

Aromatische Phosphorverbindungen.

A. Michaelis hat aus dem von ihm vor einiger Zeit (Berichte d. d. chem. Ges. 1873, 601 u. 816) beschriebenen Phosphenylchlorid, $C^6H^5PCl^2$, durch Reduction des Anilin der Phosphorreihe, das Phenylphosphin, $C^6H^5PH^2$, dargestellt.

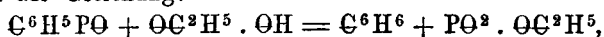
Durch Wasserstoff in statu nascendi, mochte Salzsäure und Zinkstaub, Eisessig und Eisen, oder Natriumamalgam angewendet werden, gelang die Reduction des Phosphenylchlorids nicht; es trat hierbei ein starker Geruch nach einem Phosphin auf, dasselbe zu isoliren war jedoch unmöglich.

Befriedigende Resultate lieferte dagegen die Behandlung des Phosphenylchlorids mit trockenem Jodwasserstoff: es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff, die Masse verdickte sich und als Jodwasserstoff nicht weiter absorhirt wurde, resultirte eine feste Substanz, welche kein Chlor enthielt und so viel an Gewicht zugenommen hatte, wie einer Umwandlung des Phosphenylchlorids in jodwasserstoffsäures Phosphenyljodid, $C^6H^5PJ^2$. HJ, entsprach; aus diesem Körper, dessen Siedepunkt oberhalb dem des Quecksilbers liegt, erhält man das Phenylphosphin nach derselben Reaction, nach welcher man aus Jodphosphor Jodphosphonium bekommt, doch eignet sich hierzu absoluter Alkohol besser, als Wasser.

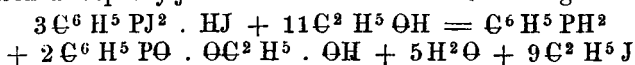
Das jodwasserstoffsäure Phosphenyljodid wurde allmählich mit Alkohol versetzt, bis die zuerst dunkel gefärbte Flüssigkeit hellgelb geworden war, dann im Wasserstoffstrome destillirt; zuerst ging Alkohol und Jodäthyl über, das spätere Destillat bestand aus zwei Schichten, die obere aus Benzol, die untere noch stark phosphinartig, siedete nach einigen Fractionen im Wasserstoffstrome bei 160° (im Wasserstoffstrom) und war, wie durch die Analyse bestätigt wurde, das gesuchte Phenylphosphin.

Das Phenylphosphin (Phosphanilin) ist schwerer, als Wasser, in Säuren, selbst concentrirten, unlöslich, bildet aber mit trockenem Jodwasserstoff leicht Phenylphosphoniumjodid, welches sich in einer Atmosphäre von Jodwasserstoff unzersetzt sublimiren lässt und durch Wasser zersetzt wird; es siedet im Wasserstoffstrome bei 160° und besitzt einen sehr durchdringenden, widerlichen Geruch; durch Sauerstoff wird es sehr schnell zu krystallinischem Phenylphosphinoxid oxydirt. Die neben Phenylphosphin bei Zersetzung des jodwasserstoffsäuren Phosphenyljodids entstehenden Producte sind noch nicht näher untersucht, destillirt man die durch Zersetzung

des Phosphenyljodids erhaltene Flüssigkeit nur so weit ab, dass neben Phenylphosphin nur wenig Benzol übergegangen ist, so bildet der farblose Rückstand nach dem Erkalten eine feste glasige Masse, völlig löslich in Wasser, welche bei stärkerem Erhitzen Benzol giebt, während der Rückstand verkohlt; wahrscheinlich ist der feste glasige Rückstand der saure Aether der Phosphenylsäure, welcher bei weiterem Erhitzen in Benzol und den Aether der Metaphosphorsäure, nach der Gleichung:



zerfallen kann, und würde die Zersetzung des jodwasserstoffsauren Phosphenyljodids alsdann nach der Gleichung



vor sich gehen. (*Berichte d.d. chem. Ges.* 1874. 6.). A. H.

Aetherisches Oel von Cochlearia officinalis und Synthese desselben.

Vor einigen Jahren hat Prof. A. W. Hofmann das ätherische Oel von Cochlearia officinalis untersucht und nachgewiesen, dass es ein Butylsenföhl sei (*Berichte d. d. chem. Ges.* 1869, 102). Aus dem Oel wurde eine constant bei 159 — 160° siedende Fraction gewonnen, das daraus dargestellte Thiosinnamin zeigte den Schmelzpunkt 134°, das durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Oel erhaltene Amin siedete bei 63°.

Die nahe liegende Frage, welchem der vier isomeren Butylalkohole das Cochleariaöl entspreche, blieb vorläufig unbeantwortet, es wurde nur nachgewiesen, dass es kein Derivat des Isobutylalkohols sei, da das demselben entsprechende Amin bei 65,5°, das Senföhl bei 162° siedete, das Thiosinnamin den Schmelzpunkt 93,5° zeigte. Auch vom normalen Butylalkohol leitet sich das Cochleariaöl nicht ab, denn der Siedepunkt des normalen Butylsenföls wurde bei 167°, der Schmelzpunkt des entsprechenden Sulfoharnstoffs bei 79° gefunden.

Vor Kurzem ist nun das Cochleariaöl als ein Abkömmling des secundären Butylalkohols, des Methyläthylcarbinols erkannt worden, indem seine synthetische Darstellung gelang.