

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.89	25.13 pCt.

Auch ein Thiophentriäethylphosphoniumjodid ($C_4H_3S)P(C_2H_5)_3J$ lässt sich leicht erhalten, doch erfolgt die Addition des Jodäthyls nicht mehr so energisch als die des Jodmethyls.

Ich möchte zum Schluss noch anführen, dass ich auch durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Jodthiophen (oder Chlorthiophen) und Phosphortrichlorid ein Trithienylphosphin ($C_4H_3S)_3P$ darzustellen versuchte, dass dieser Versuch jedoch resultatlos verlief, da einerseits die Einwirkung nur sehr allmählich und unvollständig erfolgte, anderseits aus der ätherischen Lösung krystallinische Substanzen nicht zu erhalten waren. Ebenso resultatlos waren Versuche zur Darstellung des Trithienylarsins und -stibins. Obgleich sich Thiophen und Benzol in so vieler Beziehung ähnlich verhalten, scheint doch die Reaction von Michaelis, die in der aromatischen Reihe so glatt verläuft, in der Thiophenreihe nicht oder doch nur unter gewissen noch nicht festgestellten Bedingungen anwendbar zu sein.

Rostock, den 15. April 1892.

220. O. Holle: Zur Kenntniss der tertiären Phosphine und Arsine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wie bekannt ist das Dimethylanilin dadurch ausgezeichnet, dass das zur Gruppe $N(CH_3)_2$ in der Para-Stellung befindliche Wasserstoffatom sehr leicht ersetzbar ist, indem z. B. durch Einwirkung von Benzaldehyd das Tetramethyldiamidotriphenylmethan unter Austritt von Wasser erhalten wird. Es schien mir nicht uninteressant festzustellen, ob die dem Dimethyl- (resp. Diäethyl-)Anilin entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

Das Dimethyl- und Diäethylphenylphosphin, sowie die entsprechenden Arsine, sind schon vor längerer Zeit von Michaelis und Ananoff erhalten worden. Sie bilden betäubend riechende Flüssigkeiten, die im Unterschied gegen die Dialkylaniline sich sehr leicht an der Luft oxydiren, um in feste krystallisirende Phosphinoxyde neutraler Natur überzugehen.

Ich habe die genannten Phosphine und Arsine nach der Methode von Michaelis und Ananoff durch Einwirkung der Zinkalkyle

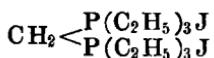
auf Phosphenylchlorid in stark verdünnter ätherischer Lösung dargestellt. Es ist dabei namentlich wichtig, dass das Zinkalkyl völlig rein und im geringen Ueberschuss vorhanden ist, da jeder Ueberschuss an Phosphenylchlorid die Ausbeute erheblich beeinträchtigt.

Zur Prüfung der Reactionsfähigkeit der tertiären Phosphine erhitzte ich zunächst ein Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Dimethylphenylphosphin $C_6H_5P(CH_3)_2$, am Rückflusskühler in einer Kohlensäureatmosphäre unter Zusatz von Chlorzink mehrere Stunden lang. Das Product war ziemlich hell geblieben und hatte eine dicke Consistenz angenommen.

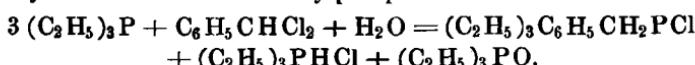
Bei der Destillation mit Wasserdampf ging reichlich unverändertes Buttermandelöl über und der Rückstand gab auf Zusatz von Natronlauge ebenfalls unverändertes Dimethylphenylphosphin. Es hatte dannach keine Einwirkung des Benzaldehyds auf das Phosphin stattgefunden, sondern es war nur die Doppelverbindung von Dimethylphenylphosphin und Chlorzink ($C_6H_5P(CH_3)_2 \cdot ZnCl_2$) gebildet, die auch bei der Darstellung des ersteren entsteht.

Da das indifferente Verhalten des Phosphins auf der Bildung dieser Doppelverbindung beruhen konnte, so wandte ich bei einem zweiten Versuch als Condensationsmittel Chloraluminium an. Hier trat in der That beim Erhitzen eine energische Reaction ein, doch war es nicht möglich, ein krystallisirbares Reactionsproduct zu erhalten.

Nach diesen negativen Resultaten schien es mir zweckmässig, zunächst das Verhalten des gegenüber dem Benzaldehyd reactionsfähigeren Benzalchlorids gegen Dimethylphenylphosphin zu untersuchen. Das Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ ist nichts anderes wie phenyliertes Methylenchlorid, dessen Verhalten gegen tertiäre Alkyphosphine schon vor langer Zeit von A. W. v. Hofmann festgestellt ist. Derselbe fand, dass sich Methylenjodid mit Triäthylphosphin entweder im Verhältniss gleicher Moleküle zu $(C_2H_5)_3P <_J^{CH_2J}$ oder im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol. Phosphin zu der Diphosphoniumverbindung



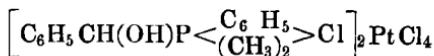
vereinigt, während Benzalchlorid selbst sich nicht mehr unter denselben Bedingungen mit dem Triäthylphosphin verband. Wurden aber beide Körper mit Alkohol auf 130° erhitzt, so erfolgte eine lebhafte Einwirkung, indem Triäthylphenylphosphoniumchlorid, Triäthylphosphinoxyd und salzaures Triäthylphosphin entstanden:



Vermischt man Dimethylphenylphosphin mit einem Ueberschuss von Benzalchlorid, so tritt eine geringe Wärmeentwicklung ein. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkler, indem sich das zuerst gebildete feste Product in dem Ueberschuss des Benzalchlorids löst. Auf Zusatz von reinem Aether fiel eine feste Masse in Flocken aus, die abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde. An der Luft war dieselbe leicht zerfliesslich und in Wasser leicht und vollständig löslich. Da beim Eindampfen dieser Lösung ein krystallinisches Product nicht zu erhalten war, so versetzte ich dieselbe mit Platinchlorid, durch welches sofort ein gelber voluminöser Niederschlag entstand. Der selbe liess sich leicht auswaschen und bildete nach dem Trocknen ein leichtes gelbes Pulver, das bei 50° schmolz. Die Analyse desselben ergab:

0.2327 g lieferten 0.0509 g Platin.
0.2025 g lieferten 0.1906 g Chlorsilber.

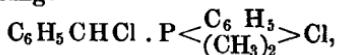
Danach lag eine Verbindung von der Zusammensetzung



vor.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.67	21.87 pCt.
Cl	23.70	23.38 »

Bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylphenylphosphin verbinden sich also offenbar gleiche Moleküle beider, ebenso wie sich 1 Mol. Triäthylphosphin zu 1 Mol. Methylenjodid addirt, und es entsteht die Verbindung:

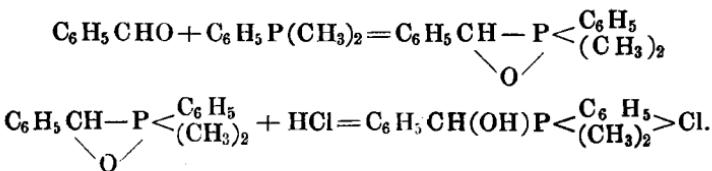


die beim Zusammenbringen mit Wasser 1 Atom Chlor gegen Hydroxyl austauscht.

Nach Feststellung dieser Thatsache wandte ich mich zur Untersuchung der Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethylphenylphosphin zurück.

Gleiche Moleküle beider Substanzen wurden mit Aluminiumchlorid längere Zeit auf 100° erhitzt. Es entstand auf diese Weise eine dunkle ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen wurde. Die klare Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in Zusammensetzung und Eigenschaften dem mit Benzalchlorid erhaltenen völlig entsprach.

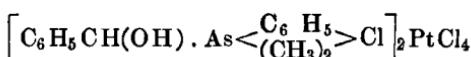
Benzaldehyd und Dimethylphenylphosphin wirken daher unter den genannten Bedingungen nach der Gleichung auf einander ein:



Das Dimethylphenylphosphin zeigt also ein völlig anderes Verhalten wie das Dimethylanilin. Es besitzt im Wesentlichen Eigenchaften, die denen der aliphatischen Phosphine entsprechen und ist nicht durch besondere Reactionen des Phenylrestes ausgezeichnet.

Das Diäthylphenylphosphin $C_6H_5P(C_2H_5)_2$ reagirt wesentlich träger wie die Methylverbindung. Ich vermochte hier keine Verbindung mit dem Benzalchlorid mehr herbeizuführen. Es entspricht dies durchaus dem Verhalten des Benzalchlorides gegen Triäthylphosphin.

Das Dimethylphenylarsin $C_6H_5As(CH_3)_2$ verhält sich ganz wie das Phosphin. Es wurde hier mit Benzalchlorid leicht das Platin-doppelsalz,



als tiefgelder Niederschlag erhalten.

0.3879 g gaben 0.0757 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.93	19.52 pCt.

Das Diäthylphenylarsin ist dagegen wiederum gegen Benzalchlorid indifferent.

Rostock, den 20. April 1892.

221. A. Töhl: Ueber einige Halogenderivate methylirter Benzole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Mit dem Studium der umlagernden Einwirkung der Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen beschäftigt, habe ich einige bisher nicht bekannte Halogenderivate der Methylbenzole, soweit sie für den erwähnten Zweck von Interesse erschienenen, dargestellt.

Es kamen zunächst in Betracht die Jodderivate, bei welchen sehr leicht eine Uebertragung des Jods durch Schwefelsäure herbeigeführt wird, dann die Brom- und Chlorderivate der Tetramethylbenzole, sowohl die Monoderivate, von denen nach den bisherigen Erfahrungen, besonders den Untersuchungen von Jacobsen, mit grosser Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte, dass sie durch Schwefelsäure nicht einfach in Sulfonsäuren übergeführt würden, als auch die Di-derivate, welche als Producte der Uebertragung vermutet werden konnten, und endlich die Fluor-Verbindungen, von denen bisher ja überhaupt nur wenige dargestellt sind.