

304. A. Michaelis und L. Gleichmann: Ueber aromatische Isophosphine¹⁾.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich der näheren Untersuchung der gemischten, aromatischen Phosphine, versuchten wir die entsprechenden Phosphoniumjodide durch Erhitzen von Jodalkylen, Phosphenylchlorid und metallischem Zink darzustellen, um die Anwendung der Zinkalkyle zu vermeiden. In der That haben wir auf diese Weise gute Resultate erhalten: es bilden sich beim Erhitzen der genannten Substanzen auf 120° die Zinkdoppelsalze der Jodide, die durch Behandeln mit Natronlauge zersetzt werden, so dass beim Ausziehen der mit Kohlensäure behandelten und eingedampften Masse mit absolutem Alkohol fast reines, substituirtes Phosphoniumjodid in Lösung geht. Bei dem Versuch, hierbei das Jodalkyl durch Benzylchlorid zu ersetzen, um so ein entsprechendes Benzylphosphoniumjodid zu erhalten, stiessen wir auf ein ganz unerwartetes Resultat und gelangten zu einer neuen Klasse von Verbindungen, deren Constitution noch nicht völlig aufgeklärt ist und die wir vorläufig als Isophosphine bezeichnen wollen.

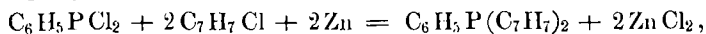
Isobenzylphenylphosphin. Erwärmt man ein Gemisch von Benzylchlorid (2 Theile) und Phosphenylchlorid (1 Theil) mit granulirtem Zink am Rückflusskühler, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, die auch ohne weitere Wärmezufuhr von Statten geht unter Entwicklung einer reichlichen Menge von Salzsäure. Zweckmässig giesst man das nach Beendigung der Reaction übrig gebliebene Benzylchlorid, ohne weiter zu erwärmen, von der entstandenen, festen, harzigen Masse ab, mischt mit Aether und behandelt den Rückstand mit Natronlauge. Diese zersetzt das gebildete Zinkdoppelsalz, während eine braune teigige, zuweilen krümelige Masse zurückbleibt, die mit Wasser abgespült und in Alkohol gelöst wird. Durch Wasser wird aus dieser Lösung eine weisse flockige Masse gefällt, die am besten durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure (etwa 50 pCt.) rein erhalten wird. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung erstarrt dieselbe zu einer Masse weisser, verfilzter Nadeln, die mittelst der Luftpumpe abgesogen und an der Luft getrocknet werden. Sehr schön erhält man die Verbindung beim Auflösen der Nadeln in wenig kaltem Toluol und Ausfällen mit Aether. Es entsteht dann ein Haufwerk feiner, langer, glänzender Nadeln, die den Eindruck einer langsam sublimirten Verbindung machen. Der Schmelzpunkt liegt bei der aus

¹⁾ Auszug aus einem Theil der Inaugural-Dissertation des Hrn. Gleichmann. Tübingen 1882.

Essigsäure krystallisirten Verbindung bei 169 — 170°, bei der in der letzteren Weise erhaltenen bei 170 — 171°. Sieben Elementaranalysen von vielfach umkrystallisirter Substanz und von verschiedenen Darstellungen ergaben:

	1	2	3	4	5	6	7
C	77.63	77.94	77.41	77.77	77.99	77.60	77.74
H	6.33	6.42	6.14	6.60	6.42	6.23	6.53
P	16.03	15.91	—	—	—	—	—

Die sehr naheliegende Annahme, dass ein Dibenzylphenylphosphin vorliege, gebildet nach der Gleichung:



war danach ausgeschlossen, da ein solches 82.76 pCt. Kohlenstoff und 6.55 pCt. Wasserstoff verlangt. Am nächsten stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formeln $C_{13}H_{13}P$ und $C_{25}H_{24}P_2$. Diese verlangen:

	Mittel der Analysen		
C_{13}	78.0	C_{25}	77.72
H_{13}	6.5	H_{24}	6.22
P	15.5	P_2	16.06
			77.73 pCt.
			6.38 »
			15.99 »

Der Formel $C_{13}H_{13}P$ nach lässt sich die Verbindung als ein sekundäres Benzylphenylphosphin auffassen, $C_6H_5P \left\langle \begin{matrix} H \\ C_7H_7 \end{matrix} \right.$, die zweite Formel leitet sich von der ersteren ab, indem man diese verdoppelt und die Gruppe CH_2 abzieht: $C_{26}H_{26}P_2$, $C_{25}H_{24}P_2$. Die Eigenschaften der Verbindung machen es unwahrscheinlich, dass ein gewöhnliches, sekundäres Phosphin vorliegt. Die Verbindung zeichnet sich durch grosse Indifferenz den meisten Körpern gegenüber aus. Mit den Jodalkylen verbindet sie sich nicht, wird auch nicht durch Erhitzen mit diesen und Zinkoxyd im zugeschmolzenen Rohr verändert, während doch bei einem sekundären Phosphin das Wasserstoffatom gegen Alkyl ersetzt werden sollte. Auch Essigsäureanhydrid wirkt darauf nicht ein, es entsteht nur eine leicht zersetzbare Doppelverbindung beider, aus welcher schon beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen auf 60 bis 70° das Essigsäureanhydrid völlig entweicht. In Benzylchlorid löst sich die Verbindung, doch trat auch beim 15stündigen Erhitzen auf 200° keine Veränderung derselben ein. Schwache Oxydationsmittel wirken nur sehr langsam auf die Substanz, stärker durchgreifende, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, führen dieselbe in Benzoësäure und Phosphorsäure über. Nascirender Wasserstoff wirkt nicht darauf, beim Erhitzen mit Natronkalk entstehen neben Phosphorsäure Benzol und Toluol. Chlor ist der einzige Körper, der leicht eine Veränderung der Substanz bewirkt. Diese schmilzt in einer Chloratmosphäre unter Erwärmung zu einer zähen, gelben Masse, die von Waf_5 nicht verändert wird, aus der sich aber durch Natronlauge das au

genommene Chlor eliminieren lässt. Man erhält so einen farblosen Körper, der aus Essigsäure oder aus Alkohol in langen, matten Nadeln krystallisiert und bei 154 — 155° schmilzt. Die Analysen desselben stimmten nahezu auf die Formel $C_{13}H_{13}PO$ oder $C_{25}H_{22}P_2O_2$.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{13}H_{13}PO$	$C_{25}H_{22}P_2O_2$	
C	72.22	72.14	72.55 pCt.
H	6.02	5.29	6.11 »

Dieses Oxyd ist ebenfalls indifferent, unlöslich in Alkalien. Aus einem sekundären Phosphine müsste aber sehr wahrscheinlich eine Säure, $C_6H_5P \leftarrow \begin{matrix} C_7H_7 \\ O \end{matrix} \cdot OH$, entstanden sein, ebenso wie sich aus Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$, Diphenylphosphinsäure bildet.

Das ganze Verhalten der fraglichen Verbindung zeigt grosse Uebereinstimmung mit einem von A. W. Hofmann¹⁾ durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd erhaltenen und als Dibenzylphosphin, $C_{14}H_{15}P$, bezeichneten Körper, der sich ebenfalls durch seine Indifferenz auszeichnet. Wahrscheinlich gehören beide Substanzen zu einer Reihe von Verbindungen. Auch mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen beide keine Doppelsalze mehr ein.

Isotolybenzylphosphin. Ganz analog der Einwirkung des Zinks auf ein Gemisch von Phenylphosphorchlorür und Benzylchlorid ist der Verlauf der Reaktion zwischen dem homologen Tolyphosphorchlorür und Benzylchlorid. Das aus Alkohol, Essigsäure und Toluol umkrystallisierte Phosphin bildet farblose, sehr leichte, flockige Nadeln, die bei 187° schmelzen und ebenso indifferent wie die Phenylverbindung sind. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_{15}P$	$C_{27}H_{28}P_2$
C	78.27	78.50	78.26 pCt.
H	6.54	7.01	6.77 »

Daraus ergibt sich als wahrscheinlichste Formel $C_{27}H_{28}P_2$, welche wie bei der Phenylverbindung gleich ist dem verdoppelten, sekundären Phosphin weniger CH_2 , $C_{28}H_{30}P_2$, $C_{27}H_{28}P_2$.

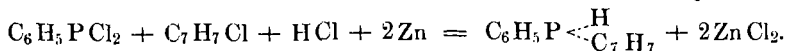
Mit Chlor verbindet sich dies Phosphin ebenfalls, aber weit schwieriger und durch Natronlauge lässt sich ein Oxyd erhalten.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen lässt sich noch nichts sagen, wahrscheinlich ist es jedoch, dass sie als condensirte Phosphine zu betrachten sind und ihre Indifferenz durch ihr grösseres Molekulargewicht zu erklären ist. Letzteres durch eine Dampfdichtebestimmung festzustellen, war nicht ausführbar, da die Verbindungen nicht ganz unzersetzt flüchtig sind.

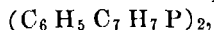
¹⁾ Diese Berichte V, 100.

Hofmann's Dibenzylphosphin ist wahrscheinlich isomer mit dem Isobenzyltolylphosphin und enthält eine Benzylgruppe, wo dies eine Tolygruppe enthält.

Die Bildung sekundärer Phosphine liesse sich unter Mitwirkung der stets durch Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid sich bildenden Salzsäure erklären und würde dann nach der Gleichung erfolgen:



Die Annahme, dass vielleicht eine Phosphorverbindung,



vorliege, ist ausgeschlossen, da eine solche Substanz gewiss durch Chlor in ein Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_7\text{H}_7\text{P}\text{Cl}_3$, übergehen und aus diesem Benzylphenylphosphinsäure durch Wasser oder Alkalien entstehen müsste. Bei Annahme der Formeln $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{P}_2$ und $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{P}_2$ ist der Verlauf der Reaktion complicirter, was sich übrigens auch durch die Bildung harzartiger Nebenprodukte bekundet.

Aachen, im August 1882.

395. A. Spiegel: Ueber die Euxanthinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Das aus »*Purree arabica*« gewonnene *Jaune indien* besteht bekanntlich aus dem basischen Magnesiasalz der Euxanthinsäure. Die Untersuchungen, deren Gegenstand die Letztere wiederholt gewesen ist, haben sie als conjugirte Verbindung erkennen lassen, ohne über ihre wahre Natur sichere Anhaltspunkte zu liefern.

Erdmann ¹⁾ zerlegte sie mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure in Euxanthon und eine syrupöse, mit den Elementen der Schwefelsäure in Verbindung getretene Substanz, die Hamathionsäure, für welche er die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{SO}_3$ aufstellte.

Schmid ²⁾ wies die Fähigkeit dieser Substanz nach, in alkalischer Lösung Kupferoxyd zu reduciren.

Baeyer ³⁾ theilte in der Abhandlung, in welcher er die älteren Formeln der Euxanthinsäure und des Euxanthon durch solche ersetzte, welche dem Verhalten dieser Körper und der Zusammensetzung ihrer

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 90; 37, 385.

²⁾ Ann. 93, 88.

³⁾ Ann. 155, 257.