tion. Bei einer der Reaktionen — Oxydation oder Reduktion — hätte dann eine Umlagerung stattgefunden, ähnlich derjenigen, welche von Fumarsäure zu Maleinsäure (von Diphenyl(Diphenylen)äthan- zu (Diphenylen)methan-derivaten — Hydrobenzöine, Benzophenon; Benzil, Diphenylglycolsäure; Phenantrenchinon, Diphenylenglycolsäure —, von Pinakonen zu Pinakolinen) führt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und es ist auch eine Vergleichung des Verhaltens mehrbasischer ungesättigter Säuren gegen verschiedene Oxydationsmittel schon in Angriff genommen.

409. L. Czimatis: Ueber gemischte, aromatische, tertiäre Phosphine und die Verbindungen derselben mit Schwefelkohlenstoff.

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

(Eingegangen am 18. August.)

Nachdem von Panek und dem einen von uns¹⁾ eine bequeme Methode zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids gefunden war, konnte die Darstellung der entsprechenden, alkylirten, aromatischen Phosphine keine Schwierigkeit mehr bieten. In der That ist es uns leicht gelungen, durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die aromatischen Phosphorchlorüre diese Verbindungen zu erhalten. Die Einwirkung von Zinkmethyl und -äthyl auf Tolylyphosphorchlorür ist noch eine sehr heftige, so dass eine Verdünnung mit Benzol und Abkühlen nöthig ist, während das Xylylphosphorchlorür viel träger gegen die Zinkalkyle reagirt. Nachdem das Verdünnungsmittel abdestillirt, wurde die Zinkdoppelverbindung in bekannter Weise mit Natronlauge²⁾ zersetzt und die abgeschiedene Base getrocknet und fraktionirt.

p-Dimethyltolylphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{P}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}}}$. Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 210° siedet und bei -10° nicht erstarrt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.05	71.48 pCt.
H	8.55	8.60 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 203.

²⁾ Bei Anwendung käuflichen Zinkalkyls trat zuweilen eine Abscheidung von zwei nicht mischbaren Schichten ein, von denen die untere dickflüssige sich mit Wasser (nicht mit Natronlauge) mischen liess und wahrscheinlich aus Phosphinoxyd bestand, herrührend von einem Gehalt des Zinkalkyls an Zinkalkylat.

Die Verbindung hat basische Eigenschaften, ist löslich in Säuren. Aus der salzsaurer Lösung fällt durch Platinchlorid ein Doppelsalz in gelben Flocken nieder. An der Luft oxydirt sich das Phosphin nicht, trägt man aber in dasselbe Quecksilberoxyd ein, so wird unter heftiger Reaktion das Dimethylphenylphosphinoxyd, $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, gebildet. Man schüttelt mit Wasser, filtrirt vom abgeschiedenen Quecksilber und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade. Das Oxyd hinterbleibt dann als dicke ölige Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Mit Platinchlorid konnte keine Doppelverbindung erhalten werden, dagegen leicht mit Quecksilberchlorid. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Oxyds eine Lösung des letzteren Salzes, so entsteht die Doppelverbindung als weisser, pulveriger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst. Aus der heissen Lösung erhält man die Verbindung beim Erkalten in feinen, seidenglänzenden Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt. Die Analyse ergab 56.05 pCt. Quecksilber, während die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 56.03 pCt. verlangt. Es liegt also wahrscheinlich die Quecksilberchloridverbindung des Hydroxyds, $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, vor. Ueberhaupt scheinen die Oxyde der aromatischen Phosphine leicht in Hydroxyde überzugehen. Beim Triphenylphosphin existirt nur diese Verbindung. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Tolyldimethylphosphin unter heftiger Reaktion zu dem Phosphoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, so dass man zweckmässig das Jodmethyl zu einer ätherischen Lösung des Phosphins hinzufügt. Das Phosphoniumjodid bildet farblose Nadeln, die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether unlöslich sind und bei 255° schmelzen. Am besten krystallisirt es aus wässrigem Alkohol. Mit Quecksilberchlorid giebt es ein in asbestähnlichen Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz. Die Jodbestimmung ergab 43 pCt. J, während die Formel 43.10 pCt. verlangt.

Durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser erhält man das Hydroxyd, das beim Verdampfen der Lösung als stark basische, zerfliessliche Masse hinterbleibt. Versetzt man die Lösung desselben mit Salzsäure und Platinchlorid, so erhält man Trimethyltolylphosphoniumchlorid $(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, in orangegelben, ziemlich schwer löslichen Blättchen, die bei 230° schmelzen (gef.: 26.40 pCt., ber.: 26.44 pCt. Pt). Bringt man das Trimethyltolylphosphoniumjodid mit Jod zusammen, so entsteht ein Perjodid, das aus heissem Alkohol in stahlblauen, dachziegelförmig übereinander geschobenen Rauten krystallisirt und die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{J}_2$ besitzt. Es

ist in Aether und in Benzol nur schwer löslich, so dass sich überschüssiges Jod leicht entfernen lässt (gef.: 69.88 pCt., ber.: 69.50 pCt. J). Auch mit Benzylchlorid vereinigt sich das Dimethyltolylphosphin bei schwachem Erwärmen, jedoch zu einer unkrystallinischen Masse, deren wässrige Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben, körnig krystallinischen Niederschlag giebt. Der Platingehalt desselben stimmte mit der Formel $(C_6H_4 \leftarrow \overset{CH_3}{P}(CH_3)_2) C_7H_7Cl)_2 PtCl_4$ überein (ber.: 21.97 pCt., gef.: 21.96 pCt. Pt). Das Doppelsalz schmilzt bei 226°.

Das *p*-Diäthyltolylphosphin $C_6H_4 \leftarrow \overset{CH_3}{P}(C_2H_5)_2$ siedet bei 240° und ist der vorhergehenden Verbindung ganz ähnlich. Die Verbindung mit Jodmethyl bildet farblose Nadeln, die bei 137° schmelzen (ber.: 39.34 pCt., gef.: 39.12 pCt. Jod). Auch das Platindoppelsalz des Chlorides wurde analysirt (gef.: 24.75 pCt., ber.: 24.64 pCt. Platin), es bildet hellgelbe Blättchen.

Dimethylxylylphosphin $C_6H_3 \leftarrow \overset{(CH_3)_2}{P}(CH_3)_2$. Farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit (gef.: 72.77 pCt. Kohlenstoff und 8.86 pCt. Wasserstoff, ber.: 72.29 pCt. Kohlenstoff und 9.05 pCt. Wasserstoff).

Diäthylxylophosphin $C_6H_3 \leftarrow \overset{(CH_3)_2}{P}(C_2H_5)_2$. Dicke, bei 260° siedende Flüssigkeit von nur schwachem Geruch (gef.: 74.39 pCt. Kohlenstoff und 9.72 pCt. Wasserstoff, ber.: 74.22 pCt. Kohlenstoff und 9.79 pCt. Wasserstoff). Die Verbindungen mit Jodmethyl und Jodäthyl scheiden sich nach längerem Stehn der mit Aether verdünnten Componenten als weisses Krystallpulver ab, die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Die Verbindung mit Jodmethyl (gef.: 37.81 pCt., ber.: 37.70 pCt. Jod) schmilzt bei 90°, die mit Jodäthyl (gef.: 36.09 pCt., ber.: 36.19 pCt. Jod) bei 136°. Das Methyl-diäthylxylylphosphoniumplatinchlorid krystallisirt aus der ziemlich concentrirten Lösung des Chlorids, in schönen schwefelcadmiumgelben, rhombischen Blättchen, die bei 202° schmelzen (gef.: 23.46 pCt., ber.: 23.76 pCt. Platin). Eine Zusammenstellung der Siedepunkte der Phosphine zeigt, dass der Siedepunkt mit Eintritt einer Methylgruppe in den aromatischen Rest constant um 20° steigt; während die Differenz der Siedepunkte der Glieder jeder Reihe 30° beträgt.

Sdp.		Sdp. Diff.		Sdp. Diff.	
$C_6H_5P(CH_3)_2$	190°	$C_6H_4 \leftarrow \overset{CH_3}{P}(CH_3)_2$	210° 20°	$C_6H_3 \leftarrow \overset{(CH_3)_2}{P}(CH_3)_2$	230° 20°
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$	220°	$C_6H_4 \leftarrow \overset{CH_3}{P}(C_2H_5)_2$	240° 20°	$C_6H_3 \leftarrow \overset{(CH_3)_2}{P}(C_2H_5)_2$	260° 20°

Bekanntlich vereinigen sich die Alkylphosphine sehr leicht mit Schwefelkohlenstoff zu schön krystallisirenden Verbindungen, die von

A. W. Hofmann entdeckt und genau untersucht worden sind¹⁾. Es schien nicht uninteressant das Verhalten der beschriebenen, gemischten, aromatischen Phosphine gegen Schwefelkohlenstoff festzustellen. Im Allgemeinen hat sich dabei ergeben, dass die Methyl enthaltenden Phosphine sich sehr leicht mit Schwefelkohlenstoff zu vereinigen vermögen, jedoch desto weniger leicht, je grösser das Molekulargewicht des aromatischen Restes ist, dass dagegen die Aethyl enthaltenden Phosphine sich nur schwierig und langsam mit Schwefelkohlenstoff verbinden.

Schwefelkohlenstoff und Dimethylphenylphosphin. Beide Substanzen vereinigen sich unter so heftiger Reaktion, dass man sie nur mit Aether verdünnt zusammenbringen kann. Die Verbindung scheidet sich dann sogleich in Form rother flimmernder Krystallblättchen aus, von der Zusammensetzung $C_6H_5P(CH_3)_2, CS_2$ (gef.: 50.63 pCt. Kohlenstoff und 5.55 pCt. Wasserstoff, ber.: 50.56 pCt. Kohlenstoff und 5.14 pCt. Wasserstoff). Sie besitzt den Geruch der Base, verflüchtigt sich an der Luft und ist löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Aether. Man kann sie aus Alkohol umkrystallisiren, jedoch nur mit Verlust, da das nicht gleich beim Erkalten auskrystallisirende, beim Verdunsten des Alkohols (auch über Schwefelsäure im Vacuum) verändert wird. Die Verbindung schmilzt im offenen Rohr unter Dissociation in die Componenten bei 97°, im geschlossenen bei 101°. Sie besitzt basische Eigenschaften, ist löslich in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Natronlauge wieder gefällt. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein Doppelsalz als lichtgelben, amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_6H_5P(CH_3)_2HCl, CS_2)_2PtCl_4$ (gef.: 23.74 pCt. ber.: 23.43 pCt. Platin). Dasselbe nimmt beim Liegen an der Luft rasch eine dunkle Farbe an, indem es unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff in Dimethylphenylphosphoniumplatinchlorid

übergeht. Nach etwa sechs Tagen war die Abgabe des Schwefelkohlenstoffs vollendet, denn das Salz lieferte dann 28.27 pCt. Platin, während obige Formel 28.60 pCt. verlangt. Auch wenn man trocknes Salzsäuregas oder Jodmethyl mit der Schwefelkohlenstoffverbindung zusammenbringt, wird sie unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Bildung der entsprechenden Additionsprodukte zersetzt. Von Wasser wird die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur allmähig, beim Erwärmen rasch zersetzt, wie es scheint entsprechend den Verbindungen der Alkylphosphine mit Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff und Dimethyltolylphosphin. Die Vereinigung beider geht noch unter heftiger Reaktion vor sich, so

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 26.

dass mit Aether verdünnt werden muss. Die Verbindung bildet hellrothe Blättchen von Perlmutterglanz und hat die Zusammensetzung $C_6H_4 \leftarrow \begin{smallmatrix} CH_3 \\ P(CH_3)_2 \end{smallmatrix}, CS_2$ (gef.: 52.89 pCt. Kohlenstoff und 5.92 pCt. Wasserstoff, ber.: 52.63 pCt. Kohlenstoff und 5.70 pCt. Wasserstoff). Sie schmilzt bei 110° im offenen, bei 116° im geschlossenen Röhrchen und verhält sich der vorhergehenden Verbindung ganz analog. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_4 \leftarrow \begin{smallmatrix} CH_3 \\ P(CH_3)_2 \end{smallmatrix} H C, CS_2)_2 Pt Cl_4$, ist an der Luft beständiger als die Phenylverbindung (ber.: 22.66 pCt., gef.: 22.34 pCt. Platin). Jodmethyl verdrängt den Schwefelkohlenstoff leicht unter heftiger Reaktion.

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

bildet hellrothe Blättchen und schmilzt im offenen Röhrchen bei 115° im geschlossenen bei 121° .

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

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

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

(Eingegangen am 18. August.)

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