

Das freie Triphenyl-p-tolylphosphorketobetaïn,
 $(C_6H_5)_3P\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ O \end{array}>C\begin{array}{c} C_7H_7 \\ | \\ OH \end{array}$, aus dem Chlorid vermittelst Natrium-carbonat in bekannter Weise erhalten, bildet seideglänzende Nadeln, die bei 181° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die beschriebenen Ketobetaïne zeigen.

0.1668 g Sbst.: 0.4807 g CO_2 , 0.0901 g H_2O .

0.3112 g Sbst.: 0.0804 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{27}H_{25}PO_2$. Ber. C 78.64, H 6.06, P 7.52.

Gef. » 78.59, » 6.00, » 7.21.

Das bromwasserstoffsaure und iodwasserstoffsaure Salz werden in bekannter Weise leicht erhalten und krystallisiren gut. Der Schmelzpunkt des ersten Salzes liegt bei 261° (ber. Br 16.85, gef. 16.74), der des letzteren bei 265° (ber. J 24.32, gef. 24.05). Das Nitrat ist auch hier schwer löslich und bildet feine, farblose Krystalle, die bei $183-184^\circ$ schmelzen (ber. N 3.06, gef. 3.12).

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, Mai 1899.

242. Fr. Guichard: Ueber die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Während die Chlorphosphine der aromatischen Reihe von Michaelis¹⁾ und dessen Schülern sehr eingehend untersucht sind, waren bisher die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe wenig bekannt. A. Michaelis²⁾ stellte im Jahre 1880 das Aethyl- und das Isopropyl-Chlorphosphin dar, ohne jedoch diese Verbindungen näher zu untersuchen. Die Darstellung grösserer Mengen derselben war deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil diese Chlorphosphine nur durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Quecksilberalkyle erhalten werden und die Darstellung und Handhabung letzterer Verbindungen wegen ihrer Giftigkeit mit Gefahr verbunden ist.

Unter Anwendung der entsprechenden Vorsichtsmaassregeln ist es mir jedoch gelungen, ohne wesentliche Gesundheitsstörungen, ziemlich beträchtliche Mengen von Quecksilber-Aethyl, —-n-Propyl, —-i-Propyl, —-i-Buthyl und —-i-Amyl darzustellen, sodass es mir möglich war, meine Absicht auszuführen, die aliphatischen Chlorphosphine einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 193.

²⁾ Diese Berichte 13, 2174.

A. W. v. Hofmann hat in seinen klassischen Untersuchungen die primären, secundären und tertiären aliphatischen Phosphine kennen gelehrt, sowie die Chloride, Oxyde und Sulfide der letzteren und die Mono- und Di-alkylphosphinsäuren beschrieben. Durch die vorliegende Untersuchung habe ich diesen, von Hofmann beschriebenen Verbindungen (ausser den Chlorphosphinen selbst) noch die phosphinigen Säuren, die Tetrachlorphosphine, die Oxy- und Sulfo-Chlorphosphine, sowie eine Reihe von Derivaten dieser Körper hinzugefügt.

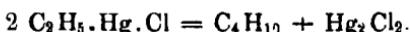
1. Die Monoalkyldichlorphosphine, R. PCl₂.

Die Darstellung dieser Verbindungen geschah nach der von Michaelis angegebenen Methode durch Einwirkung von Quecksilberalkyl auf Phosphortrichlorid:



Die Reaction erfolgt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, bei der Aethylverbindung, wenn auch sehr unvollkommen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, denn in den Röhren, in welchen das Quecksilberäthyl mit dem Phosphortrichlorid eingeschlossen war, schieden sich, auch ohne dass erhitzt wurde, ziemlich reichlich Krystallblätter von Aethylquecksilberchlorid aus.

Da diese Alkylquecksilberchloride durch ihre Flüchtigkeit sehr unangenehm sind, indem sie bei der Destillation immer theilweise mit übergehen und die Chlorphosphine verunreinigen, so wurden sie durch höheres Erhitzen zerstört, wobei Calomel und Kohlenwasserstoffe entstehen:



Theilweise bildet sich hierbei jedoch auch Sublimat, das deutlich neben Calomel in dem festen Rückstand nachgewiesen werden konnte. In diesem Fall wird die Umsetzung nach der Gleichung erfolgen:



Bei der Ausführung der Reaction schmolz ich in der Regel 20 g (ganz trocknes) Quecksilberalkyl und 60 g frisch destillirtes (salzsäurefreies) Phosphortrichlorid in ein Glasrohr ein, nur bei der Aethylverbindung wurden des hohen Druckes wegen 15 g Quecksilberäthyl und 45 g Phosphortrichlorid angewandt. Die Röhren wurden sechs Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen derselben zeigte sich bei der Aethylverbindung starker, bei der Isopropylverbindung etwas geringerer und bei den übrigen Alkylderivaten fast kein Druck. Der Inhalt der Röhren bestand aus einer zumeist klaren, farblosen, mitunter auch gelblich bis bräunlich gefärbten Flüssigkeit und einer festen Masse, welche reichlich Krystallblättchen aufwies und schwarz gefärbt war. Die Flüssigkeit wurde durch ein Wattebäuschen in einen Destillirkolben filtrirt und einer sorgfältigen fractionirten De-

stillation, bei der niedrig siedenden Aethylverbindung unter Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzes, unterworfen.

Die so erhaltenen Monoalkylchlorphosphine sind leicht bewegliche, klare Flüssigkeiten von einem scharfen und unangenehmen, phosphinartigen Geruch. Sie werden von Wasser sehr leicht und unter lebhafter Erwärmung zersetzt, indem phosphinige Säuren entstehen. Geringe Mengen von Feuchtigkeit färben die Chlorphosphine gelb. Mit Chlor verbinden sie sich leicht zu Tetrachloriden, mit Brom zu Dibromchloriden, welche durch Schwefeldioxyd in die Oxychlorphosphine, mit Wasser in die Phosphinsäuren übergehen. Schwefel addieren die Chlorphosphine beim Erhitzen unter Bildung von Sulfochlorophosphinen.

Aethylchlorphosphin, $C_2H_5 \cdot PCl_2$. Sdp. 114—117°, spec. Gew. bei 19° 1.2952.

0.3049 g Sbst.: 0.6725 g AgCl.

$C_2H_5PCl_2$. Ber. Cl 54.19. Gef. Cl 54.55.

Normalpropylchlorphosphin, $C_3H_7 \cdot PCl_2$. Sdp. 140—143°, spec. Gew. bei 19° 1.1771.

0.2436 g Sbst.: 0.4774 g AgCl.

$C_3H_7PCl_2$. Ber. Cl 48.96. Gef. Cl 48.48.

Isopropylchlorphosphin, $i\text{-}C_3H_7 \cdot PCl_2$. Sdp. 135—138°. Spec. Gewicht bei 23° 1.2181.

0.2498 g Sbst.: 0.1934 g AgCl.

$C_3H_7PCl_2$. Ber. Cl 48.96. Gef. Cl 48.83.

Isobutylchlorphosphin, $i\text{-}C_4H_9 \cdot PCl_2$. Sdp. 155—157°. Spec. Gewicht bei 23° 1.1236.

0.3912 g Sbst.: 0.7285 g AgCl

$C_4H_9PCl_2$. Ber. Cl. 44.65. Gef. Cl 44.24.

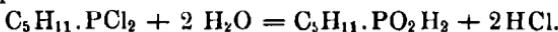
Isoamylchlorphosphin, $i\text{-}C_5H_{11} \cdot PCl_2$. Sdp. 180—183°. Spec. Gewicht bei 23° 1.1024.

0.3185 g Sbst.: 0.5278 g AgCl.

$C_5H_{11}PCl_2$. Ber. Cl 41.04. Gef. Cl 41.19.

Monoaikylphosphinige Säuren, R₁PO₂H₂.

Diese Verbindungen werden wie angegeben durch Zersetzung der Chlorphosphine mit Wasser erhalten:



Man muss zur Darstellung derselben analysenreines Chlorphosphin anwenden, die wässrige Lösung eindampfen und den Rückstand längere Zeit im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalibhydrat stehen lassen, um alles Wasser und alle Salzsäure zu entfernen.

Die phosphinigen Säuren hinterbleiben dann als farblose, sirup-dicke Flüssigkeiten, die erst weit unter 0° erstarren. Sie sind in Wasser mässig leicht löslich; mit einem gleichen Volumen Wasser

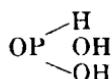
versetzt, findet noch keine völlige Lösung statt. In Aether und Alkohol sind sie leicht löslich.

Erhitzt man die phosphinigen Säuren, so zerfallen sie ganz wie die entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihen in Phosphin und Phosphinsäuren, die Amylverbindung also z. B. nach der Gleichung:

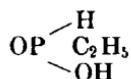


Die Zersetzung der amyolphosphinigen Säure begann bereits bei 60° und steigerte sich erheblich bei $80-100^\circ$; bei 135° war sie beendet. Der Siedepunkt des Destillats lag bei $106-108^\circ$, entsprach also dem des von Hofmann dargestellten Isoamylphosphins. Es bildete wie dieses eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Feuererscheinung in die bei 166° schmelzende Isoamylphosphinsäure überging. Der Rückstand im Destillationskolben erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als dieselbe Säure.

Die alkylphosphinigen Säuren sind einbasisch; sie leiten sich von der unsymmetrischen phosphorigen Säure durch Ersatz eines Hydroxyls durch Alkyl ab:



phosphorige Säure



äthylphosphinige Säure.

Die Alkalialte dieser Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen der alkalischen Erden geben mit den alkylphosphinigen Säuren in neutraler Lösung weisse Trübungen. Essigsaurer Blei fällt in concentrirter Lösung einen weissen Niederschlag von unlöslichem alkylphosphinigsaurem Blei. Durch Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Lösung der Säure ein weißer schwerer Niederschlag, welcher in verdünnter Salzsäure löslich ist.

Aethylphosphinige Säure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 19° 1.2952.

0.2412 g Sbst.: 0.2882 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_2$. Ber. P 32.97. Gef. Ber. P 33.33.

Normalpropylphosphinige Säure, $n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 13° 1.1418.

0.1070 g Sbst.: 0.1093 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0.2002 g Sbst.: 0.2455 g CO_2 und 0.1567 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_2$. Ber. P 28.70, C 33.33, H 8.33.

Gef. » 28.50, » 33.41, » 8.65.

Isopropylphosphinige Säure, $i\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 19° 1.1891.

0.2192 g Sbst.: 0.2229 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_2$. Ber. P 28.70. Gef. P 2846.

Isobutylphosphinige Säure, $i\text{-C}_4\text{H}_9\cdot\text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 23° 1.0740.

0.2140 g Sbst.: 0.1934 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{PO}_2$. Ber. P 25.40. Gef. P 25.23.

Isoamylphosphinige Säuren, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 23° 1.0613.

0.1584 g Sbst.: 0.1300 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PO}_2$. Ber. P 22.71. Gef. P 22.91.

Das Ammoniumsalz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{PO}_2\text{H}\cdot\text{NH}_4$ wird durch Auflösen der Säure in Ammoniakflüssigkeit, Verdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen des Rückstandes im Exsiccator erhalten. Es bildet eine weisse feinkristallinische Masse, die sich in Wasser und in Alkohol leicht löst.

0.2245 g Sbst.: 0.3011 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{PO}_2\text{N}$. Ber. NH_3 10.40. Gef. NH_3 10.28.

Das Eisensalz ($\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{PO}_2\text{H})_3\text{Fe}$ wird als weisser Niederschlag durch Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung der phosphinigen Säure erhalten und ist nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator rein:

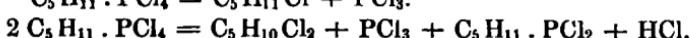
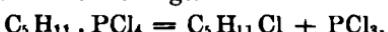
0.2622 g Sbst.: 0.0457 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{P}_3\text{O}_6\text{Fe}$. Ber. Fe 12.14. Gef. Fe 12.16.

Monalkyltetrachlorophosphine, R. PCl_4 .

Die Tetrachlorphosphine entstehen, wie schon angegeben, durch Hinzuleiten von Chlor zu den Chlorphosphinen unter lebhafter Erwärmung, sodass man bei der Darstellung gut kühlen muss und nur einen langsamem Chlorstrom hinzutreten lassen darf. Der Ueberschuss des Chlors wird durch trockne Kohlensäure entfernt. Sie bilden gelblich weisse, dem Phosphorpentachlorid sehr ähnliche Massen, welche an der Luft rasch zu dem Oxychlorophosphin zerfliessen. Mit Wasser reagiren sie heftig, indem ebenfalls zuerst Oxychlorophosphin entsteht, das als Öl zu Boden sinkt und beim Erwärmen unter Bildung von Phosphinsäure in Lösung geht.

Beim Erhitzen für sich auf eine Temperatur von etwa 135° zersetzen sich die Verbindungen unter Bildung von Phosphortrichlorid und Chloralkyl, zum Theil auch unter Bildung anderer Substanzen. Beim Erhitzen des Amyltetrachlorphosphins bilden sich z. B. Phosphortrichlorid und Amylchlorid einerseits, andererseits höher siedende Flüssigkeiten, in denen mit grosser Wahrscheinlichkeit Amylendichlorid und Amylchlorophosphin enthalten waren. Die Zersetzung erfolgte danach gemäss den Gleichungen:



Mit unorganischen Chloriden, z. B. Antimonpentachlorid, verbinden sich die Tetrachlorphosphine zu an der Luft sehr leicht zerfliessenden Doppelverbindungen, wie $C_4H_9.PCl_4$, $SbCl_5$.

Leitet man zu den Alkyldichlorphosphinen Bromdampf, so erhält man unter lebhafter Erwärmung ein Alkyldichlordibromphosphin $R.PCl_2Br_2$ als weisse, feste, sehr hygrokopische Masse.

Monoaalkyloxychlorphosphine, $R.PCl_2O$.

Diese Verbindungen werden am besten durch Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf die frisch dargestellten Tetrachloride erhalten und durch fractionirte Destillation (am besten unter verminderter Druck) gereinigt. Sie bilden farblose oder schwach gelbgefärbte Flüssigkeiten von scharfem, weniger unangenehmem Geruch als die Chlorphosphine und gehen beim Erwärmen mit Wasser rasch in Lösung. Beim Eindampfen der letzteren hinterbleibt eine weisse, paraffinartige Masse, welche die betreffende Alkylphosphinsäure darstellt.

Durch Natriumäthylat entstehen Alkylester, durch Natriumphenolat Phenolester, welche flüssig sind. Durch Anilin oder Phenylhydrazin entstehen in ätherischer Lösung feste, krystallisirende Anilide oder Hydrazide.

Aethyloxychlorphosphin, $C_2H_5.POCl_2$. Sdp. 75—78° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.1883 bei 20°.

0.2042 g Sbst.: 0.3975 g AgCl.

$C_2H_5.POCl_2$. Ber. Cl 48.29. Gef. Cl 48.14.

Normalpropyloxychlorphosphin, $n-C_3H_7.POCl_2$. Sdp. 88—90° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.3088 bei 20°.

0.2918 g Sbst.: 0.2004 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_3H_7.POCl_2$. Ber. P 19.25. Gef. P 19.12.

Isopropyloxychlorphosphin, $i-C_3H_7.POCl_2$. Sdp. 82—84° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.3018 bei 20°.

0.1864 g Sbst.: 0.1270 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_3H_7.POCl_2$. Ber. P 19.25. Gef. P 18.99.

Isobutyloxychlorphosphin, $i-C_4H_9.POCl_2$. Sdp. 104—108° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.2333.

0.3506 g Sbst.: 0.5719 g AgCl.

$C_4H_9.POCl_2$. Ber. Cl 40.56. Gef. Cl 40.30.

Isoamylloxychlorphosphin, $i-C_5H_{11}.POCl_2$. Sdp. 122—125° unter 55 mm Druck. Spec. Gewicht 1.1883 bei 20°.

0.3282 g Sbst.: 0.4962 g AgCl.

$C_5H_{11}.POCl_2$. Ber. Cl 37.56. Gef. Cl 37.38.

Monoalkylsulfochlorophosphine, R.PSCl₂.

Die Sulfochlorophosphine werden durch Erhitzen der Chlorphosphine mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Man erhitzt zweckmässig 1 Theil Alkylchlorophosphin mit 3 Theilen grob gepulvertem Stangenschwefel zwei bis drei Stunden lang auf 120—125°. Hierbei geht der ganze Schwefel in Lösung und krystallisiert zum Theil beim Erkalten wieder aus. Die Flüssigkeit wurde von diesem ausgeschiedenen Schwefel durch ein Wattelhäuschen abfiltrirt und der fractionirten Destillation bei 50 mm Druck unterworfen.

Die so erhaltenen Sulfochlorophosphine sind klare gelbliche Flüssigkeiten von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch, und sehr beständig gegen Wasser. In wässrigem Alkali sind sie unter Bildung eines alkylsulfophosphinsauren Salzes löslich. Eine solche Lösung giebt nach Zusatz von Essigsäure mit essigsaurem Blei einen weissen schweren Niederschlag von alkylsulfophosphinsaurem Blei. Auch Ester und Hydrazide lassen sich erhalten.

Aethylsulfochlorophosphin, C₂H₅.PSCl₂. Sdp. 80—82° unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.3606 bei 70°.

0.4012 g Sbst.: 0.5633 g BaSO₄.

C₂H₅PSCl₂. Ber. S 19.63. Gef. S 19.24.

Normalpropylsulfochlorophosphin, n-C₃H₇.PSCl₂. Sdp. 95—98° unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.2854 bei 20°.

0.1467 g Sbst.: 0.1893 g BaSO₄.

C₃H₇PSCl₂. Ber. S 18.07. Gef. S 17.65.

Isobutylsulfochlorophosphin, i-C₄H₉.PSCl₂. Sdp. 110—113° unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.2515 bei 20°.

0.2182 g Sbst.: 0.1284 g Mg₂P₂O₇.

C₄H₉PSCl₂. Ber. P 16.23. Gef. P 16.43.

Isoamylsulfochlorophosphin, i-C₅H₁₁.PSCl₂. Sdp. 130—132° unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.1771 bei 20°.

0.2487 g Sbst.: 0.3457 g AgCl.

C₅H₁₁PSCl₂. Ber. Cl 34.63. Gef. Cl 34.38.

Monoalkylphosphinsäuren, R.PO(OH)₂.

Diese Alkylphosphinsäuren wurden schon von A. W. v. Hoffmann durch Oxydation der primären Phosphine mit conc. Salpetersäure erhalten. Aus den in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen erhält man sie entweder durch Oxydation der phosphinigen Säuren mit Salpetersäure oder durch Behandeln der Tetrachlor- oder Oxychlor-Phosphine mit Wasser. Geht man hierbei von reinen Substanzen aus, so erhält man auch ohne Weiteres durch Eindampfen die reinen Phosphinsäuren, wendet man jedoch, was vortheilhaft, den bei der Darstellung der Chlorphosphine erhaltenen Vorlauf an, so bildet sich neben den Phosphinsäuren auch Phosphorsäure. Man verdampft dann

die Lösung einigermal unter Zusatz von Wasser, um die beigemischte Salpetersäure bzw. Salzsäure zu entfernen und lässt die conc. Lösung erkalten. Die ausgeschiedene, weiche, paraffinartige Masse wird auf einem Thonteller abgesogen, im Exsiccator neben Kalihydrat getrocknet und noch einmal aus Wasser umkristallisiert.

Die Monoalkylphosphinsäuren bilden weisse, glänzende, etwas fettig sich anführende Krystallschuppen. Die Aethyl- und die Propyl-Verbindung sind in Wasser löslich und hygroskopisch. Die Butylverbindung ist etwas, die Amylverbindung erheblich schwieriger in Wasser löslich. Die Schmelzpunkte wurden zum Theil etwas höher gefunden, als von Hofmann.

Monoäthylphosphinsäure, $C_2H_5.PO(OH)_2$. Schmp. 44°.

Mononormalpropylphosphinsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.PO(OH)_2$.
Schmp. 66°.

Monoisopropylphosphinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ > \\ CH_3 \end{matrix} . PO(OH)_2$.
Schmp. 71°.

Monoisobutylphosphinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ > \\ CH_3 \end{matrix} . CH_2.PO(OH)_2$.
Schmp. 124°.

Monoisoamylphosphinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ > \\ CH_3 \end{matrix} . CH_2.CH_2.PO(OH)_2$.
Schmp. 166°.

Von der letzteren Säure wurden der Phenylester, das Phenylhydrazid, sowie das Anhydrid dargestellt.

Monoisoamylphosphinsäurephenylester, $i-C_6H_{11}.PO(OC_6H_5)_2$.

Der Ester wird erhalten, indem man 1 Mol.-Gew. Isoamyloxychlorophosphin zu wasserfreiem Aether hinzufiessen lässt, in welchem 2 Mol.-Gew. trocknes Natriumphenolat suspendirt sind, und dann einige Zeit am Rückflusskübler erhitzt. Man filtrirt vom gebildeten Chlornatrium, vertreibt den Aether und schüttelt den zurückbleibenden ölichen Ester mit Wasser zur Entfernung von Nebenproducten, nimmt wieder mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und verdunstet.

Der Ester ist eine ölige, schwere Flüssigkeit, welche gegen Wasser beständig ist.

0.2614 g Sbst.: 0.6407 g CO_2 , 0.1692 g H_2O .

$C_{17}H_{21}PO_3$. Ber. C 67.10, H 6.90.

Gef. » 66.82, » 7.11.

Der Phenol- und Kresol-Ester der Methylphosphinsäure sind nach einer ganz anderen Methode vor Kurzem von Michaelis und Kähne¹⁾ erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1048.

Monoisoamylphosphinsäurephenylhydrazid, $C_9H_{11} \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Das Hydrazid bildet sich, wenn man eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Isoamyloxychlorophosphin zu einer gleichfalls ätherischen Lösung von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin langsam hinzufügt. Man filtriert von dem reichlich abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin, wäscht mit Aether nach und destilliert vom Filtrat den Aether ab. Der ölige Rückstand erstarrt leicht; er wird durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure von anhängendem Phenylhydrazin befreit und durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt.

Das so erhaltene Hydrazid bildet ein sehr leichtes, weisses Pulver, das in Aether und in Alkohol leicht löslich ist und bei $134-135^\circ$ schmilzt.

0.2264 g Subst.: 31.5 ccm N (764 mm, 17°).

$C_{17}H_{25}PN_4O$. Ber. N 16.83. Gef. N 16.67.

Monoisoamylphosphinsäureanhydrid, $C_5H_{11}PO_2$. Michaelis und Rothe¹⁾ haben gezeigt, dass die Anhydride der aromatischen Phosphinsäuren durch Einwirkung der Oxychlorophosphine auf die Phosphinsäuren erhalten werden. Es schien mir nicht uninteressant, auch ein solches Anhydrid, das in der Stickstoffreihe den Nitroverbindungen entspricht, von einer aliphatischen Phosphinsäure darzustellen.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich molekulare Mengen Isoamyloxychlorophosphin und Isoamylphosphinsäure mit wasserfreiem, bei $80-81^\circ$ siedendem Petroläther so lange am Rückflusskühler, bis alle Säure gelöst war und keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Beim Abkühlen schieden sich dann nach einiger Zeit Krystallchen aus, die rosettenförmig gruppiert waren und sich nach dem Abwaschen mit Petroläther und Trocknen als das reine Anhydrid erwiesen.

0.3352 g Subst.: 0.5450 g CO₂, 0.2470 g H₂O.

$C_5H_{11}PO_2$. Ber. C 44.77, H 8.20.

Gef. » 44.33, » 8.17.

Das Phosphinopentan bildet kleine harte Krystalle, welche bei 122° schmelzen und von Wasser erst allmählich in die Phosphinsäure übergeführt werden. Es ist in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Monoalkylsulfophosphinsäuren, R · PS(OH)₂.

Die Säuren selbst konnten nicht rein erhalten werden, doch gelang es vermittelst des Isoamylsulfochlorophosphins, einige Derivate der Isoamylsulfophosphinsäure zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1749.

Monoisoamylsulfo phosphinsäureäthylester,
 $C_5H_{11}PS(OC_2H_5)_2$. Der Ester bildet sich leicht durch Eintragen des Sulfochlorophosphins in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat unter lebhafter Erwärmung und wird durch Zusatz von Wasser als Öl ausgeschieden, das mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Abdampfen des Aethers von der getrockneten Lösung hinterbleibt der Ester als klare, hellgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Er siedet bei $250-255^\circ$, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung. Spec. Gewicht 0.9848 bei 20° .

0.2261 g Sbst.: 0.1148 g $Mg_3P_2O_7$.

$C_9H_{21}PSO_2$. Ber. P 18.84. Gef. P 14.15.

Monoisobutylsulfo phosphinsäurephenylhydrazid,
 $i-C_4H_9PS(NH.NH.C_6H_5)_2$. Die Verbindung wird ganz ähnlich wie das Hydrazid der Isoamylphosphinsäure unter Anwendung des Sulfochlorophosphins erhalten und bildet weisse Blättchen, die bei 128° schmelzen.

0.3141 g Sbst.: 46 ccm N (17° , 757 mm).

$C_{16}H_{23}PSN_4$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.96.

Versuche zur Darstellung von Alkyldibromphosphinen zeigten, dass diese wohl durch Erhitzen von Phosphortribromid mit Quecksilberalkyl entstehen, aber sehr schwer rein zu erhalten sind. Jedoch kann man mit Vortheil aus denselben die phosphinigen Säuren und Phosphinsäuren erhalten.

Dialkylchlorphosphine, wie z. B. $(C_3H_7)_2PCl$, scheinen in geringer Menge als Nebenprodukte bei der Darstellung der Monoalkylchlorphosphine zu entstehen, doch konnten dieselben im reinen Zustande bis jetzt nicht erhalten werden.

Rostock, Mai 1899.

243. Felix B. Ahrens: Staphisagroïn, ein neues Alkaloid.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

In den Samen von *Delphinium Staphisagria* sind eine ganze Reihe von Alkaloiden aufgefunden worden, nämlich das Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$, das Delphinoïdin, $C_{12}H_{68}N_2O_7$, das Delphisin, $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?) und das Staphisagrin, $C_{22}H_{33}NO_5$; in den Rückständen von der Fabrication dieser Alkalioide habe ich nun noch ein Alkaloid gefunden, welches ich Staphisagroïn nenne und für welches die empirische Zusammensetzung $C_{20}H_{24}NO_4$ ermittelt worden ist. Die vier erst genannten Alkalioide sind sämmtlich leicht in Chloroform löslich, werden durch dieses Lösungsmittel demgemäß dem Gemisch