

Genau dasselbe sehr charakteristische Verhalten zeigte das Kalksalz der aus Saccharin gewonnenen Methylpropylessigsäure. — Das Verhalten der Lösung der Methylpropylessigsäure in Ammoniak gegen Kupfer-, Quecksilber- und Eisenlösung fanden wir mit den darüber von Saytzeff gemachten Angaben ganz übereinstimmend.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

### 233. A. Michaelis u. H. v. Soden: Ueber Nitro- und Amido-triphenylphosphinoxid.

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

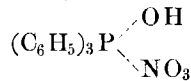
(Eingegangen am 17. April.)

Von den zahlreichen Derivaten des Triphenylphosphins erschienen uns die Nitro- und Amidoderivate besonderes Interesse zu beanspruchen, um so mehr, als derartige Körper in der Fettreihe nicht so leicht darstellbar sein dürften.

Trägt man Triphenylphosphin (durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von 1 Mol. Phosphorchlorür und 3 Mol. Chlorbenzol<sup>1)</sup>, das mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt war, erhalten) in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich unter Erwärmen leicht auf. Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich eine hellgelbe, anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab, die nach dem Abpressen und Trocknen beim Erhitzen im Röhrchen rothe Dämpfe entwickelt und dann lebhaft verpufft. Diese Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von Triphenylphosphinnitrat  $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$  und Triphenylphosphinhydroxyd  $(C_6H_5)_3P(OH)_2$  und ging beim Liegen an der Luft vollständig in letzteres über. Das Nitrat erhält man reiner durch Eindampfen der Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade als gelbe krystallinische Masse, die sehr

<sup>1)</sup> Chlorbenzol reagirt ähnlich wie Brombenzol mit Phosphorchlorür und Natrium. Neuerlichst ausgeführte, aber noch nicht abgeschlossene Versuche mit Benzylchlorid ergaben, dass sich dieses ebenfalls mit den genannten Substanzen, wenn auch weniger reaktionsfähig zeigt. Mit Arsenchlorür, Benzylchlorid (mit Aether verdünnt) und Natrium erhält man eine Reihe schön krystallisirender Verbindungen, die, wie es scheint Dibenzylarsenverbindungen und dadurch interessant sind, dass sie sich ganz anders wie die isomeren Ditolyarsenverbindungen verhalten. Auch Tetrabenzylarsoniumchlorid lässt sich auf ähnliche Weise darstellen.

leicht Salpetersäure verliert. Nach etwa achttägigem Stehen über gelöschtem Kalk und concentrirter Schwefelsäure hatte sie die Zusammensetzung eines basischen Nitrats



und den Schmelzpunkt  $75^\circ$ . Eine Nitrirung der Phenylgruppen war also durch die rauchende Salpetersäure allein nicht eingetreten. Dieselbe erfolgte jedoch leicht und glatt bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Da jedoch hierbei stets gleichzeitig Oxydation des Triphenylphosphins zu Oxyd eintrat, erwies es sich als vortheilhafter dieses in das Nitrirungsgemisch einzutragen. Das Triphenylphosphinhydroxyd wird sehr leicht erhalten, indem man unter Wasser befindliches Triphenylphosphin allmählich mit der entsprechenden Menge von Brom versetzt und die erhaltene rothbraune Masse bis zur Entfärbung mit concentrirter Natronlauge kocht. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Hydroxyd mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es giebt beim Erhitzen Wasser ab und das zurückbleibende Oxyd lässt sich völlig unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt des Oxyds liegt über  $360^\circ$ . Zum Nitriren werden 5 Theile des wie angegeben dargestellten Hydroxyds allmählich in ein kühl gehaltenes Gemisch von 10 Th. rauchender Salpetersäure und 25 Th. concentrirter Schwefelsäure eingetragen mit der Vorsicht, dass die Temperatur  $15-20^\circ$  nicht übersteigt. Wenn alles klar gelöst ist, giesst man die Flüssigkeit unter Umrühren in viel kaltes Wasser, wobei sich ein citronengelber flockiger Körper in reichlicher Menge abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht, wobei eine klebrige, intensiv gelb gefärbte Substanz in Lösung geht, während ein schweres krystallinisches Pulver hinterbleibt. Letzteres wird in siedenden Eisessig gelöst und die etwas abgekühlte Lösung mit etwa dem vierfachen Volum Alkohols versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich dann eine reichliche Menge schwach gelbgefärbter Nadeln ab, die durch Auskochen mit zur Lösung ungenügender Mengen von Eisessig oder wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem mit oder ohne Zusatz von Alkohol fast weiss werden. Die Analyse ergab, dass der so erhaltene Körper reines Trinitrotriphenylphosphinoxid  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3\text{PO}$  war.

	Gefunden	Berechnet
C	52.21	52.30 pCt.
H	3.06	2.90 »
N	10.00	10.17 »

Die Ausbeute beträgt  $85-90$  pCt. der theoretischen.

Die Verbindung ist schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig löslich, in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Sie schmilzt bei  $243^\circ$  und verpufft bei höherer Temperatur.

Triamidotriphenylphosphinoxyd,  $(C_6H_4NH_2)_3PO$ , wird leicht durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten. In einem Kolben, der 30 Th. Zinn und etwa 100--150 Th. mässig concentrirte Salzsäure enthält, werden 10 Th. der Nitroverbindung ohne zu erwärmen nach und nach eingetragen, das Gemisch eine Zeit lang sich selbst überlassen und zuletzt erwärmt bis das Zinn zum grössten Theil, die Nitroverbindung völlig verschwunden ist. Die Lösung wird stark mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von reiner Natronlauge versetzt. Der erhaltene ziemlich weisse krystallinische Niederschlag, wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Base in schneeweissen Prismen. Die Analyse der bei  $100^0$  getrockneten Substanz ergab oben angegebene Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
C	66.87	66.72 pCt.
H	5.57	5.73 »
N	13.03	12.98 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, fast ganz unlöslich in natronhaltigem Wasser. In kaltem Alkohol sowie in Aether ist sie ebenfalls schwer, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aceton löslich. Sie schmilzt bei  $259^0$ . Mit Sauren bildet sie Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind und deren Lösung gummiartig eintrocknet. Die neutrale Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist.

Die Base ist sehr reaktionsfähig und giebt eine Reihe interessanter Derivate. Die Acetylverbindung wird durch Auflösen in Essigsäureanhydrid und Ausfällen mit Aether erhalten und lässt sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Sie hat die Zusammensetzung  $[C_6H_4(NHCOCH_3)]_3PO + H_2O$

	Berechnet	Gefunden
C	61.67	61.63 pCt.
H	5.57	5.69 »

und schmilzt bei  $187.5^0$ .

Die Benzoylverbindung,  $[C_6H_4(NHCO C_6H_5)]_3PO$ , wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base erhalten und bildet ein krystallinisches Pulver, das unter vorhergehendem Erweichen bei etwa  $180^0$  schmilzt. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Bromwasser, so verschwindet die Farbe desselben sogleich und es entsteht ein weisser Niederschlag, der, wie es scheint, eine Dibromverbindung  $(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$  ist.

Man kann das beschriebene Amid mit dem Triamidotriphenylmethan,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ , vergleichen; wie in diesem der dreiwertige Rest CH, so ist in jenem der ebenfalls dreiwertige Rest PO mit drei amidirten Phenylgruppen vereinigt. Ob aus beiden Verbindungen auch ähnliche Derivate zu erhalten sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die Amidobase ist isomer mit dem von Schiff<sup>1)</sup> dargestellten Anilid der Orthophosphorsäure  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$ , das dieser als eine feste, leicht zersetzbare Substanz schildert. Ferner steht der Verbindung ein von Hanemann<sup>2)</sup> kurz beschriebenes Dimethylamidotriphenylphosphin  $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  nahe, das dieser neben anderen Produkten durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dimethylanilin erhielt. Wir werden auch diese Verbindung mit in den Kreis der Untersuchung ziehen.

#### 234. A. Michaelis und U. Genzken: Ueber Tolylstibine.

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

(Eingegangen am 16. April.)

A. Reese und der Eine von uns haben früher gezeigt<sup>3)</sup>, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Antimonchlorür und Brombenzol Triphenylstibin in reichlicher Menge erhalten wird. Versuche, in derselben Weise Tritolylstibin zu erhalten, hatten ergeben, dass sich bei Anwendung eines durch Bromiren von Toluol dargestellten Bromtoluols, also eines Gemisches von Ortho- und Parabromtoluol, nur harzartige, unkrystallinische Substanzen bildeten. Wir gingen deshalb bei unseren Versuchen von reinem Para-, Ortho- und Metamonobromtoluol aus. 1 Molekül Antimonbromür und 3 Moleküle reines, durch Ausfrieren und wiederholtes Abpressen erhaltenes Paramonobromtoluol wurden in dem vierfachen Volum wasserfreien Benzols gelöst und das Dreifache der berechneten Menge Natriums in feinen Scheiben eingetragen. Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit von selbst, indem sich der Inhalt des Kolbens bis zum Sieden erhitzt, so dass gut gekühlt werden muss. Nach etwa acht Stunden erhitzt man am Rückflusskühler, filtrirt, wäscht mit warmem Benzol aus und destillirt aus dem Wasserbade. Die rückständige Flüssigkeit, in eine Schale gegossen, erstarrt beim Erkalten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 101, 302.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 845.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2876. Die Untersuchung des Triphenylstibins ist abgeschlossen und wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.