. 163°.

0.295 g Sbst.: 0.1153 g Au = 39.08 pCt. Ber. 38.73 pCt.

Das Platinsalz, $C_8H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 Cl]_2 Pt Cl_4$, lässt sich seiner Schwerlöslichkeit halber nicht umkrystallisiren. Das mit Wasser und Alkohol gewaschene Salz bräunt sich bei 200°, um bei 235–236°

unscharf zu schmelzen. Der Plattingehalt lässt sich durch blosses Glühen nicht bestimmen. Nach dem Zerstören mit Natriumcarbonat lieferten 0.3126 g Substanz 0.08151 g Pt = 26.07 pCt.; berechnet sind 26.04 pCt.

Wir geben diese vorläufige Mittheilung, weil wir damit beschäftigt sind, auch Phosphorwasserstoff, sowie primäre und secundäre Phosphine auf *o*-Xylylenbromid einwirken zu lassen, und beabsichtigen diese Versuche einerseits auf andere Glieder der Stickstoffreihe, andererseits auf 1.4-Dibrompentan und 1.5-Dibromhexan auszudehnen.

Bonn, den 12. Februar 1900.

Berichtigungen.

Jahrgang 32, Heft 18, S. 3648, Z. 11 u. 12 v. o. lies:

»0.1444 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 748 mm)

$C_{17}H_{22}N_2O_8$. Ber. N 7.32. Gef. N 7.51«

statt:

» $C_{17}H_{26}N_2O_8$. Ber. N 7.90, C 57.62, H 7.34

Gef. » 7.98, » 58.09, » 7.67.«

Jahrgang 32, Heft 12, S. 2102, Z. 1 v. o. lies: »182°« statt »128°«.