

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

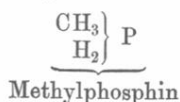
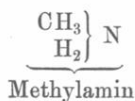
Organische Phosphorverbindungen

Organische Phosphorverbindungen.

Die organischen Abkömmlinge des Phosphors, d. h. Verbindungen, in welchen der Phosphor unmittelbar mit dem Kohlenstoff im Zusammenhange steht, können mit Ausnahme der phosphenyiligen Säure, welche als Derivat der phosphorigen Säure anzusehen ist, sämmtlich von dem Phosphorwasserstoff, PH_3 , und der dreibasischen Phosphorsäure, $\text{PO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH, ab-} \\ \text{OH} \end{cases}$ geleitet werden.

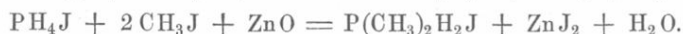
Derivate des Phosphorwasserstoffs.

Der Phosphorwasserstoff, welcher, dem Ammoniak ganz unähnlich, sehr schwach basische Eigenschaften zeigt und sich nur mit Jod- und Bromwasserstoff zu höchst unbeständigen Salzen vereinigt, erlangt durch den Eintritt von Kohlenwasserstoffradicalen einen stark basischen Charakter. Die dabei gebildeten Verbindungen sind die sogenannten Phosphine, welche genau den Derivaten des Ammoniaks, den Aminen, entsprechen. Je nachdem eins, zwei oder drei Atome Wasserstoff substituiert werden, entstehen auch hier primäre, secundäre und tertiäre Basen, von denen letztere durch nochmalige Aufnahme von Halogenderivaten der Alkoholradicale Salze von Phosphoniumbasen bilden, welche durch Silberoxyd in die entsprechenden Oxyhydrate übergeführt werden können. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Analogie zwischen diesen Phosphorbasen und den Stickstoffverbindungen.



$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}} \text{N}$	$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}} \text{P}$
Dimethylamin	Dimethylphosphin
$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \text{N}$	$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \text{P}$
Trimethylamin	Trimethylphosphin
$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \text{NJ}$	$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \text{PJ}$
Tetramethylammoniumjodid	Tetramethylphosphoniumjodid
$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}} \text{NOH}$	$\underbrace{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \text{POH}$
Tetramethylammonium- oxydhydrat	Tetramethylphosphonium- oxydhydrat.

Am besten untersucht sind die Phosphine der Alkoholradicale $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$, deren primäre und secundäre Glieder zuerst von A. W. Hofmann dargestellt wurden, und zwar durch Erhitzen der Jodide von Alkoholradicalen und Jodphosphonium auf 150° bei Gegenwart von Zinkoxyd, wobei ein Gemenge der primären und secundären Basen in Verbindung mit Jodwasserstoff und Jodzink entsteht, z. B.:



Durch Behandlung dieses Productes mit Wasser wird nur das Salz der primären Base unter Entbindung des Monophosphins zersetzt:



während aus dem unzersetzt gebliebenem Salz durch Kochen mit Natronlauge die freie secundäre Base erhalten wird:



Die tertiären Phosphine gehören zu den am frühesten bekannten organischen Phosphorderivaten; das Trimethylphosphin wurde bereits im Jahre 1846 von Cahours durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorcalcium dargestellt, und zwar neben verschiedenen anderen Phosphorderivaten, unter denen sich auch der selbstentzündliche, dem Kakodyl entsprechende Dimethylphosphor, $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$, befand. A. W. Hofmann und A. Cahours, welche im Jahre 1855 die Arbeiten von Thénard wieder aufnahmen, erhielten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphor-

natrium ebenfalls Trimethylphosphin, Dimethylphosphor nebst Tetramethylphosphoniumjodid, und fanden zugleich eine Methode zur leichteren Darstellung der tertiären Phosphine auf, welche auf der Behandlung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale mit Dreifach-Chlorphosphor beruht:



Die tertiären Phosphine entstehen ausserdem allgemein durch Einwirkung von Alkoholjodiden auf Phosphorwasserstoff und durch Erhitzen der Alkohole oder ihrer Jodverbindungen mit Jodphosphonium, wobei zugleich Phosphoniumbasen gebildet werden, wie folgende Gleichungen zeigen:

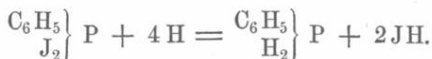
I.



II.



Von den Phosphinen mit aromatischen Radicalen existiren nur sehr wenige. Mit Ausnahme des Mono- und Dibenzylphosphins, welche analog den Phosphinen der Fettsäurereihe durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd gebildet werden, ist nur das Phenylphosphin, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}$, bekannt. Dasselbe kann nicht direct dargestellt werden, sondern ist nur aus dem entsprechenden Phosphenyljodür, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}$, durch nascirenden Wasserstoff erhalten worden:

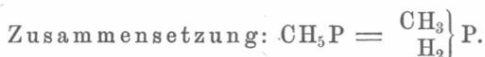


Ausser den Monophosphinen sind auch Di- und Triphosphoniumverbindungen und solche Basen, welche Phosphor und Stickstoff zugleich enthalten, bekannt.

Phosphorverbindungen, welche den so zahlreich existirenden Amiden entsprechen, und welche man Phosphide nennen könnte, sind sehr wenig untersucht; ausser einigen phosphorhaltigen Harnstoffabkömmlingen sind nur die Phosphide der Mono- und Trichloressigsäure dargestellt worden.

Monophosphine und Phosponiumverbindungen.

Methylphosphin.



Eigenschaften. Das Methylphosphin¹⁾ ist ein farbloses, durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch. Es lässt sich durch Abkühlung und Druck zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Druck von 0,7585 m bei -14° siedet. Das Volumgewicht wurde zu 24,35 (berechnet 24) gefunden. Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich; ist das Wasser lufthaltig, so verschwindet ein kleiner Theil durch Bildung von löslichen Oxydationsproducten. In Alkohol ist sie schon bei mittlerer Temperatur ziemlich löslich; bei 0° absorbiert 1 Vol. Alkohol von 95 Proc. 20 Vol. derselben. Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen; bei 0° lösen sich jedoch 70 Vol. Methylphosphingas in 1 Vol. Aether auf.

Das Methylphosphin kann in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden, oder man leitet das Gas in concentrirte Jodwasserstoffsäure, oder auch in stark abgekühlten Aether und hebt es in dieser Form auf.

Darstellung. Durch Einwirkung von Jodphosponium auf Jodmethyl bei Gegenwart von Zinkoxyd entsteht ein Gemenge von Doppelsalzen des Zinkjodids mit jodwasserstoffsäurem Monomethylphosphin und Dimethylphosphin, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde.

Wird dieses Salzgemenge mit Wasser behandelt, so zersetzt sich nur das jodwasserstoffsäure Monomethylphosphin-Jodzink, unter Bildung der freien Base, während das andere Salz unzersetzt bleibt.

Zur Darstellung dieser Salze wird ein Gemenge von 2 Mol. Jodphosponium, 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Zinkoxyd (Zinkweiss des Handels) im geschlossenen Glasrohr erhitzt. Man bringt zunächst das Jodphosponium in die Digestionsröhre, schichtet das Zinkoxyd so fest darüber, dass das zuletzt zugegebene Jodmethyl, welches bei Gegenwart von Zinkoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf Jodphosponium einwirkt, nur langsam durchsickern kann, und gewinnt so hinreichende Zeit, die Röhre zuzuschmelzen. Die Röhre, welche bei 100 bis 150 cbcm Inhalt höchstens 70 bis 80 g enthalten darf, wird zur innigen Mischung der Substanzen tüchtig geschüttelt und 6 bis 8 Stunden auf 100° erhitzt²⁾.

Von dem festen, krystallinischen Reactionsproduct, welches mit einem umgebogenen Drahte aus der Röhre gezogen werden kann, giebt man un-

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 605. ²⁾ A. W. Hofmann, daselbst 6, 293.

gefähr 500 g in einen Ballon, welcher folgendermaassen eingerichtet ist. Der dreifach durchbohrte Kork desselben trägt in der mittleren Oeffnung ein Tropfrohr mit Hahn und Kugelaufsatz. Durch die zweite Oeffnung tritt ein Strom von trockenem Wasserstoff ein, mittelst der dritten steht der Ballon in Verbindung zunächst mit einer leeren Flasche zur Aufnahme überdestillirenden Wassers, dann mit einer Kalk enthaltenden Trockenröhre, endlich mit einer Spirale, welche durch Eis und Chlorcalcium auf -25° abgekühlt ist, und deren unteres Ende in den Tubulus eines Kolbens einmündet, welcher in eine ähnliche Kältemischung taucht. Die Röhre des Siedekolbens ist andererseits mit einem Cylinder verbunden, welcher eine Quecksilbersäule von 6 cm Höhe enthält, dann folgt noch eine leere Flasche und endlich eine Flasche mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, lässt man aus dem Tropfrohr Wasser zu dem Reactionsproduct fließen, worauf zuerst etwas Phosphorwasserstoff entweicht, dann aber reines Methylphosphin sich entwickelt, welches in dem Kolben verdichtet wird. Sobald neu zufließendes Wasser kein Gas mehr entwickelt, erhitzt man, zur Austreibung der letzten Spuren des Methylphosphins, bis zur vollständigen Lösung der Krystallmasse. Die in dem Kolben zurückbleibende Masse ist das Doppelsalz von jodwasserstoffsauerm Dimethylphosphin mit Jodzink, welches zur Darstellung von Dimethylphosphin dient.

Das Methylphosphin¹⁾ bildet sich ebenfalls beim Erhitzen von Jodphosphonium, Zinkoxyd und Chloroform, indem letzteres zuerst zu Chloromethyl reducirt wird.

Umwandlungen. Das Methylphosphin bildet an der Luft weisse Nebel, dadurch dass unter dem Einflusse des Sauerstoffs Oxydationsproducte entstehen. Bei gelinder Erwärmung entzündet es sich an der Luft; ein Glasstab, welcher bis zur kaum sichtbaren Rothgluth erhitzt ist, reicht zur Entzündung hin. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure verbrennt es mit lebhafter Flamme; durch letzteres Oxydationsmittel entsteht Methylphosphinsäure. Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlensäureäther entstehen noch nicht untersuchte Verbindungen. Mit Säuren bildet das Methylphosphin Salze, welche sämmtlich durch Wasser zersetzt werden und welche Pflanzenfarben bleichen.

Das salzsaure Salz, $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{PCl}$, setzt sich beim Zusammenleiten von trockenem Salzsäuregas und Methylphosphin in schönen, wohl ausgebildeten vierseitigen Blättchen ab, welche selbst mit den Aetherdämpfen flüchtig sind. Beim Einleiten von Methylphosphin in Salzsäure wird das Gas absorhirt, aber es scheiden sich keine Krystalle ab. Die Lösung des salzsauren Salzes in concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes, orangerothes Doppelsalz.

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 302.

Das jodwasserstoffsäure Salz, $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{PJ}$, scheidet sich beim Einleiten von Methylphosphin in möglichst concentrirte Jodwasserstoffsäure in massigen Krystallen aus; es wird ebenfalls durch Zusatz von Aether zu einer Lösung des Gases in weniger concentrirter Jodwasserstoffsäure in irisirenden Blättchen abgeschieden. Das Salz lässt sich durch Waschen mit Aether, Pressen und Sublimation in einem trocknen Wasserstoffstrom leicht rein gewinnen. Das schwefligsaure Salz ist eine weisse krystallinische Masse.



Das Dimethylphosphin ¹⁾ ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche bei 25° siedet. Es ist leichter als Wasser und in demselben unlöslich. Mit Luft in Berührung gebracht, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Zu seiner Darstellung wird die Doppelverbindung von jodwasserstoffsäurem Dimethylphosphin mit Jodzink, deren Gewinnung bereits beschrieben wurde, mit Natronlauge zersetzt. Man benutzt hierzu den bei dem Methylphosphin beschriebenen Apparat, dessen Condensationsvorrichtung jedoch, da das Dimethylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, nicht mit einer Kältemischung, sondern mit Eiswasser abzukühlen ist. Die Base scheidet sich beim Einfließen der Natronlauge als leichtere Schicht auf der Flüssigkeit, in welcher das gefällte Zinkoxyd suspendirt ist, ab, sobald die Flüssigkeit die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hat, ist alles Dimethylphosphin übergegangen.

Wegen ausserordentlich leichter Oxydirbarkeit wird das Arbeiten mit dem Dimethylphosphin sehr erschwert; enthält die Wasserstoffatmosphäre, in welcher es dargestellt war, nur noch Spuren von Luft, so entstehen weisse Nebel, und nicht selten erfolgen, auch bei der grössten Sorgfalt, heftige und nicht ungefährliche Explosionen.

Das Dimethylphosphin verbindet sich mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff zu Verbindungen, welche noch nicht näher untersucht sind. Durch Salpetersäure wird es in Dimethylphosphinsäure übergeführt. Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

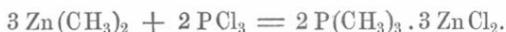


Das Trimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von widrigem Ge-

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 605.

such. Es schwimmt auf Wasser, in welchem es unlöslich ist, siedet bei 40 bis 42°, raucht an der Luft und entzündet sich leicht.

Die Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl¹⁾ auf Phosphor-natrium und zwar neben Phosphordimethyl, $P_2(CH_3)_4$, und Tetramethylphosphoniumjodid, $P(CH_3)_4J$; durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorzink²⁾ und Phosphorwasserstoff³⁾, in letzterem Falle ebenfalls neben Tetramethylphosphoniumjodid; durch Erhitzen von 1 Thl. Schwefelkohlenstoff⁴⁾ mit 3 Thln. Jodphosphonium auf 140° neben Schwefelwasserstoff und einem, Schwefel, Jod und Phosphor enthaltenden Product, endlich durch Einwirkung von Zinkmethyl⁵⁾ auf Dreifach-Chlorphosphor und von Jodphosphonium⁶⁾ auf Methylalkohol. Letztere beiden Reactionen, welche ausschliesslich zur Darstellung der Base dienen, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Um das Trimethylphosphin aus Zinkmethyl und Dreifach-Chlorphosphor darzustellen, benutzt man das beim Triäthylphosphin beschriebene Verfahren (S. 691), indem man nur Sorge trägt, mit Eis, statt mit Wasser zu kühlen. Zur Darstellung der Base aus Jodphosphonium und Methylalkohol lässt man 5 Mol. Methylalkohol auf 2 Mol. Jodphosphonium einwirken. Es entsteht bei Anwendung dieser Verhältnisse nur die tertiäre Base, allerdings neben viel Phosphorwasserstoff, welcher von secundären Zersetzungen herrührt, während die Bildung von Tetramethylphosphoniumjodid vollständig ausgeschlossen bleibt. Man bringt das Jodphosphonium, etwa 10 g, in ein starkes Glasrohr, in letzteres ein enges Glasrohr mit der entsprechenden Menge Methylalkohol, schmilzt das erste Rohr zu und erhitzt in horizontaler Lage mehrere Stunden auf 180°. Das Reactionsproduct wird mit Natronlauge zersetzt und die Base durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt.

Mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod liefert das Trimethylphosphin wohlcharakterisirte Verbindungen. Die Schwefelverbindung krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in dicken, wohl ausgebildeten Prismen, welche bei 115° schmelzen. Die Selenverbindung, ebenfalls sehr schön krystallisirend, schmilzt bei 84°. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Trimethylphosphin zu einer schön krystallisirenden rothen Verbindung $(CH_3)_3P \cdot CS_2$, welche sehr leicht in Trimethylphosphinsulfid übergeht.

¹⁾ P. Thénard, Compt. rend. 25, 892. A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. ²⁾ A. Cahours, Compt. rend. 49, 87. Jahresber.

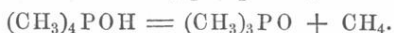
d. Chem. 1859, 430. ³⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 372. Drechsel u. Finkelstein, ibid. 4, 351. ⁴⁾ Drechsel, Journ. pr. Chem. 10, 180.

⁵⁾ A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 29.

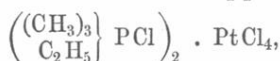
⁶⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 205, 372.

Phosphoniumverbindungen des Trimethylphosphins.

Tetramethylphosphoniumjodür¹⁾, $(\text{CH}_3)_4\text{P.J}$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von Trimethylphosphin, oder von Methylalkohol auf Jodphosphonium dargestellt, wird aus heissem Alkohol in schönen Krystallen erhalten, welche den Silberglanz des sublimirten Naphtalins zeigen und sich an der Luft langsam röthen. Die Lösung giebt mit Silberoxyd eine stark kaustische Lösung des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats. Das salzsaure Platindoppelsalz, $[(\text{CH}_3)_4\text{P.Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, und das Gold doppelsalz, $[(\text{CH}_3)_4\text{P.Cl}]_2 \text{AuCl}_3$, krystallisiren beide sehr schön, das erste in Octaëdern, das zweite in goldglänzenden Nadeln. Wird die Lösung des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst Wasser, und die Base zerfällt dann in Trimethylphosphinoxyd und Sumpfgas:



Trimethyläthylphosphoniumjodür, $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{P.J}$, analog der Methylverbindung dargestellt, setzt sich aus siedendem Alkohol in schönen Krystallen ab. Das salzsaure Platindoppelsalz,



krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Octaëdern.

Trimethylamylphosphoniumjodür, $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{smallmatrix} \right\} \text{P.J}$, bildet sich langsam beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen der beiden Componenten; es ist ausserordentlich löslich in Wasser und wird nur schwer aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{smallmatrix} \right\} \text{P.Cl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt in prachtvollen, tief orangegelben, sphärisch gruppirten Nadeln.

Aethylphosphin.



Das Aethylphosphin²⁾ ist eine leicht bewegliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei 25°.

¹⁾ A. Cabours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 31. A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges. 4, 205, 372. ²⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 430.

Sein Geruch erinnert an den der Formonitrile, auch erregt der Dampf einen bitteren Geschmack auf der Zunge und in der Tiefe des Schlundes. Es ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben. Der Dampf bleicht stark wie Chlor. Das Aethylphosphin wird analog der Methylverbindung durch Erhitzen von 1 Mol. Zinkoxyd, 2 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Jodäthyl dargestellt; die entstehenden Doppelsalze des jodwasserstoffsäuren Mono- und Diäthylphosphins mit Jodzink verhalten sich genau so, wie bei den Methylverbindungen angegeben, und werden mit Hülfe desselben Apparats in die freien Basen übergeführt. Durch Erhitzen von Bromäthylen ¹⁾; Jodphosphonium und Zinkoxyd wird ebenfalls, unter vorhergehender Reduction des Bromäthylens zu Bromäthyl, Aethylphosphin gebildet.

Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich die Base zu flüssigen Verbindungen. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure tritt Entzündung ein; letztere Säure bildet Aethylphosphinsäure. Mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbindet sich das Aethylphosphin zu Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in carmoisinrothen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches frisch bereitet der Chromsäure ähnlich ist. Das jodwasserstoffsäure Salz, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{PJ}$, bildet weisse, vierseitige Tafeln, welche im Wasserstoffstrom schon bei 100° sublimiren. Die Krystalle sind an trockner Luft unveränderlich; in Wasser unter vollständiger, in Alkohol unter theilweiser Zersetzung löslich, in Aether unlöslich. Das Salz löst sich ebenfalls, wenn auch wenig, in concentrirter Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf.



Das Diäthylphosphin ²⁾, dessen Darstellung bereits angeführt wurde, ist eine durchsichtige, vollkommen neutrale, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem und haftendem Geruch, welcher jedoch durchaus von dem der Monoverbindung verschieden ist. Es siedet bei 85°, ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben. Aus der Luft zieht die Base heftig Sauerstoff an, sodass beim Oeffnen eines Diäthylphosphin enthaltenden Gefässes Entzündung eintreten kann. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Diäthylphosphinsäure. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff bildet sie flüssige Verbindungen. Die Salze, welche durch Wasser nicht zersetzt werden, sind mit Ausnahme des jodwasserstoffsäuren Salzes schwierig krystallisirt zu erhalten. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt in grossen orangegelben, leicht zersetzlichen Prismen.

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 201. ²⁾ Derselbe, daselbst 4. 430.



Die Base ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht. Sie siedet bei $127,5^\circ$ (bei 0,744 m Druck), und muss im Wasserstoffstrom destillirt werden, da sie mit der grössten Leichtigkeit Sauerstoff anzieht. Das specifische Gewicht ist $= 0,812$ bei $15,5^\circ$. Sie ist unlöslich in Wasser; löslich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Der Geruch des Triäthylphosphins ist durchdringend, fast betäubend, jedoch nicht widerwärtig; im verdünnten Zustande hat er die grösste Aehnlichkeit mit dem Geruch der Hyacinthe. Das Triäthylphosphin entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium ¹⁾, auf Phosphorzink ²⁾ und auf Phosphorwasserstoff ³⁾, durch Erhitzen von Zink, Dreifach-Chlorphosphor oder Phosphor mit Jodäthyl auf 150 bis 160° , durch Behandlung von Alkohol ⁴⁾ mit Jodphosphonium und durch Einwirkung von Zinkäthyl ⁵⁾ auf Dreifach-Chlorphosphor. Zur Darstellung aus Alkohol und Jodphosphonium wird 1 Thl. Alkohol mit 1,5 Thln. Jodphosphonium in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise erhitzt, und die Base auf ganz analoge Weise aus dem Reactionproduct abgeschieden. Die Darstellung aus Zinkäthyl und Dreifach-Chlorphosphor geschieht auf folgende Weise.

Eine tubulirte Retorte mündet in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem weiten Glasrohr verbunden ist, welches, in einem Winkel von etwa 70° gebogen, sich wie eine zweite Vorlage verhält. Diese Röhre, deren Ende mit einer dünnen Schicht von Dreifach-Chlorphosphor gesperrt ist, steht mit einem grossen Gefäss in Verbindung, welches durch einen geeigneten Apparat mit trockner Kohlensäure gespeist wird, und ausserdem noch eine dritte Oeffnung enthält, in welche eine Glasröhre eingelassen ist. Sobald durch Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem ganzen Apparat verdrängt ist, öffnet man das bis dahin verschlossene Glasrohr im Kohlensäurereservoir, um der fortentwickelnden Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparat zu verschaffen, füllt durch den Tubulus der Retorte eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ($\frac{1}{3}$ des Retorteninhaltes) in dieselbe ein, und verschliesst den Tubulus mit einem Tropfapparat, welcher Dreifach-Chlorphosphor enthält. Man lässt nun langsam den Chlorphosphor in die Retorte fliessen, wobei eine so starke Erwärmung stattfindet, dass Vorlage und Retorte mit Wasser gekühlt werden müssen. Ein Theil des Products geht in die Vorlage über und was bei

¹⁾ Berlé, Journ. pr. Chem. 66, 73. ²⁾ A. Cahours, Compt. rend. 49, 87.

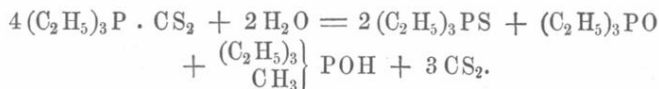
³⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 372. Drechsel u. Finkelstein, ibid. 4, 352. ⁴⁾ A. W. Hofmann, ibid. 4, 205, 372. ⁵⁾ A. Cahours u.

A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. I, 1.

sehr heftiger Reaction nicht zurückgehalten werden kann, wird in dem Knierohr vollständig absorhirt. Sobald ein Nachlassen der Wärmeentwicklung das Ende der Reaction anzeigt, wird der Inhalt des Knierohrs und der Vorlage mit dem in der Retorte befindlichen Product vereinigt, und die obere Flüssigkeitsschicht, ein Gemisch von Aether und überschüssigem Dreifach-Chlorphosphor, von der unteren zähen Masse, welche beim Erkalten meistens erstarrt, abgegossen. Das zähe Product, eine Verbindung der Base mit Chlorzink, wird mit Wasser gemischt, die Retorte mit Wasserstoff gefüllt, die wässerige Mischung durch langsam einfließende Kalilauge zersetzt, und in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas unter guter Abkühlung destillirt. Das Triäthylphosphin, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, wird abgehoben, längere Zeit mit festem Aetzkali zusammengestellt und im Wasserstoffstrom rectificirt.

Das Triäthylphosphin oxydirt sich sehr leicht schon an der Luft; bringt man dasselbe mit Sauerstoff zusammen, so entstehen weisse Dämpfe, und häufig tritt Entzündung ein. Wird ein mit Triäthylphosphin getränkter Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre getaucht und diese in warmes Wasser gestellt, so erfolgt nach einigen Augenblicken eine heftige Explosion. Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt sich die Base direct, häufig unter Entzündung. In einen mit Chlorgas gefüllten Ballon gegossen, entzündet sich jeder Tropfen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoffsäure. Mit Cyangas erstarrt die Base zu einem zähen Harz. Mit Schwefel, Phenylsenfö, entstehen ebenfalls Verbindungen, welche später beschrieben sind.

Mit Schwefelkohlenstoff¹⁾ vereinigt sich das Triäthylphosphin zu der Verbindung $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$, deren Bildung so leicht erfolgt, dass man sich des Schwefelkohlenstoffs als Reagenz auf Triäthylphosphin (auch auf Trimethylphosphin) bedienen kann. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung, welche sich in einem hohen Cylinder befindet, schießt die Substanz in grossen, tief rothen, monoklinen Krystallen an. In Berührung mit Wasser zerfällt die Schwefelkohlenstoffverbindung in Triäthylphosphinsulfid, Triäthylphosphinoxid, Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff nach folgender Gleichung:



Der Schwefelkohlenstoff kann bei der Reaction ganz oder theilweise in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure übergehen, so dass ausser den eben genannten Producten geringe Mengen eines in gelben

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 26. Jahresber. d. Chem. 1861, 489.

Krystallen sich abscheidenden Körpers, $C_8H_{17}PS_3$, welcher auch durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Schwefelkohlenstoffverbindung zu erhalten ist, gebildet werden.

Das Triäthylphosphin zeigt keine alkalische Reaction; mit Säuren verbindet es sich langsam, jedoch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche sich bei Anwendung von concentrirten Säuren bis zur Entzündung steigern kann. Mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, mit Schwefelsäure und Salpetersäure liefert es nur schwierig krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein leicht zersetzliches, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Doppelsalz, $[(C_2H_5)_3PHCl]_2 \cdot PtCl_4$.

Phosphoniumverbindungen des Triäthylphosphins.

Teträthylphosphoniumoxyhydrat ¹⁾, $(C_2H_5)_4POH$.

Die Lösung dieser Base, welche durch Behandlung von Teträthylphosphoniumjodür mit Silberoxyd entsteht, trocknet über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, äusserst zerfliesslichen Masse ein, wobei sich gewöhnlich etwas gelöst gewesenes Silberoxyd abscheidet. Durch Auflösen der eingetrockneten Masse in Wasser wird eine silberfreie Lösung erhalten, welche begierig Kohlensäure anzieht; diese Lösung zeigt gegenüber Metallsalzen sämtliche Reactionen der Kalilauge, nur lösen sich die Niederschläge, wie Thonerde und Zinkoxydhydrat, nicht mit derselben Leichtigkeit auf. Wird die Lösung der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst Wasser, später unter plötzlichem Aufbrausen Aethylwasserstoff und bei 246° destillirt Triäthylphosphinoxid über:



Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet das Hydrat sehr zerfliessliche Salze. Das chlorwasserstoffsäure Salz giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallinische Doppelsalze, $[(C_2H_5)_4PCl]_2 \cdot PtCl_4$ und $[(C_2H_5)_4PCl]_2 AuCl_3$.

Teträthylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_4PJ$, eine weisse krystallinische Substanz, wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Triäthylphosphin mit Jodäthyl oder durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkohol dargestellt. In letzterem Falle entsteht es neben jodwasserstoffsäurem Triäthylphosphin, von welchem es durch Behandlung mit Kalilauge und Destillation der Masse getrennt werden kann. Das Jodür ist in Wasser sehr löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Letzterer fällt die alkoholische Lösung, während Kalilauge das Salz aus der wässrigen Lösung abscheidet.

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **104**, 15.

Triäthylmethylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_3PCH_3J$, gleicht der Teträthylverbindung. Das salzsaure Platindoppelsalz,

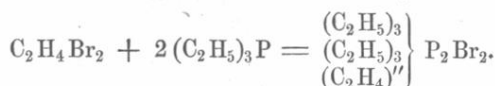
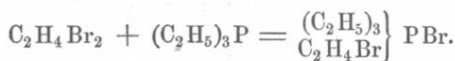


krystallisirt in Octaëdern.

Triäthylamylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_3PC_5H_{11}J$, setzt sich aus einer ätherischen Lösung von Jodamyl und Triäthylphosphin in schönen Krystallen ab, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht das Hydrat, welches mit Salzsäure und Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz liefert.

Triäthylbromäthylphosphoniumoxydhydrat ¹⁾, $\begin{matrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_4Br \end{matrix} \Big\} POH$, kann nicht dargestellt werden; es sind jedoch verschiedene Salze desselben bekannt.

Triäthylbromäthylphosphoniumbromür, $\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C_2H_4Br \end{matrix} \Big\} PBr$, bildet sich, neben dem später beschriebenen Aethylenhexäthylphosphoniumdibromid, bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylphosphin, wie folgende Gleichungen zeigen:



Zur Darstellung jenes Bromürs wird das Triäthylphosphin mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt, die ätherische Lösung in einem Kohlensäure enthaltenden Ballon mit überschüssigem Bromäthylen gemischt und im Wasserbade am umgekehrten Kühler erwärmt. Sobald die Beendigung der Einwirkung, welche daran erkannt wird, dass sich in der Mischung durch Schwefelkohlenstoff keine freie Phosphorbase mehr nachweisen lässt, eingetreten ist, werden die Bromide auf ein Filter gebracht und mit Aether, in welchem sie ganz unlöslich sind, gewaschen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür, welches darin schwerer löslich ist als das Dibromid, in reinem Zustande erhalten. Die Bildung des Dibromids lässt sich dadurch fast vollständig vermeiden, dass man das Bromäthylen in einem ausserordentlich grossen Ueberschuss und bei gewöhnlicher Temperatur auf Triäthylphosphin einwirken lässt.

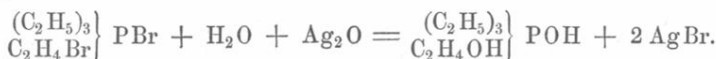
Das Triäthylbromäthylphosphinbromür krystallisirt aus Alkohol, welcher am besten mit Aether versetzt wird, beim Stehen häufig in wohl

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 145.

ausgebildeten weissen Krystallen, Rhombendodekaëdern, welche bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können und erst bei 235° unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und unter fortschreitender Zersetzung schmelzen. Durch Digestion mit Chlorsilber wird das Bromür leicht in das Chlorür übergeführt, dessen warme wässerige Lösung, nach Zusatz von Platinchlorid, beim Erkalten zolllange Prismen des Platindoppelsalzes, $\left(\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_4Br \end{smallmatrix} \right) PCl)_2 PtCl_4$, dem monoklinen System angehörend, absetzt.

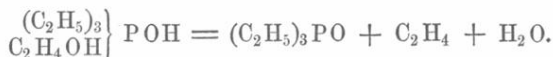
Das salzsaure Golddoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch Behandlung des Bromürs mit Silbersalzen werden Verbindungen des Triäthylbromäthylphosphoniums mit anderen Säuren erhalten, von denen das jodwasserstoffsäure Salz in kaltem Wasser schwerlösliche, perglänzende Schuppen bildet.

Wird das Bromür mit Alkali gekocht, so bleibt es unverändert, erhitzt man seine Lösung jedoch mit Silberoxyd, so wird sämtliches Brom eliminirt und die Flüssigkeit enthält eine neue Base, das Triäthylloxäthylphosphoniumoxydhydrat, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Triäthylloxäthylphosphoniumoxydhydrat, $\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_4OH \end{smallmatrix} POH$.

Die kaustische Lösung dieses Körpers, welche ausser auf dem eben angegebenen Wege, auch durch Zersetzung des schwefelsauren Triäthylbromäthylphosphoniums mit Aetzbaryt erhalten wird, verdickt sich über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, äusserst zerfliesslichen Masse, aus welcher die Base durch Kali in Oeltropfen abgeschieden wird. Bei ziemlich hoher Temperatur zerfällt die Base in Triäthylphosphinoxid, Aethylen und Wasser:

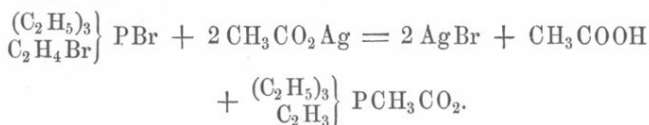


Durch Behandlung mit Fünffach-Bromphosphor wird das Bromid regenerirt. Die Salze werden durch Sättigen der Base mit Säuren dargestellt. Das jodwasserstoffsäure Salz, $\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_4OH \end{smallmatrix} PJ$, bildet lange Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz sind äusserst löslich und trocknen über Schwefelsäure zu einer undeutlichen Krystallmasse ein. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ C_2H_4OH \end{smallmatrix} PCl \right)_2 . PtCl_4$, bildet kleine orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Octaëder des regulären Systems. Das entsprechende Goldsalz bildet goldgelbe, in siedendem Wasser schwerlösliche Nadeln. Das überchlorsaure Salz krystallisirt in ziemlich schwerlöslichen Blättchen.

Triäthylchlormethylphosphoniumchlorür ¹⁾, $\left(\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ CH_2Cl \end{smallmatrix} \right) PCl$, bildet eine schöne krystallinische Masse, welche durch Erhitzen von gleichen Molecülen Chlormethylen und Triäthylphosphin auf 100° entsteht. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ CH_2Cl \end{smallmatrix} \right) PCl \bigg|_2 . PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Triäthyljodmethylphosphoniumoxydhydrat ²⁾, $\left(\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ CH_2J \end{smallmatrix} \right) POH$. Bei der Einwirkung von Jodmethylen auf Triäthylphosphin, welche mit solcher Heftigkeit eintritt, dass die Substanzen mit Aether zu verdünnen sind, entsteht das Jodür obiger Base neben mehreren anderen Producten, von denen es durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol getrennt werden kann. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, oft zolllangen Nadeln und wird durch Silberoxyd in das Hydrat übergeführt, eine Umwandlung, welche bei der entsprechenden Bromäthylverbindung nicht realisirt werden kann. In Berührung mit Chlorsilber geht das Jodür in die Chlorverbindung über, welche mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet. Die Mutterlauge vom Jodür enthält ausser Methyltriäthylphosphoniumjodür und Triäthylphosphinoxid das Triäthylloxymethylphosphoniumjodür, $\left(\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_3 \\ CH_2OH \end{smallmatrix} \right) PJ$, welches durch Silberoxyd in das entsprechende Hydrat übergeführt wird und ein octaëdrisches Platin-doppelsalz bildet.

Salze des Triäthylvinylphosphoniums ³⁾. Wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser längere Zeit mit essigsaurem Silber gekocht, so bildet sich essigsaures Triäthylvinylphosphonium, während gleichzeitig Bromsilber und freie Essigsäure entstehen:



Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung liefert bei hinreichender Concentration mit Platinchlorid ein octaëdrisches Platindoppelsalz:

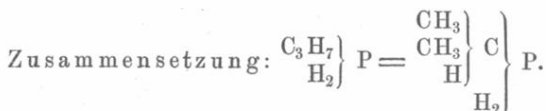


Im Uebrigen gleichen die Salze der Vinylbase denen der Oxäthylbase. Das Jodür ist krystallinisch und ausserordentlich löslich, selbst in absolutem

¹⁾ A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 487. ²⁾ Derselbe, ibid. 1860, 341. ³⁾ Derselbe, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 173.

Alkohol. Die Vinylbase scheint sich auch beim Kochen der Oxäthylbase und bei der Einwirkung von Wärme auf das Bromür der Bromäthylbase zu bilden.

Isopropylphosphin.



Dasselbe ¹⁾ ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. Es ist leichter als Wasser; in demselben ganz unlöslich. Von Alkohol, Aether und concentrirten Säuren wird die Base leicht gelöst; die Salze sind ebenfalls sehr löslich.

Zur Darstellung des Isopropylphosphins werden Isopropyljodid, Zinkoxyd und Jodphosphonium in den bei der Methyl- und Aethylverbindung angegebenen Verhältnissen mehrere Stunden auf 100° erhitzt, und aus dem Reactionsproduct das Mono- und Diisopropylphosphin in der dort angegebenen Weise in Freiheit gesetzt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Isopropylphosphinsäure.

Diisopropylphosphin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{P}$, ist eine farblose durchsichtige

Flüssigkeit von stärkstem Phosphingeruch, welche bei 118° siedet. Es ist leichter als Wasser, darin unlöslich, jedoch löslich in Alkohol, Aether und in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet. Sein Oxydationsvermögen ist sehr bedeutend; ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht entzündet sich direct, unter Bildung weisser Nebel. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Diisopropylphosphinsäure.

Triisopropylphosphin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right\} \text{P}$, wird durch Erhitzen der secun-

dären Base mit Jodpropyl bei 120° gewonnen. Es ist eine stark riechende farblose Flüssigkeit, welche mit Schwefelkohlenstoff eine rothe, krystallisirte Verbindung bildet. Das jodwasserstoffsäure Salz, $\left. \begin{array}{c} (\text{C}_3\text{H}_7)_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{PJ}$, bildet schöne, in Wasser und Alkohol sehr lösliche, in Aether unlösliche Krystalle.

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 292.

Methylisopropylphosphin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P}$, ist eine bei 78° bis 80°

siedende, leicht oxydirbare Flüssigkeit. Zu seiner Darstellung erhitzt man gleiche Molecüle Isopropylphosphin und Jodmethyl einige Stunden im Wasserbade und zersetzt das jodwasserstoffsäure Salz durch Kali oder Natron.

Tetraisopropylphosphoniumjodür, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PJ}$, wird durch mehrstündige Digestion molecularer Gewichtsmengen von Triisopropylphosphin und Jodpropyl bei 100° erhalten; es krystallisirt aus Wasser in Würfeln und Octaëdern.

Isobutylphosphin.

Zusammensetzung: $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{P}$.

Die Isobutylverbindungen ¹⁾ des Phosphors werden ganz analog den Propylverbindungen mittelst Isobutyljodür dargestellt.

Das Isobutylphosphin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 62° siedet.

Diisobutylphosphin, $\left. \begin{matrix} (\text{C}_4\text{H}_9)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P}$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich an der Luft entzündet. Der Siedepunkt liegt bei 153°.

Triisobutylphosphin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$, aus dem jodwasserstoffsäuren Salz durch Natron abgeschieden, ist eine farblose bei 215° siedende Flüssigkeit.

Isopropylisobutylphosphin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P}$, wird aus dem jodwasserstoffsäuren Salz, erhalten durch Erhitzen von Isopropylphosphin mit Isobutyljodür auf 130°, durch Natron abgeschieden; es bildet eine farblose, bei 139 bis 140° siedende Flüssigkeit.

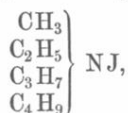
Aethylisopropylisobutylphosphin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \right\} \text{P}$. Das gut krystallisirende jodwasserstoffsäure Salz dieser Base entsteht bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Jodäthyl auf Propylbutylphosphin; bei 100° ist die Reaction nach einigen Stunden vollendet. Die Base ist eine leicht oxydirbare Flüssigkeit, welche ungefähr bei 190° siedet.

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges, 6, 292.

Tetrabutylphosphoniumjodür, $(C_4H_9)_4PJ$. Triisobutylphosphin und Jodisobutyljodür vereinigen sich durch mehrtägiges Erhitzen auf 120° zu einer krystallinischen Masse, welche offenbar das Jodür ist. Den Krystallen haftet eine gleichzeitig gebildete firnissartige Materie an, so dass die Analyse unbefriedigende Resultate geliefert hat.

Methyltriisobutylphosphoniumjodür, $(C_4H_9)_3\overset{CH_3}{P}J$. Zur Darstellung desselben lässt man Jodmethyl auf Triisobutylphosphin einwirken. Das krystallinische Reactionsproduct, dessen Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali versetzt, und die flüchtigen Phosphine im Dampfstrom abdestillirt. Die Flüssigkeit wird dann nach dem Einleiten von Kohlensäure eingedampft, das Jodür mit Alkohol ausgezogen, und nach dem Abdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt.

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodür,



wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylisopropylisobutylphosphin dargestellt und wie die vorige Verbindung in reinem Zustande gewonnen.

Amylphosphin.

Zusammensetzung: $C_5H_{11}\overset{H_2}{P}$.

Das Amylphosphin¹⁾ ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem, an die beiden Componenten erinnerndem Geruch. Es siedet bei 106 bis 107° ; es zieht sehr lebhaft Sauerstoff an, wenn auch der Oxydationsvorgang nicht so energisch verläuft, wie bei den bisher beschriebenen Phosphinen. Zu seiner Darstellung erhitzt man das Gemenge von Amyljodid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 150° ; die entstehenden Doppelsalze werden in der früher beschriebenen Weise mit Wasser behandelt, wobei man jedoch die Destillation unter Erneuerung des Wassers längere Zeit fortsetzen muss, um die letzten Spuren des Amylphosphins überzutreiben, weil sonst das durch Alkali aus dem Rückstande zu gewinnende Diamylphosphin eine kleine Menge der primären Base beigemischt enthält.

Diamylphosphin, $(C_5H_{11})_2\overset{H}{P}$, bildet eine farblose, zwischen 210° und 215° siedende Flüssigkeit. Es zieht den Sauerstoff stärker an, als

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges. 6, 292.

die primäre Base, so dass ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht, sich unter Bildung von weissen, im Dunkeln leuchtenden Nebeln und unter Verkohlung des Papiers oxydirt.

Triamylphosphin, $(C_5H_{11})_3P$. Durch Erhitzen von Diamylphosphin und Jodamyl bildet sich ein zähes unkrystallinisches Jodür, welches auf Zusatz von Alkali ein braunes Oel liefert. Dasselbe destillirt gegen 300° als farblose Flüssigkeit, welche jedenfalls die tertiäre Base darstellt. Sie oxydirt sich an der Luft zu Triamylphosphinoxid und verbindet sich ebenfalls mit Schwefel und Jodmethyl.

Tetramylphosphoniumjodür, $(C_5H_{11})_4PJ$. Aus dem Reactionsproduct, welches durch Einwirkung von Jodamyl auf Diamylphosphin entsteht, scheidet sich nach Zusatz von Alkali neben den flüchtigen Phosphinen, das Jodür als ein zähes nicht flüchtiges Liquidum aus, welches nach monatelangem Stehen krystallinisch erstarrt, und durch Abpressen und Auflösen in absolutem Alkohol von Alkali befreit werden kann.

Benzylphosphin.

Zusammensetzung: $\left. \begin{array}{l} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{array} \right\} P$.

Das Benzylphosphin ¹⁾ ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 160° constant siedet. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Luft in Berührung oxydirt sich dasselbe mit solcher Heftigkeit, dass seine Temperatur auf 100° und darüber steigt, während dichte, weisse Nebel gebildet werden.

Zur Darstellung des Benzylphosphins werden 2 Mol. Benzylchlorid (die zwischen 150° und 180° übergehende Fraction von in der Hitze chlorirtem Toluol genügt dazu), 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd 6 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct, welches wie gewöhnlich die Doppelsalze der primären und secundären Base enthält, wird in einer Wasserstoffatmosphäre mit den Wasserdämpfen destillirt, und die überdestillirte ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit nach dem Trocknen über Aetzkali, der fractionirten Destillation ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen. Das zwischen 150° und 190° Uebergehende ist fast reines Benzylphosphin und wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Die Base liefert Salze, welche durch Wasser zersetzt werden.

Das jodwasserstoffsaurer Salz, $\left. \begin{array}{l} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{array} \right\} PJ$, entsteht durch Vermischen der Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure und wird dabei als weisse anscheinend amorphe Masse erhalten. Dieselbe krystallisirt aus heisser Jodwasserstoffsäure in mehr als Centimeter langen weissen

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 100.

Nadeln und wird durch Waschen mit Aether und Trocknen im Wasserstoffstrom rein erhalten. Das salzsaure Salz ist nicht krystallinisch; das Platindoppelsalz ist ein gelber unlöslicher Niederschlag.

Dibenzylphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{P}$. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden, gewöhnlich stern- oder büschelförmig vereinigten Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind. Sie ist unlöslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aether; in kaltem Alkohol ist sie schwer, in siedendem leichter löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 205° ; bei höherer Temperatur tritt Verflüchtigung, jedoch nicht ohne partielle Zersetzung, ein. Das Dibenzylphosphin verbindet sich nicht mit Säuren; auch erleidet es durch den Sauerstoff der Luft, selbst bei erhöhter Temperatur, keine Oxydation.

Zur Darstellung der Verbindung dient die nach der Destillation des Benzylphosphins in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit; dieselbe erstarrt bei längerem Stehen, zumal bei Gegenwart von festem Alkali, zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Leinwandfilter gesammelt, abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Phenylphosphin.



Das Phenylphosphin¹⁾ ist eine im Wasserstoffstrom bei 160° siedende Flüssigkeit von höchst durchdringendem, widerwärtigem Geruch, so dass längeres Arbeiten mit demselben Kopfweh und Nasenbluten bewirkt. Es ist schwerer als Wasser, in Berührung mit Luft nimmt es sogleich Sauerstoff auf und geht in das schön krystallisirende Phenylphosphinoxid über.

Zur Darstellung des Phenylphosphins wird das unten beschriebene Phosphenylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, mit trockner Jodwasserstoffsäure behandelt, bis die Masse, welche bei Beginn der Reaction sehr heiss wird, sich nicht weiter erhitzt und reichlich Jodwasserstoff entwickelt. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct, das jodwasserstoffsäure Salz des Phosphenyljodids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PJ}_2 \cdot \text{JH}$, wird allmählig mit absolutem Alkohol versetzt, bis die dunkle Farbe in eine hellgelbe übergegangen ist, und die erhaltene Flüssigkeit im Wasserstoffstrom destillirt. Aus dem Destillat, welches zwei Schichten bildet, von denen die obere wesentlich Benzol ist, während die untere aus der Phosphorbase besteht, wird das Phenylphosphin nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom rein erhalten. Die Ausbeute ist nur gering.

Das Phenylphosphin ist selbst in concentrirten Säuren nicht löslich.

¹⁾ Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 341.

Mit trockner Jodwasserstoffsäure bildet es Phenylphosphoniumjodür, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{PJ}$, eine weisse krystallinische Masse, welche im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt destillirbar ist.



Das Phosphenylchlorid¹⁾ bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem an Phenylphosphonium erinnerndem Geruch. Es siedet bei 222° (uncorr.) unter schwacher Bräunung. Das specif. Gew. ist = 1,319 bei 20°. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es in jedem Verhältniss mischbar; mit Wasser entsteht unter starker Erwärmung phosphenylige Säure. Das Chlorid löst sehr leicht Phosphor auf, welcher sich im Sonnenlicht amorph wieder abscheidet; jedoch scheint auch die reine Verbindung unter geringer Zersetzung etwas Phosphor auszuscheiden.

Das Phosphenylchlorid entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Quecksilberdiphenyl und beim Durchleiten eines Gemenges von Dreifach-Chlorphosphor und Benzol durch glühende Röhren, wie folgende Gleichungen zeigen:



Zur Darstellung der Verbindung in grösseren Mengen wird letztere Reaction benutzt, und hat Michaelis einen dazu sehr geeigneten Apparat construirt.

Das Phosphenylchlorid verbindet sich sehr leicht mit Chlor, Brom, mit Sauerstoff und Schwefel.

Phosphenyltetrachlorid²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$, durch Behandlung von Phosphenylchlorid mit trockenem Chlor dargestellt, ist ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Körper, welcher bei 73° schmilzt und bei höherer Temperatur unter partieller Zersetzung in Phosphenylchlorid und freies Chlor zerfällt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° wird es in Chlorbenzol und Dreifach-Chlorphosphor zerlegt:



Mit Wasser entsteht Phenylphosphinsäurechlorid oder Phenylphosphinsäure, mit Essigsäure Chloracetyl und Phenylphosphinsäurechlorid, eine Reaction, welche der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Essigsäure analog ist.

Phosphenylchlorobromid³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2\text{Br}_2$, welches durch Zusammenbringen von 1 Mol. trocknen Broms mit 1 Mol. Phosphenyl-

¹⁾ A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 280. ²⁾ A. Michaelis, ibid. 181, 294. ³⁾ A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 298.

chlorid dargestellt wird, bildet eine gelbrothe dem Fünffach-Bromphosphor ähnliche Masse. Es entwickelt beim Erhitzen zuerst schwach rothe Dämpfe, färbt sich roth und sublimirt von 130° an in trichterförmig gruppirten, gelbrothen monoklinen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr liefert das Phosphenylchlorobromid, neben brom- und chlor-haltigen Phosphorderivaten, Paradibrombenzol.

Phosphenylchlorotetrabromid¹⁾, $C_6H_5PCl_2 \cdot Br_4$. Diese Verbindung entsteht durch Behandlung der vorigen mit 1 Mol. Brom, wobei das anfangs breiartige Gemisch bald zu einer lebhaft rothen, trocknen Masse erstarrt, welche bei längerem Stehen krystallinisch wird. Durch Wasser wird die Substanz in Phenylphosphinsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Brom zersetzt.



Dieses Bromid²⁾ bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht gelb wird und sich im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers trübt. Durch Wasser wird es unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, phosphenylicher Säure und etwas Phenylphosphin zersetzt.

Das Phosphenylbromid entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Bromphosphor auf Quecksilberdiphenyl und durch Zersetzung des Phosphenylchlorids mittelst Bromwasserstoffsäure. Zur Darstellung leitet man durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Bromwasserstoffsäure so lange in Phosphenylchlorid, welches am umgekehrten Kühler zum Sieden erhitzt wird, bis dieselbe unabsorbirt entweicht. Das Product, welches beträchtliche Mengen von Phosphor enthält, der bei der Reaction gebildet ist, wird im Kohlensäurestrom fractionirt, und das zwischen 255° und 260° Uebergehende durch mehrfache Destillation gereinigt. Um das Bromid vollständig von Phosphor zu befreien, wird es im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 250° bis 300° erhitzt, wodurch sich der Phosphor amorph abscheidet. Von einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Diphenyl, ist das Product nicht zu trennen.

Ausser dem Phosphenylbromid entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphenylchlorid als Producte secundärer Zersetzung Benzol, Monobrombenzol, Dreifach-Chlorphosphor, Dreifach-Bromphosphor und freier Phosphor.

Phosphenyltetrabromid, $C_6H_5PBr_4$, entsteht beim Hinzutropfen von 1 Mol. trockenen Broms zu 1 Mol. Phosphenylbromid als gelbrothe trockne Masse. Es sublimirt in sternförmig pruppirtten Nadeln, welche bei 207° schmelzen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 301.

²⁾ A. Michaelis u. Strehler, Berl. Chem. Ges. 9, 519.

Phosphorylhexabromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_6$, durch Vereinigung des Tetrabromids mit 1 Mol. Brom dargestellt, ist dem letzteren sehr ähnlich. Bei 110° erhitzt, zerfällt es unter Bildung des Tetrabromids.

Dimethylphenylphosphin, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}$.

Die Base ¹⁾ ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem Geruch, welche auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist. Sie siedet bei 190° (corr. 192°); das specif. Gew. ist = 0,9768 bei 11° . An der Luft wird sie rasch oxydirt und geht dabei in das strahlenförmig krystallisirende Dimethylphenylphosphinoxid über.

Das Dimethylphenylphosphin entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosphorylchlorid:



Es wird auf dem bei der Aethylbase beschriebenen Wege dargestellt. Mit

trockner Salzsäure liefert die Base ein festes neutrales Salz, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P Cl}$, H

und ein flüssiges saures Salz, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P} \cdot 2 \text{HCl}$, welches letztere bei höherer Temperatur in Chlorwasserstoffsäure und das neutrale Salz zerfällt.

Das Platindoppelsalz, $\left(\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P Cl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid dargestellt, krystallisirt in schönen, orangegelben Blättchen.

Trimethylphenylphosphoniumjodür, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{PJ}$, wird durch allmähigen Zusatz von Jodmethyl zu Dimethylphosphin erhalten und bildet eine schneeweiße, krystallinische Masse, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich ist. Es schmilzt bei 205° und erstarrt bei 154° .

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodür, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{PJ}$, analog

der vorigen Verbindung dargestellt, ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher bei 137° schmilzt und bei 117° erstarrt.

Diäthylphenylphosphin, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}$.

Dasselbe ²⁾ ist eine farblose stark lichtbrechende, widerlich riechende Flüssigkeit, welche auf Wasser, worin sie unlöslich ist, schwimmt. Es

¹⁾ A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 359. ²⁾ Derselbe, das. S. 345.

siedet bei 220° (corr. 221,9°); das specif. Gew. ist = 0,9571 bei 13°. An der Luft wird die Base langsam oxydirt; in reinem Sauerstoff verbrennt sie unter Abscheidung von Kohle. Das Diäthylphenylphosphin wird durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphenylchlorid dargestellt. Ein Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, dessen eine Oeffnung zum Einleiten von Kohlensäure bestimmt ist, durch die zweite geht ein Tropfrohr und die dritte steht mit einem Kühler in Verbindung. Nachdem der Kolben mit Kohlensäure gefüllt ist, bringt man ein Gemisch von gleichen Volumen Zinkäthyl und Benzol hinein und lässt unter Abkühlen Phosphenylchlorid, ebenfalls stark mit Benzol verdünnt, zufließen. Sobald die Einwirkung vollendet ist, wird das Benzol abdestillirt, der zähe Rückstand zunächst mit Natronlauge, dann mit festem Kali versetzt, die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base abgehoben und durch Destillation gereinigt.

Das Diäthylphenylphosphin löst sich in concentrirten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze auf. Mit trockner Salzsäure giebt die

Base ein festes, krystallinisches, neutrales Salz, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P Cl}$, und ein dick-

flüssiges, saures Salz, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P Cl} \cdot \text{HCl}$, welches bei der Destillation leicht

Salzsäure abgiebt. Platinchlorid liefert mit der Lösung von Diäthylphenylphosphin in Salzsäure ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz,

$\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P Cl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, welches sehr schwer löslich in Wasser und Al-

kohol ist.

Diäthylphenylphosphindichlorid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \right\} \text{P Cl}_2$. Wird

Diäthylphenylphosphin mit reinem Chlor in Berührung gebracht, so verbrennt es augenblicklich; mit Chlor, welches durch Luft verdünnt ist, entsteht zunächst eine harzartige Masse und dann eine Verbindung obiger Zusammensetzung. Sie ist eine schwach gelbe, etwas stechend, jedoch angenehm riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das specif. Gewicht ist = 1,216 bei 13°. In Wasser ist sie unter Bildung von Diäthylphenylphosphinoxid löslich; beim Erhitzen tritt unter Abspaltung von Kohle Zersetzung ein.

Triäthylphenylphosphoniumjodür, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{P J}$. Durch Erwärmen des Phenylphosphins mit Jodäthyl dargestellt, bildet in Aether schwer, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, fächerförmig geordnete Nadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind. Es schmilzt bei 115° und erstarrt bei 113°. Mit Silberoxyd entsteht Triäthylphenylphosphonium-

oxydhydrat, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{POH}$, eine weisse, undeutlich krystallinische

Masse, welche stark Kohlensäure und Wasser anzieht und alkalisch reagirt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes orangegelbes Doppelsalz.

Diäthylmethylphenylphosphoniumjodür, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{PJ}$, durch

vorsichtiges Hinzufügen von Jodmethyl zu dem Phenylphosphin dargestellt, ist eine schneeweiße, krystallinische Verbindung, welche bei 95° schmilzt und bei 92° erstarrt. Durch Silberoxyd wird es in das Oxydhydrat übergeführt, welches ebenfalls ein, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz bildet.

Diphosphoniumverbindungen.

Die bis jetzt bekannten Diphosphoniumverbindungen¹⁾ entstehen durch Einwirkung von tertiären Phosphinen auf die Halogenderivate zwei-atomiger Alkohole. Die dabei gebildeten, meist gut krystallisirenden Salze werden durch feuchtes Silberoxyd in die entsprechenden Dihydrate übergeführt.

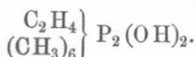
Die Methylen und Aethylen enthaltenden Basen sind gut untersucht, besonders die letzteren; es ist jedoch auch die Bildung entsprechender Körper, welche Amylen und Propylen enthalten, nachgewiesen worden.

Methylenhexäthylidiphosphoniumverbindungen.

Durch Erhitzen von 1 Mol. Chlormethylen mit 2 Mol. Triäthylphosphin, oder von 1 Mol. des letzteren mit dem früher beschriebenen Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür in geschlossenen Röhren auf 100° entsteht eine Krystallmasse, welche wahrscheinlich das Chlorid des Methylenhexäthylidiphosphoniumdioxydhydrats, $(\text{C}_2\text{H}_5)_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{P}_2\text{Cl}_2$, ist. In Berührung mit Wasser zerfällt dieses Salz sogleich in Triäthylphosphinoxid, Methyltriäthylphosphoniumchlorür und Salzsäure.

Jodmethylen verhält sich gegen Triäthylphosphin ganz wie Chlormethylen, Brommethylen dagegen nicht.

Aethylenhexamethyldiphosphoniumdioxydhydrat,

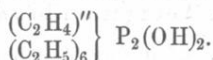


Diese Base und ihre Salze sind wenig untersucht. Sie werden ganz analog den ausführlich beschriebenen Aethylverbindungen (S. 707) dargestellt und gleichen denselben in ihrem ganzen Verhalten. Die Base

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 145 u. 275.

entsteht durch Behandlung des Dibromids mit Silberoxyd. Das Dibromid, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}_2\text{Br}_2$, wird durch Erhitzen von Aethylenbromid mit überschüssigem Trimethylphosphin bei 100° gewonnen. Es ist nur schwer in Krystallen zu erhalten, da es ausserordentlich zerfliesslich ist. Das Dijodid, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}_2\text{J}_2$, durch Sättigen des Hydrats mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet schwer lösliche Nadeln und gleicht darin der Aethylverbindung. Das salzsaure Platindoppelsalz ist ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher selbst in siedender Salzsäure nur schwer löslich ist und daraus in goldgelben Blättchen krystallisirt.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrat,



Die Lösung der Base, welche durch Zersetzung des entsprechenden Dibromids, oder besser Dijodids mit Silberoxyd dargestellt wird, trocknet unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, äusserst zerfliesslichen Masse ein, welche durchaus unkrystallinisch ist. Aus der sehr concentrirten Lösung wird die Base durch Kalilauge in Oeltropfen abgeschieden, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder leicht lösen.

Die wässrige Lösung des Dihydrats ist sehr stark kaustisch und zeigt in ihrem Verhalten zu Metallsalzen eine grosse Uebereinstimmung mit Kalilauge. Sie scheidet mit Leichtigkeit Ammoniak, Anilin und andere Basen aus ihren Salzen ab; auch gegen Jod und Schwefel verhält sie sich wie Kalilauge. Durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff entsteht das Sulfhydrat. Mit Säuren bilden sich die Salze der Base.

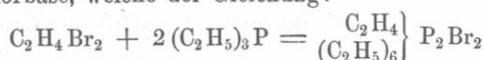
Wird das Dihydrat erhitzt, so beginnt die Zersetzung schon bei 160° ; bei 250° ist dasselbe vollständig in Form flüssiger oder gasförmiger Producte übergegangen, welche im Wesentlichen aus Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxid und Aethylen bestehen. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:



Salze des Aethylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrats lassen sich aus dem Bromid durch Behandlung mit Silbersalzen erhalten; sie werden jedoch vorthellhafter aus dem Hydrat selbst dargestellt, da sie grosse Neigung haben, mit Silbersalzen Doppelverbindungen einzugehen.

Das Dibromid, $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_4) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}_2\text{Br}_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, luftbeständigen Nadeln, welche in Aether unlöslich sind. Das Salz, dessen Darstellung den Ausgangspunkt für sämtliche Verbindungen der Base bildet, entsteht durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Bromäthylen,

oder durch Behandlung des Bromäthyltriäthylphosphoniumbromürs mit Triäthylphosphin, und findet sich daher in den Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren. Bei Anwendung von 1 Vol. Bromäthylen und 3 Vol. Phosphorbase, welche der Gleichung:



entsprechen, erhält man fast die theoretische Menge des Salzes, welches sich jedoch schwierig von geringen Mengen immer mit entstehenden Bromäthyltriäthylphosphoniumbromids befreien lässt, auch gewöhnlich bromwasserstoffsäures Triäthylphosphin und Triäthylphosphinoxid enthält. Um ein ganz reines Salz zu erhalten, wird deshalb das Hydrat mit Bromwasserstoff gesättigt. Merkwürdiger Weise liefert nicht nur Aethylen-, sondern auch Aethylidenbromid dieses Salz. Das Dichlorid,

$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \end{array} \right) \text{P}_2\text{Cl}_2$, wird durch Behandlung des Dibromids oder Dijodids mit Chlorsilber, durch Sättigen der freien Base mit Salzsäure und durch Einwirkung von Aethylen- oder Aethyliden-chlorid auf Triäthylphosphin dargestellt. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, seine concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu grossblättrigen perlgänzenden Krystallen, welche an der Luft zerfliessen.

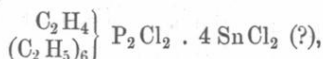
Das Dijodid, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \end{array} \right) \text{P}_2\text{J}_2$, krystallisirt aus Wasser in schönen weissen Nadeln, welche dem trimetrischen System angehören und bei 231° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 458,3 Thle. Salz, bei 12° nur 3,08. Selbst die verdünnte Lösung wird durch Kalilauge krystallinisch gefällt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit und ungemeinen Krystallisationsfähigkeit lässt sich das Salz leicht rein darstellen, und eignet sich daher zur Ueberführung in andere Diphosphoniumverbindungen. Man gewinnt dasselbe am besten durch Digeriren des rohen Bromids mit Silberoxyd, Sättigen des Hydrats mit Jodwasserstoffsäure und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Das bei der Reaction zugleich entstandene Jodid des Oxäthyltriäthylphosphoniums bleibt wegen seiner leichten Löslichkeit in der Mutterlauge zurück. Aus Jodäthylen und Triäthylphosphin lässt sich das Jodid nicht gewinnen.

Das überchlorsaure Salz, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \end{array} \right) \text{P}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$, scheidet sich in zarten, oft zolllangen Nadeln beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung des Hydrats mit Ueberchlorsäure ab. Ausser diesen Salzen sind noch zahlreiche andere dargestellt, welche jedoch im Allgemeinen schlecht krystallisiren und wenig charakteristische Eigenschaften besitzen. Besser krystallisiren die Doppelsalze. Das salzsaure Platinsalz,



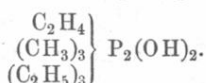
entsteht selbst in verdünnter Lösung des Dichlorids durch Platinchlorid

als blassgelber Niederschlag. Es ist in kaltem und selbst in heissem Wasser fast unlöslich, krystallisirt jedoch aus concentrirter Salzsäure in orangerothern Nadeln, welche dem monoklinen System angehören. Das Goldsalz, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{AuCl}_3$, bildet schöne, goldgelbe, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Quecksilbersalz, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{P}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{HgCl}_2$, und das Zinnsalz,

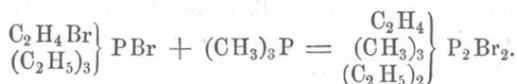


krystallisiren ebenfalls. Das Dijodid bildet mit Jodzink, das Dibromid mit Bromsilber ebenfalls gut krystallisirende Doppelverbindungen.

Aethylentrimethyltriäthylphosphoniumdioxydhydrat,



Das Bromid dieser Base entsteht durch Einwirkung von Trimethylphosphin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür nach folgender Gleichung:



Es ist löslicher, als das Bromid der Hexäthylverbindung und liefert durch Behandlung mit Silberoxyd das Hydrat. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt aus siedendem Wasser in Schuppen.

Paradiphosphoniumverbindungen.

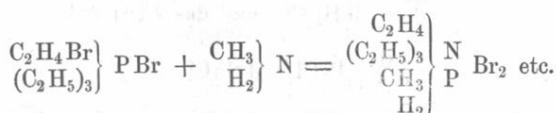
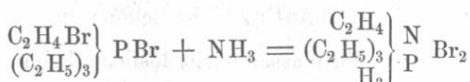
Bei der Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen hat Hofmann das Auftreten einer Base beobachtet, welche dem Aethylenhexäthylphosphoniumhydrat isomer, jedoch selbst, so wie ihr Platinsalz, amorph ist. Die Base bildet sich zunächst neben der gewöhnlichen bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylphosphin, dann durch Einwirkung von Wärme auf Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und durch mehrtägige Digestion von Triäthylphosphin mit Bromvinyl im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180°. Die Paradiphosphoniumverbindungen gehen allmählig wieder in die gewöhnlichen über.

Phosphammoniumverbindungen ¹⁾.

Durch Einwirkung von Ammoniak oder substituirten Ammoniaken auf das früher beschriebene Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür ent-

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 290.

stehen zweisäurige Basen, welche zugleich Stickstoff und Phosphor enthalten. Diese Substanzen, von Hofmann Phosphammoniumverbindungen genannt, entstehen nach folgenden Gleichungen:



Die Körper zeigen im Allgemeinen ein den Diphosphoniumverbindungen analoges Verhalten, zeichnen sich jedoch durch eine geringere Stabilität aus.

Aethylentriäthylphosphammoniumverbindungen.

Das Aethylentriäthylphosphammoniumhydrat, durch Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd dargestellt, bildet nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine alkalische Flüssigkeit. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerlegt sich in Ammoniak und Vinyltriäthylphosphoniumoxydhydrat. Das Bromid entsteht durch Digeriren von Ammoniak mit Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid auf 100°; beim Abdampfen des entstandenen Products bleibt es in Form einer zerfliesslichen Salzmasse, welche zur Entfernung von geringen Mengen Bromammoniums mit Silberoxyd auf dem Wasserbade eingedampft wird, wobei das Ammoniak entweicht.

Das Platinsalz, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N} \text{P} \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist ein blassgelber Niederschlag, welcher aus concentrirter Salzsäure in Krystallen des trimetrischen Systems abgeschieden wird. Das Goldsalz, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N} \text{P} \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{AuCl}_3$, bildet goldgelbe, feine Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Aethylenmethyltriäthylphosphammoniumverbindungen. Das bromwasserstoffsäure Salz, durch Vereinigung von Methylamin mit Triäthylphosphin dargestellt, liefert mit Silberoxyd die kau-

stische Lösung der Base. Das Platinsalz, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N} \text{P} \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$,

krystallisirt aus siedendem Wasser in prächtigen, oft zolllangen Nadeln.

Aethylenteträthylphosphammoniumverbindungen. Sie werden analog den vorigen dargestellt. Das Hydrat, durch Zersetzung des Di-

jodids mit Silberoxyd erhalten, ist sehr beständig, und lässt sich auf dem Wasserbade eindampfen; bei der Destillation zersetzt es sich. Das Chlorid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{P} \text{Cl}_2$, bildet weisse nadelförmige Krystalle. Es ist sehr löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Das Platinsalz, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_4)_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{P} \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt aus Wasser in orangegelben Nadeln, welche dem monoklinen System angehören und hemiëdrisch sind. Das Goldsalz bildet orangegelbe, schwer lösliche Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumverbindungen werden durch Einwirkung von Diäthylamin auf die Phosphorbase dargestellt.

Das Platinsalz, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{P} \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt in rectangulären Tafeln.

Aethyltrimethyltriäthylphosphammoniumverbindungen. Das Bromid entsteht durch Einwirkung von Trimethylamin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{P} \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt in schönen Nadeln. Durch Einwirkung von Triäthylamin auf die Phosphorbase, kann merkwürdiger Weise eine entsprechende Aethylverbindung nicht erhalten werden.

Triphosphoniumverbindungen.

Durch Einwirkung von Chloroform ¹⁾, Bromoform, Jodoform und Chlorkohlenstoff ²⁾ auf Triäthylphosphin entstehen Verbindungen, welche als Salze von Triphosphoniumbasen anzusehen sind.

Wird Jodoform nach und nach zu Triäthylphosphin gesetzt, so entsteht eine hellgelbe, klebrige Masse, welche durch Alkohol weiss und krystallinisch wird, und deren Zusammensetzung nach zwei- bis dreimaligem

Umkristallisiren aus Alkohol der Formel $\left. \begin{matrix} (\text{CH})''' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_9 \end{matrix} \right\} \text{P}_3 \text{J}_3$ entspricht. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Jodzink einen weissen, beim Umkrystallisiren aus Wasser etwas zersetzlichen Niederschlag, $\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{P}_3 \cdot \text{J}_3 + 3 \text{ZnJ}_2$. Durch Behandeln mit Silbersalzen entstehen aus dem Trijodür Salze mit anderen Säuren. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein aus heisser

¹⁾ A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1859, 379. Lond. R. Soc. Proc. 9, 591. ²⁾ A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 488. Lond. R. Soc. Proc. 11, 290.

Salzsäure in blassgelben rectangulären Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $(C_{19}H_{46}P_3Cl_3)_2 \cdot 3PtCl_4$. Beim Behandeln des Trijodürs mit Silberoxyd entsteht kein Trioxydhydrat, sondern das Salz zerfällt unter Bildung von Jodsilber in Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Triäthylphosphinoxyd. Durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff, CCl_4 , auf Triäthylphosphin, welche in ätherischer Lösung und im Kohlensäurestrom vorgenommen werden muss, entsteht eine weisse Krystallmasse, aus welcher durch Platinchlorid ein Platindoppelsalz von der Formel $\left(\begin{smallmatrix} (CH)''' \\ (C_2H_5)_9 \end{smallmatrix} P_3Cl_3 \right)_2 \cdot 3PtCl_4$ gefällt wird, während die Mutterlauge salzsaures Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür und Triäthylphosphinoxyd enthält. Hofmann betrachtet diese Körper als Zersetzungsproducte der ursprünglich aus Chlorkohlenstoff und Triäthylphosphin entstehenden Basen $\begin{smallmatrix} (C)''' \\ (C_2H_5)_{12} \end{smallmatrix} P_4Cl_4$ und $\begin{smallmatrix} (CCl)''' \\ (C_2H_5)_9 \end{smallmatrix} P_3Cl_3$, welche wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht rein darzustellen sind.

Phosphide.

Es sind nur wenige Repräsentanten dieser, den Amiden analogen Verbindungen bekannt. Ausser dem Phosphid der Mono- und Trichlor-essigsäure existiren noch einige Abkömmlinge des Sulfocarbamids, $CS \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$, welche an Stelle des einen Stickstoffatoms Phosphor enthalten.

Monochloracetylphosphid¹⁾, $CH_2ClCOPH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Chloracetylchlorid. Es ist ein weisses, etwas ins Gelbliche spielende Pulver, welches in feuchtem Zustande langsam in Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zerlegt wird. Trichloracetylphosphid²⁾, CCl_3COPH_2 , entsteht durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Trichloracetylchlorid und auf Perchlorameisensäureäthyläther, $\begin{smallmatrix} COCl \\ C_2Cl_5 \end{smallmatrix} O$. Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Acetylchlorid ein Phosphid zu erlangen, ist nicht gelungen.

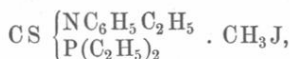
Sulfoharnstoffderivate³⁾, Phenylsenfö, C_6H_5NCS , und Triäthylphosphin verbinden sich unter starker Erwärmung mit einander nach folgender Gleichung:



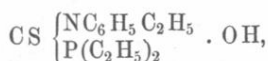
Die Substanz, welche am besten durch Zusammenbringen der ätherischen Lösung beider Componenten dargestellt wird, krystallisirt in

¹⁾ Steiner, Berl. chem. Ges. 8, 1178. ²⁾ Cloëz, Ann. chim. phys. (3) 17, 309. ³⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 36.

monoklinen Krystallen, welche eine beträchtliche Grösse erreichen können. Sie ist unlöslich in Wasser, wird dagegen von kaltem und heissem Alkohol in fast jedem Verhältniss aufgenommen. In kaltem Aether ist sie ebenfalls unlöslich, löslicher in heissem. Der Körper zeigt stark basische Eigenschaften und löst sich selbst in den verdünntesten Säuren, wobei nicht selten gut krystallisirende Salze entstehen, aus denen die Base durch vorsichtigen Zusatz von Kali oder Ammoniak abgeschieden wird. Das Chlorid, $\text{CSNP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, krystallisirt in prächtigen, oft zolllangen Nadeln von der Farbe des Schwefelcadmiums. In einer grösseren Menge Wassers gelöst, wird das Salz in Phenylsenföf und salzsaures Triäthylphosphin zerlegt. Aus der concentrirten Lösung scheidet Ammoniak den freien Harnstoffkörper ab; ist die Lösung verdünnt, und erhitzt man zum Sieden, so entsteht Phenylsulfocarbamid und Triäthylphosphin. Das Bromid gleicht dem Chlorid. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet einen hellgelben, schwach krystallinischen Niederschlag. Ein salpetersaures Salz ist nicht zu erhalten, da Salpetersäure den Harnstoff unter Bildung von Phenylsenföf und Oxydirung der Phosphorbase zersetzt. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Substanz zu einem neuen Körper,



welcher in prachtvollen Nadeln von goldgelber Farbe krystallisirt. Das diesem Körper entsprechende Chlorid giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Doppelsalz. Beim Behandeln der Jodmethylverbindung mit Silberoxyd entsteht das Hydrat



welches mit Salzsäure und Platinchlorid das Platindoppelsalz regenerirt. Beim Kochen wird das Hydrat in Phenylsenföf und Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat zersetzt.

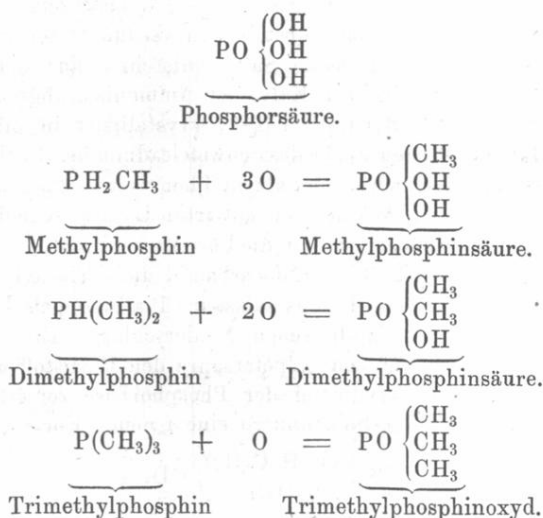
Aus Trimethylphosphin und Phenylsenföf entsteht ein der Aethylverbindung analoger Körper, welcher nicht zu krystallisiren scheint, jedoch ein krystallinisches Chlorid bildet.

Aus Allylsenföf und Triäthylphosphin entsteht eine dem Phenylkörper vollkommen ähnliche Verbindung, welche mit ungemeiner Leichtigkeit in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten wird. Das Platindoppelsalz derselben ist ein hellgelber, schuppiger, seideglänzender Niederschlag, welcher in siedendem Wasser schmilzt.

Derivate der Phosphorsäure.

Die primären, secundären und tertiären Phosphine gehen, wie bereits angeführt wurde, durch Oxydation in sauerstoffhaltige Verbindungen über. Diese können als organische Abkömmlinge der dreibasischen

Phosphorsäure betrachtet werden, in welcher ein, zwei oder sämtliche drei Hydroxyle durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, wie folgende Formeln der Methylverbindungen zeigen:

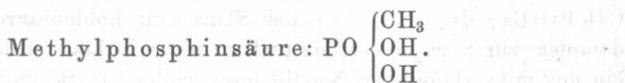


Die Oxydationsproducte der primären Phosphinbasen sind zweibasische, diejenigen der secundären einbasische Säuren, während aus den tertiären Phosphinen Oxyde entstehen, welche einen schwach basischen Charakter besitzen.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entstehen aus den Phosphinsäuren Säurechloride, z. B. aus Dimethyl- und Methylphosphinsäure die Chloride $\text{PO} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$ und $\text{PO} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$.

In der Phenylphosphinsäure können die Wasserstoffatome des Phenyls durch die verschiedenartigsten Elemente und Radicale, wie NO_2 , NH_2 etc. ersetzt werden, wodurch substituirte Phenylphosphinsäuren entstehen.

Wirkt statt des Sauerstoffs Schwefel oder Selen auf die tertiären Phosphine ein, so werden den Oxyden entsprechende Schwefel- und Selenverbindungen gebildet; aus Trimethylphosphin entsteht z. B. Trimethylphosphinsulfid, $\text{PS} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, und Trimethylphosphinselenid, $\text{PSe} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.



Die Methylphosphinsäure¹⁾ bildet eine weisse, dem Wallrath ähnliche Krystallmasse, welche hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich ist. Sie schmilzt bei 105° und ist grösstentheils ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen entwickelt sich jedoch ein brennbares Gas, und es bleibt ein mit wenig Phosphorsäure gemengter kohligter Rückstand. Die Säure ist in Wasser leicht löslich; die Lösung röthet Lackmus und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. In Alkohol ist sie ebenfalls löslich, etwas weniger in Aether.

Zur Darstellung der Säure wird ein langsamer Strom von Methylphosphin, wie es aus dem rohen Zinkdoppelsalz erhalten wird, in rauchende Salpetersäure geleitet. Der Gehalt des Methylphosphins an Phosphorwasserstoff, durch welchen anfangs kleine Explosionen entstehen, veranlasst die Anwesenheit von mehr oder weniger Phosphorsäure in dem Oxydationsproduct. Dieses wird daher, nachdem die Salpetersäure durch mehrfaches Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt ist, mit Bleioxyd gekocht, und das in Wasser unlösliche Bleisalz in Essigsäure gelöst, wobei phosphorsaures Blei zurückbleibt. Die essigsäure Lösung liefert nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Essigsäure auf dem Wasserbade, die Säure als ölige, bald erstarrende Masse.

Die Methylphosphinsäure bildet saure und neutrale Salze. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von kohlensauren Salzen auf die Säure, oder bei unvollkommener Sättigung derselben mit freien Basen, die zweiten durch vollständige Sättigung. Die sauren Salze reagiren sauer, die neutralen alkalisch. Die leicht löslichen Alkalisalze sind wenig krystallisationsfähig; die Ammoniaksalze hinterlassen beim Abdampfen die freie Säure. — Methylphosphinsaures Silber. Das saure Salz wird durch Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz in schönen weissen Nadeln erhalten. In Berührung mit Wasser und selbst Alkohol wird es leicht in das neutrale Salz $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{Ag}_2$ umgewandelt. Letzteres ist ein weisser, amorpher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Methylphosphinsaures Blei. Beim Kochen der wässrigen Säurelösung mit einer unzureichenden Menge Bleioxyd scheidet sich das neutrale Salz als weisses amorphes Pulver aus, während beim Erkalten der Flüssigkeit das saure Salz in langen, glänzenden, weissen Nadeln anschießt, welche durch Wasser zerlegt werden. Das neutrale Salz $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{Pb}$, welches ein weisses, in Wasser unlösliches, in Essigsäure lösliches Pulver bildet, wird auch durch Zer-

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 104.

setzung des Barytsalzes mit Bleizucker erhalten. Das Barytsalz, $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{Ba}$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt, Verdampfen zur Syrupconsistenz und Fällern mit Alkohol dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver.

Methylphosphinsäurechlorid ¹⁾, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$, entsteht durch

Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Methylphosphinsäure, welche langsam und in kleinen Portionen gemischt werden, und wird aus dem Reactionsproduct durch fractionirte Destillation gewonnen. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Das Chlorid ist eine blendend weisse krystallinische Masse, welche bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. Durch Wasser wird es mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von Salzsäure und Methylphosphinsäure zersetzt; durch Alkohol entsteht Aethylchlorid. Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls darauf ein.

Aethylphosphinsäure, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$. Die Säure, ganz analog der

Methylverbindung dargestellt, schmilzt bei 44° und lässt sich destilliren. Sie ist in Wasser, von dem sie anfangs schwer benetzt wird, ausserordentlich löslich. Das äthylphosphinsaure Silber, $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3\text{Ag}_2$, ist ein amorphes, gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser.

Isopropylphosphinsäure, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, bildet eine in Wasser und

noch mehr in Alkohol lösliche, paraffinähnliche Masse, welche zwischen 60° und 70° schmilzt. Zur Darstellung wird salzsaures Isopropylphosphin mit rauchender Salpetersäure behandelt, das gelöste Product zur Entfernung der Phosphorsäure mit Ammoniak gesättigt, nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure mit essigsaurem Blei gefällt, und die abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und abgedampft. Das Silbersalz, $\text{C}_3\text{H}_7\text{PO}_3\text{Ag}_2$, ist ein amorphes, weisses Pulver.

Isobutylphosphinsäure, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, auf dieselbe Weise wie

die Propylverbindung erhalten, bildet ebenfalls eine paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche bei 100° schmilzt. Das Silbersalz, $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{Ag}_2$, ist ein amorpher, weisser Niederschlag.

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 306.

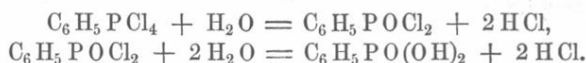
Amylphosphinsäure, $\text{PO} \begin{cases} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$. Zu ihrer Darstellung wird

das Amylphosphin in eine Mischung von gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und einer Säure von 1,2 gegossen, da sich die Base bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein entzündet. Die Reinigung erfolgt auf dem angegebenen Wege. Die Säure scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen aus, welche bei 160° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leichter löslich. Das Silbersalz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{Ag}_2$, ist amorph.

Phenylphosphinsäure, Phosphenylsäure ¹⁾ $\text{PO} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$.

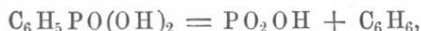
Die Säure bildet farblose, schiefe, rhombische, glasglänzende Blättchen, welche bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 23,2 Thle. Säure.

Die Phenylphosphinsäure entsteht durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid, -chlorobromid oder -oxychlorid mit Wasser:



Zu ihrer Darstellung trägt man am einfachsten das Chlorid in kleinen Mengen in Wasser ein, erwärmt und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade ein, worauf die stark concentrirte Lösung die krystallinische Säure liefert.

Wird die Phenylphosphinsäure einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser, während gleichzeitig der Pyrophosphorsäure ähnliche Phenylpyrophosphinsäuren entstehen, welche beim Auflösen in Wasser wieder in Phenylphosphinsäure übergehen. Beim raschen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt die Säure in Benzol und Metaphosphorsäure:



während beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und Phosphorsäure gebildet werden:

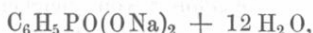


Erhitzt man Phenylphosphinsäure mit Brom und Wasser auf 100° , so entsteht Dibrombenzol, Phosphorsäure und Bromwasserstoff:

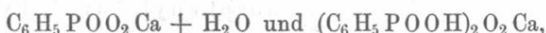


¹⁾ Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 321.

Salze der Phenylphosphinsäure. Die Säure liefert zwei Reihen von Salzen und Aethern, von denen die sauren Aether sich wie einbasische Säuren verhalten. Neutrales phenylphosphinsaures Natron,



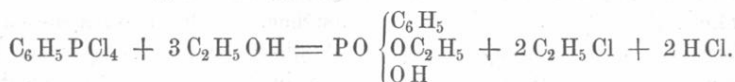
wird durch Sättigen der freien Säure mit Natron bis zur alkalischen Reaction, Eindampfen auf dem Wasserbade und im Vacuum über Schwefelsäure in spiessigen Krystallen erhalten. Das saure Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, aus der Säure und der entsprechenden Menge kohlen-sauren Natrons dargestellt, bildet prismatische, leicht verwitternde Kry-stalle. Die entsprechenden Kalisalze krystallisiren schlecht. Das neu-trale und saure Kalksalz,



bilden weisse, glänzende Krystallblättchen. Saurer phenylphosphin-saurer Strontian, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{POOH})_2\text{O}_2\text{Sr}$, ist ein weisses Pulver. Das neutrale Zinksalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{POO}_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$, durch Neutralisiren einer concentrirten Säurelösung mit kohlen-saurem Zink dargestellt, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Das Kupfersalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{POO}_2\text{Cu}$, dem Zinksalz analog dargestellt, ist ein dem kohlen-sauren Kupfer ähn-liches Krystallpulver.

Aether und Aethersäuren der Phenylphosphinsäure.

Phenyläthylätherphosphinsäure, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf absoluten Alkohol:



Sie bildet eine syrupdicke, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirbar ist und mit Wasser in

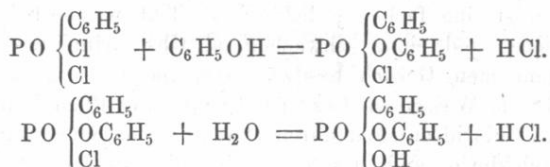
Phenylphosphinsäure und Alkohol zerfällt. Das Silbersalz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OAg} \end{Bmatrix}$, ist frisch gefällt weiss, färbt sich jedoch bald dunkel.

Phenylphosphinsäurediäthyläther, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf phenylphosphinsaures Silber dargestellt, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 267° siedet und einen eigenthümlichen, an Senföl erinnernden Geruch besitzt. Phenylphosphin-

säuredimethyläther, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3, \\ \text{OCH}_3 \end{Bmatrix}$ analog der Aethylverbindung dargestellt, ist eine bei 247° siedende, ebenfalls farblose, dicke Flüssigkeit.

Phenolpherylphosphinsäure, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5. \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$. Das Chlorid

dieser Säure entsteht durch Einwirkung von 1 Molecül Phosphenyloxychlorid auf 1 Molecül Phenol und wird durch Wasser in die Säure übergeführt:



Das durch Erhitzen der beiden Substanzen erhaltene Product wird destillirt, das oberhalb 360° Uebergehende mit Wasser gekocht, der feste Rückstand zur Entfernung von etwa gebildetem neutralem Aether in Ammoniak gelöst und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Dieselbe bildet haarfeine, lange Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind, sie schmelzen bei 57° . Das

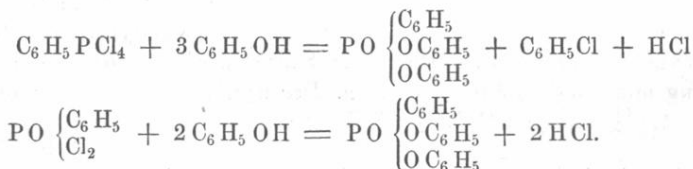
Ammonsalz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5, \\ \text{ONH}_4 \end{Bmatrix}$ krystallisirt beim Stehen der ammoniakali-

schen Lösung in Säulen. Das Silbersalz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5, \\ \text{OAg} \end{Bmatrix}$ wird aus Wasser

in schönen seideglänzenden Nadeln erhalten. Phenylphosphinsäure-

diphenoläther, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5, \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{Bmatrix}$ bildet feine Nadeln, welche bei $63,5^\circ$ schmel-

zen. Er ist unlöslich in Wasser, jedoch so leicht löslich in Alkohol und Aether, dass er nur daraus schwer krystallisirt erhalten werden kann. Der Aether entsteht neben Chlorbenzol bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol und kann auch durch Behandlung des letzteren mit Phosphenyloxychlorid dargestellt werden:

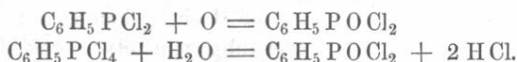


Das Reactionsproduct von Phosphenyltetrachlorid und Phenol wird durch Destillation von Monochlorbenzol befreit, worauf die über 360°

siedende ölige Masse, welche beim Reiben mit einem Glasstab in einer Kältemischung erstarrt, aus heissem, wässrigem Alkohol umkrystallisirt wird. Durch rauchende Salpetersäure scheint aus dem Phenoläther eine flüssige Nitroverbindung zu entstehen; alkoholische Natronlauge zerlegt den Aether in seine Componenten, während er von wässriger nicht angegriffen wird.

Phenylphosphinsäurechlorid, Phosphenyloxychlorid,
 $C_6H_5POCl_2$.

Dasselbe ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 258^0 unter Bräunung siedet und einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch besitzt. Das specif. Gewicht ist bei $20^0 = 1,375$. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Phenylphosphinsäure zerlegt. Das Chlorid entsteht durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in Phosphenylchlorid und durch Einwirkung von Wasser oder von Hydroxyl enthaltenden Substanzen auf Phosphenyltetrachlorid:



Dasselbe wird jedoch am zweckmässigsten durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Tetrachlorid dargestellt, wobei ausserdem Schwefelsäurechlorid entsteht, welches durch ein- oder zweimalige Rectification fortgeschafft werden kann:



Nitrophenylphosphinsäure¹⁾, Nitrophosphenylsäure,
 $PO \begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ OH \\ OH \end{cases}$. Die Säure krystallisirt aus Aether in weissen, con-

centrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen. Sie schmilzt bei 132^0 und erstarrt wieder bei 105^0 ; über 100^0 erhitzt wird sie unter Explosion zersetzt. In feuchter Luft ist sie zerfliesslich, in Alkohol, sowie in Aether äusserst leicht löslich; die wässrige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Phenylphosphinsäure mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100 bis 105^0 erhitzt und die Lösung des Productes, welches noch Phenylphosphinsäure enthält, in der Kälte mit kohlensaurem Baryt behandelt, wobei nur das Barytsalz der Nitrosäure in Lösung geht. Die freie Säure wird daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen. Der neutrale nitrophosphenylsaure Baryt, $PO \begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ O_2Ba \end{cases} + 2H_2O$, bildet gelbe, lebhaft glänzende Blättchen, ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. 100 Thle.

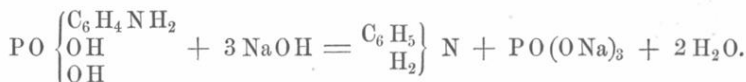
¹⁾ A. Michaelis u. Benzing, Berl. chem. Gesellsch. 8, 501. 1311.

Wasser lösen bei 22° 0.844 Thle., dagegen bei 100° nur 0.464 Thle. Salz. Das saure Salz, $(\text{POC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{H})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet weisse Blättchen; es krystallisirt schwieriger. Das Silbersalz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{O Ag} \\ \text{O Ag} \end{Bmatrix}$, ist sehr schwer löslich in Wasser, aus welchem es in weissen Blättchen krystallisirt. Das Kalksalz ist ein weissgelbes, das Bleisalz ein weisses, amorphes Pulver.

Amidophenylphosphinsäure¹⁾, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$. Dieselbe bil-

det feine, weisse, glänzende Nadeln; beim Erhitzen schmilzt sie nicht; sie färbt sich bei 280° unter Zersetzung blaugrün; sie ist löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohl und unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0.43 Thle., bei 100° 0.52 Thle. der Säure. Zu ihrer Darstellung wird Nitrophenylphosphinsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Product mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, und das eingedampfte Filtrat mit Alkohl behandelt, welcher die Säure unter Zurücklassung einer rothen Substanz löst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe rein erhalten.

Wird die Amidophenylphosphinsäure mit Natronkalk destillirt, so zerfällt sie in Anilin und phosphorsaures Natron:



Die Verbindung zeigt nur schwach basische Eigenschaften; sie löst sich zwar in Salzsäure, bildet jedoch damit keine krystallisirbaren Salze. Basen gegenüber verhält sie sich als eine ziemlich starke, zweibasische Säure. Das Silbersalz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{O Ag} \\ \text{O Ag} \end{Bmatrix}$, durch Fällung des Ammoniak-salzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, ist ein gelbweisses Pulver. Das neutrale Bleisalz ist ein weisses, das Kupfersalz ein blaugrünes Pulver.

Diazophenylphosphinsäure, Diazophosphenylsäure²⁾. Die freie Säure ist nicht bekannt. Das salpetersaure Salz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NO}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix} + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Behandlung einer heissen Lösung von Amidophenylphosphinsäure in Salpetersäure mit salpetriger Säure. Es scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Salpetersäure rein erhalten. Das Salz krystallisirt in gut ausgebil-

¹⁾ A. Michaelis und Benzinger, Berl. chem. Gesellsch. 9, 513.

²⁾ A. Michaelis u. Benzinger, daselbst 9, 515.

deten, weissen Prismen, welche bei 188° schmelzen und, darüber erhitzt, explodiren. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Ueber 130° erhitzt verliert es 2 Mol. Wasser; durch Kochen mit Natronlauge wird salpetersaures Natron gebildet, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung der freien Diazosäure, welche jedoch nicht isolirt werden kann. Die salpetersaure Diazophenylphosphinsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure; die Salze sind gelb und roth gefärbt. Das Kalisalz, $C_6H_4N_3O_3PO_3K_2 + H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln. Das Barytsalz, $C_6H_4N_3O_3PO_3Ba + 3H_2O$, rothgelbe, glänzende Nadeln. Das Silbersalz ist ein schönes, rothes, amorphes Pulver.

Trichlortolylphosphinsäure $^1) PO \begin{cases} C_7H_4Cl_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$. Die Säure

bildet weisse, bis grauweisse Blättchen; sie schmilzt bei $190,5^{\circ}$ und ist nicht unzersetzt destillirbar. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Die Säure entsteht aus Tolylyphosphinchlorid, $C_7H_7 \begin{cases} \\ Cl_2 \end{cases} P$, welches in geringen Mengen, neben viel Stilben und Dibenzyl beim Durchleiten von Toluol und Dreifach-Chlorphosphor durch glühende Röhren erhalten wird. Die Tolylverbindung, welche nicht in reinem Zustande zu isoliren ist, wird zur Darstellung der Säure mit Wasser und dann mit Chlor behandelt.

Das Silbersalz, $PO \begin{cases} C_7H_4Cl_3 \\ OAg \\ OAg \end{cases}$, ist ein weisses Pulver, welches sich am Lichte bräunt, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Naphtylphosphinsäure, $PO \begin{cases} C_{10}H_7 \\ OH \\ OH \end{cases}$.

Die Säure $^2)$, durch Behandlung von Naphtylphosphintetrachlorid, $C_{10}H_7PCl_4$, mit Wasser dargestellt, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 190° und wird bei stärkerem Erhitzen zuletzt unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure zerlegt. Das Silbersalz, $C_{10}H_7PO(OAg)_2$, fällt beim Vermischen von naphtylphosphinsaurem Ammon mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser Niederschlag aus, welcher am Licht bald schwarz wird.

$^1)$ A. Michaelis und Lange, Berl. chem. Gesellsch. 8, 502, 1313.
 $^2)$ W. Kelbe, daselbst 9, 1051.



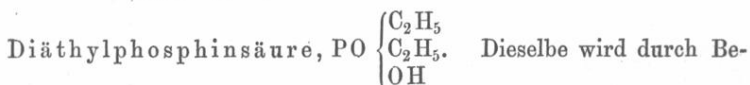
Die Säure ¹⁾ bildet eine paraffinartige, an der Luft braun werdende Krystallmasse, welche bei 76° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; die Lösungen reagieren sauer.

Zur Darstellung der Dimethylphosphinsäure wird die Lösung von salzsaurem Dimethylphosphin mit rauchender Salpetersäure vermischt, wobei Erwärmung unter Entwicklung von salpetersauren Dämpfen eintritt. Die Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft, letztere durch Erhitzen und durch Kochen mit Silberoxyd fortgeschafft, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Silber befreit, und die Säure durch Abdampfen auf dem Wasserbade gewonnen.

Die Säure bildet nur eine Reihe von Salzen. Das dimethylphosphinsäure Silber, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3\text{Ag}$, durch Sättigen der rohen, noch Salzsäure haltigen Säure mit Silberoxyd, Abdampfen der filtrirten Lösung und Fällung mit absolutem Alkohol dargestellt, bildet feine, verfilzte, weisse Nadeln, welche ausserordentlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether sind. Das dimethylphosphinsäure Blei, durch Kochen der Säurelösung mit überschüssigem kohlen-saurem Blei dargestellt, bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade einen klaren Firniss, welcher, mit einem harten Körper berührt, Neigung zum Krystallisiren zeigt. Das Barytsalz hat dieselben Eigenschaften.



dem Monomethylphosphinsäurechlorid durch Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Dimethylphosphinsäure dargestellt und durch fractionirte Destillation in reinem Zustande gewonnen. Die schön krystallisirende Substanz schmilzt bei 66° und siedet constant bei 204°. Durch Wasser wird das Chlorid in Dimethylphosphinsäure und Salzsäure zerlegt. Mit Ammoniak resp. Anilin entsteht das Amid resp. Anilid der Dimethylphosphinsäure.



handlung von Diäthylphosphin mit Salpetersäure erhalten. Sie ist eine Flüssigkeit, welche selbst bei — 25° nicht fest wird. Das Silbersalz, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$, bildet feine, verfilzte Nadeln.

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 108. ²⁾ Derselbe, daselbst 6, 306.

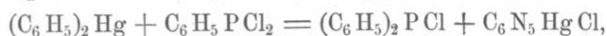
Diisopropylphosphinsäure, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7, \text{ aus Diisopropylphosphin} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$

phin mittelst Salpetersäure dargestellt, ist eine in Wasser unlösliche, ölige Verbindung, deren Silbersalz eine theerartige Masse bildet.

Diisobutylphosphinsäure und Diamylphosphinsäure sind in Wasser unlösliche Oele, deren Silbersalze nicht krystallisiren.

Diphenylphosphinsäure¹⁾, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5. \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ Die Säure wird durch

Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid und Behandeln des in Alkohol löslichen Theils des Products mit Wasser und Salpetersäure dargestellt. Es entsteht hierbei jedenfalls zunächst Diphenylphosphinchlorid nach der Gleichung:



welches durch Wasser zuerst in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POH}$ und durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$ übergeführt wird.

Die Säure bildet schneeweiße sehr lange Nadeln; sie ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 171° . In Ammoniak ist sie löslich und

durch Säuren wieder fällbar. Das Silbersalz, $\text{PO} \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5, \text{ durch Fällung} \\ \text{O Ag} \end{Bmatrix}$ des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, weissen Nadeln.

Triäthylphosphinoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$.

Dasselbe²⁾ krystallisirt in schönen feinen Nadeln, welche eine beträchtliche Länge erreichen können. In Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Oeltropfen ab, welche erst erstarren, nachdem jede Spur des Lösungsmittels ausgetrieben ist. Aether scheidet dasselbe ebenfalls als Flüssigkeit aus der alkoholischen Lösung ab. Das Oxyd schmilzt bei 44° und siedet bei 240° (corrig.).

Das Triäthylphosphinoxyd entsteht beim Erhitzen von Tetraäthylphosphoniumoxydhydrat und durch Einwirkung von Sauerstoff auf Triäthylphosphin. Es bildet sich daher sehr leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Triäthylphosphins. Nach Hofmann können die

¹⁾ A. Michaelis und Fr. Graeff, Berl. chem. Ges. 8, 1304.

²⁾ A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. I, 7. Pebal, ibid. 120, 194. Crafts und Silva, Berl. chem. Ges. 4, 864.

Rückstände, welche bei der Bereitung der tertiären Phosphorbase aus Zinkäthyl und Dreifach-Chlorphosphor nach der Destillation der Chlorzinkverbindung mit Kali bleiben (S. 691), zu seiner Darstellung benutzt werden, indem man dieselben einfach der Destillation unterwirft; das übergelassene Oxyd wird zunächst durch Eindampfen, dann durch Einwirkung von Aetzkali von Wasser befreit, und das erhaltene Product nochmals der Destillation unterworfen. Nach Carius erhitzt man zu seiner Darstellung Phosphor und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160° und behandelt das Product mit Alkohol. Das Oxyd zeigt nur wenig Neigung, sich mit anderen Körpern zu vereinigen, liefert jedoch mit einigen Salzen Verbindungen. Die Jodzinkverbindung,



wird aus Alkohol in monoklinen Krystallen erhalten, welche bei 99° schmelzen. Durch Versetzen von einer gesättigten Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol, mit dem wasserfreien Oxyd setzt sich die Platinverbindung, $(C_2H_5)_3PO \cdot (C_2H_5)_3PCl_2 \cdot PtCl_4$, in ebenfalls monoklinen Krystallen ab. Mit schwefelsaurem Kupfer bildet das Oxyd die Verbindung $CuSO_4 \cdot 3(C_2H_5)_3PO$, spröde Krystalle von der Farbe des Eisenvitriols. Auch mit Goldchlorid entsteht ein krystallinisches Product. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure kann aus dem Oxyd eine äusserst zerfliessliche Krystallmasse erhalten werden, welcher nach Hofmann die Formel $(C_2H_5)_3PO + (C_2H_5)_3PCl_2$ zukommt, während nach Versuchen von Crafts und Silva andere Producte entstehen sollen.

Das Trimethylphosphinoxid gleicht in jeder Beziehung der Aethylverbindung.

Triäthylphosphinsulfid, $(C_2H_5)_3PS$.

Die Verbindung ¹⁾ bildet grosse, blendend weisse Krystalle des rhomboëdrischen Systems. Sie schmilzt bei 94° und erstarrt wieder bei 88° . Ueber den Siedepunkt des Wassers erhitzt, verflüchtigt sie sich rasch unter Verbreitung weisser Dämpfe und eines eigenthümlichen, unangenehmen, schwefelartigen Geruchs. In siedendem Wasser ist das Triäthylphosphinsulfid leicht löslich, und wird daraus beim Erkalten in prachtvollen Krystallen abgeschieden; Alkalien scheiden dasselbe ebenfalls aus seiner wässerigen Lösung ab. Noch leichter, als in Wasser, ist es in Alkohol und Aether, fast unbegrenzt in Schwefelkohlenstoff löslich, ohne jedoch aus diesen Lösungen gut zu krystallisiren. Das Sulfid entsteht beim directen Zusammenbringen von Schwefel mit der Phosphorbase,

¹⁾ A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **114**, 23.
A. W. Hofmann, ibid. Suppl. **1**, 21.

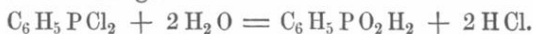
wobei so starke Erwärmung eintritt, dass der Schwefel schmilzt. Es bildet sich ausserdem bei der Einwirkung einiger Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelstickstoff und Mercaptan auf Triäthylphosphin. Zur Darstellung trägt man Schwefelblumen in eine ätherische Lösung der Base ein, dampft, sobald kein Schwefel mehr gelöst wird, den Aether ab und zieht mit Wasser aus. Wird die alkoholische Lösung des Sulfids mit Quecksilberoxyd, salpetersaurem Silber oder essigsauerm Blei gekocht, so bildet sich Triäthylphosphinoxyd, während in wässriger Lösung diese Reaction nicht stattfindet. Die Selenverbindung, der Schwefelverbindung analog dargestellt, bildet ebenfalls schöne Krystalle, welche bei 112° schmelzen.

Diäthylphenylphosphinoxyd ¹⁾, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \right\} \text{PO}$, durch Zersetzung des Diäthylphenylphosphindichlorids mit Wasser dargestellt, bildet farblose, durchsichtige Nadeln, welche bei 55 bis 56° schmelzen. Der Siedepunkt des Oxyds liegt bei 360° . In Wasser ist es äusserst löslich und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Sein Geruch ist angenehm und erinnert an Obst. Die entsprechende Schwefelverbindung, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \right\} \text{PS}$, welche durch dieselbe Einwirkung von Schwefel auf Diäthylphenylphosphin erhalten wird, krystallisirt ebenfalls.



Die Säure ²⁾ ist eine weisse, feste Substanz, welche in Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei ungefähr 70° und erstarrt wieder bei 66° . In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in warmem sehr leicht löslich. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls löslich.

Sie entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid nach folgender Gleichung:



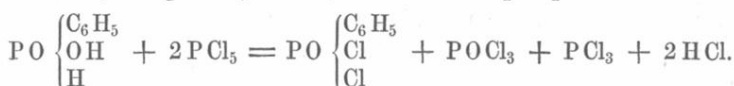
Diese Reaction ist der Bildung von phosphoriger Säure aus Dreifach-Chlorphosphor durchaus analog. Zu ihrer Darstellung lässt man Phosphenylchlorid langsam in Wasser tropfen, erwärmt die Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt, dampft im Kohlensäurestrom ein, und reinigt die beim Erkalten ausgeschiedene Säure durch Abwaschen mit Wasser.

Die phosphenylige Säure wird durch oxydirende Substanzen, wie Quecksilberchlorid, schweflige Säure, leicht zu Phenylphosphinsäure oxydirt. Bei der Destillation zerfällt sie in Benzol, Metaphosphorsäure und Phenylphosphin, welches letztere jedoch nur in kleinen Mengen auftritt:



¹⁾ A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 354. ²⁾ Daselbst S. 303.

Bei der Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht Phosphinsäurechlorid, Phosphoroxychlorid, Dreifach-Chlorphosphor und Salzsäure:



Die phosphenylige Säure ist einbasisch. Das Kalisalz,



durch Versetzen der wässerigen Säurelösung mit Kalihydrat dargestellt, bildet kleine, weisse, glänzende Nadeln. Das Ammonsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H}\cdot\text{NH}_4$, bildet milchweisse Krystalle. Das Barytsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, wird durch Neutralisation der wässerigen Säure mit Baryt dargestellt und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, schief rhombischen Krystallen ab. Das Bleisalz krystallisiert ebenfalls. Das Eisenoxysalz bildet ein weisses, körniges Pulver.

Diphosphobenzol¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_2\text{OH}$.

Dieses Derivat des Phenylphosphins, welches in seiner Zusammensetzung an die Diazokörper erinnert, ist ein schön gelbes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es hat einen phosphinartigen Geruch, bleibt an der Luft unverändert; beim Erhitzen verbrennt es mit starkem Rauch. Es löst sich in der Wärme in Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Verdampfen Phosphorsäure und Phosphenylsäure hinterlässt. Zur Darstellung des Diphosphobenzols leitet man durch Kalihydrat getrocknetes, selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas in Phosphenylchlorid, wobei Salzsäure entweicht, während das Chlorid in eine zähe, gelbliche Flüssigkeit übergeht. Diese liefert beim Behandeln mit Wasser oder besser mit Alkohol die neue Verbindung, welche über Schwefelsäure getrocknet wird.

¹⁾ Michaelis, Berl. chem. Ges. 8, 499.