

ist. Es besitzt einen brennenden Geschmack und zieht auf der Haut eine Blase, jedoch viel langsamer als das Allylsenföl. Der stechende Senfölggeruch tritt erst beim Erhitzen auf, während das Oel in der Kälte nur einen schwachen anisartigen Geruch besitzt. Es löst sich, wie zu erwarten stand (meines Wissens ist es das erste hydroxylierte Senföl) in verdünnten Alkalien, während es in Wasser unlöslich ist. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nur spurenweise flüchtig. Von einer Reindarstellung musste daher bis jetzt abgesehen werden.

399. Siegfried Litthauer: Ueber die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCXXXX.]

(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzylalkohol im geschlossenen Rohre erhielt Ledermann¹⁾ Tetrabenzylphosphoniumjodid $P(C_7H_7)_4J$.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. v. Hofmann untersuchte ich das Verhalten des Phosphoniumjodides gegen Benzaldehyd in der Erwartung, durch die reducirende Wirkung des Phosphoniumjodides zunächst den Benzylalkohol und alsdann das Tetrabenzylphosphoniumjodid zu gewinnen. Die Reaction, die nach Maassgabe der von Ledermann angegebenen Vorschriften unternommen wurde, verlief aber in vollständig anderer Richtung.

10 g Phosphoniumjodid und 5 g käufliches Benzaldehyd werden einer 4—5 stündigen Digestion bei 100° unterworfen. Beim Aufschmelzen der Röhren entweicht ein lang anhaltender Strom von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Das braune Reactionsproduct verwandelt sich, wenn man es mit Wasser gelinde erwärmt, in eine weisse, krystallinische Masse, welche ein Gemenge zweier Körper darstellt, während ein dritter Körper in der wässrigen Lösung sich befindet.

Monobenzylphosphinsäure.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt eine etwas verharzte, paraffinähnliche Krystallmasse, welche sich in Alkohol löst und aus Eisessig in schönen, sternförmig gruppirtten Prismen krystalli-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 405.

sirt. In Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform sind dieselben unlöslich. Der Körper ist eine Säure, er löst sich in Alkalien und fällt auf Zusatz von stärkeren Säuren wieder aus, er röthet Lacmus und macht Kohlensäure aus ihren Verbindungen frei. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt er constant bei 166°.

Die Analysen stimmen genau auf die Formel $P(C_7H_7)O(OH)_2$.

Theorie für $PC_7H_9O_3$	Versuch		
	I.	II.	III.
C 48.83	49.07	48.97	—
H 5.23	5.54	5.44	—
P 18.02	—	—	18.23

Dass die Säure der obigen Formel entsprechend zweibasisch ist, zeigt die Analyse des Silbersalzes. Zur Darstellung desselben wird die Säure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt, und das weisse, krystallinische Silbersalz durch Silbernitrat gefällt.

Theorie für $PC_7H_7O_3Ag_2$	Versuch
Ag 55.95	55.65

Mononitrobenzylphosphinsäure.

1 g Benzylphosphinsäure wurde in 5 ccm in Eis gekühlter rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Eisstückchen gegossen. Es scheidet sich ein gelblich gefärbter, krystallisirter Körper aus. Derselbe löst sich in viel Wasser sowie in Alkohol, ist in Aether schwer löslich und schießt aus heisser concentrirter Salpetersäure in schönen, gelbgefärbten Nadeln an, die noch saure Eigenschaften haben. Die Krystalle zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen, gegen 217°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $PC_7H_9NO_5$	Versuch
N 6.45	6.74

Dibenzylphosphinsäure, $P(C_7H_7)_2OOH$.

Diese Verbindung ist in der in Wasser unlöslichen Krystallmasse enthalten und kann durch Ausziehen mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure als weisser, krystallinischer Körper isolirt werden. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sich die neue Verbindung in schönen, weissen Krystallen ab und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. So dargestellt, bildet die Säure grosse, silberglänzende Schuppen, die in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin wenig, in heisser Salpetersäure leichter löslich sind. Die Krystalle schmelzen bei 191°. Die Dibenzylphosphinsäure ist nur eine schwache Säure. Lacmuspapier wird von ihrer Lösung nicht geröthet, Kohlensäure aus ihren Salzen nicht durch sie frei gemacht.

Die Analysen ergaben folgende auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOH$ stimmende Zahlen:

Theorie für $PC_{14}H_{15}O_2$		Versuch		
		I.	II.	III.
C	68.29	67.97	67.67	—
H	6.09	6.47	6.44	—
P	12.60	—	—	13.00

Dibenzylphosphinsaures Kalium.

Die Säure wird möglichst genau mit Kalilauge neutralisirt, und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, um etwa vorhandenes überschüssiges Kali in Kaliumcarbonat überzuführen. Nach dem Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Kaliumcarbonats nochmals in Alkohol gelöst. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbliebene Salz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Theorie für $PC_{14}H_{14}O_2K$		Versuch		
		I.	II.	III.
C	59.15	58.67	—	—
H	4.93	5.36	—	—
K	13.73	—	13.71	13.55

Das Silbersalz, ein weisser, krystallinischer Körper, wird erhalten, indem man die Säure in Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak verjagt und das Salz durch Silbernitrat fällt.

Die Silberbestimmungen ergaben jedoch niemals auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOAg$ stimmende Zahlen, differirten vielmehr von der Formel und unter einander ungefähr um $1\frac{1}{2}$ pCt. Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte dagegen mit der Formel übereinstimmende Werthe:

Theorie für $PC_{14}H_{14}O_2Ag$		Versuch
C	47.59	48.02
H	3.97	4.24

Das Silbersalz lässt sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren. Auf Zusatz von stärkeren Säuren regenerirt sich die Dibenzylphosphinsäure. Dass das Salz die ihm zugeschriebene Constitution dennoch hat, zeigt der aus ihm hergestellte Methylester.

Methylester, $P(C_7H_7)_2OOCH_3$.

Ein Gemenge von Methyljodid und dem Silbersalz der Dibenzylphosphinsäure wird im Druckfläschchen eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct mit Alkohol extrahirt, das gebildete Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt eine paraffinähnliche, gelblich gefärbte Masse, die aus heissem Ligroin in prächtigen, büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen an-

schießt. Die Krystalle schmelzen bei 75°. Mehrere Elementaranalysen, die mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, ergaben stets zu niedrige Zahlen für den Kohlenstoffgehalt. Erst eine Verbrennung mit Bleichromat, unter Zusatz von Kaliumbichromat, führte zu folgenden, auf die Formel $P(C_7H_7)_2OCH_3$ gut stimmenden Werthen:

	Theorie für $PC_{15}H_{17}O_2$	Versuch
C	69.23	69.60
H	6.54	6.74

Dinitrodibenzylphosphinsäure.

Die Dibenzylphosphinsäure wird in kleinen Portionen in mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure gelöst. Gießt man diese Lösung auf Eisstückchen, so scheidet sich eine weisgelbe, zähe Masse aus, die sich in heissem Eisessig löst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt der Nitrokörper in schönen, gelblich gefärbten Würfeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 210—212° schmelzen.

Die Analysen führten zu der Formel:



Ber. für $PC_{14}H_{13}N_2O_6$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 50.0	49.6	—	— pCt.
H 3.9	—	4.1	— »
N 8.3	—	—	8.3 »

Tribenzylphosphinoxyd, $P(C_7H_7)_3O$.

Der dritte bei der Hauptreaction (siehe oben) entstandene neutrale Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 213°. Die neue Verbindung ist Tribenzylphosphinoxyd.

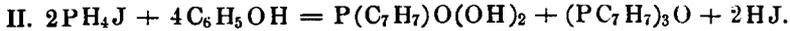
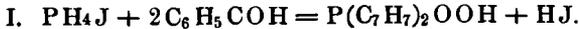
Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Theorie für $PC_{21}H_{21}O$	Versuch
C	78.70	78.42
H	6.87	6.88

Das Tribenzylphosphinoxyd ist schon von Fleissner¹⁾ aus Phosphoniumjodid und Benzalchlorid dargestellt worden. Fleissner betont die leichte Löslichkeit der Verbindung in alkoholischer Salzsäure und giebt an, dass man aus dieser Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Metallchloriden Additionsproducte von der Formel: $3[P(C_7H_7)_3O]$, $MeCl_x$ erhält, die durch Wasser in ihre Componenten gespalten werden. Ich habe diese Angabe bei einem mit Platinchlorid vorgenommenen Versuche bestätigt gefunden.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1664.

Für die Entstehung der drei oben beschriebenen Verbindungen lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:



Lässt man Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd in den durch diese Gleichungen bestimmten Mengenverhältnissen reagiren (z. B. 10 g Phosphoniumjodid auf 13 g Benzaldehyd), so entweicht beim Oeffnen der Röhre kein Phosphorwasserstoff mehr, und man erhält eine erheblich bessere Ausbeute als vorher.

Die analogen Phosphinsäuren resp. Phosphinoxyde sind in der Methyl- und Aethylreihe von A. W. v. Hofmann und in der Phenylreihe von Michaelis und Graeff durch Oxydation der entsprechenden Phosphine mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden. Es ist deshalb anzunehmen, dass man auch die oben beschriebenen Körper durch Oxydation der Benzylphosphine wird erhalten können.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass die oben genannten Verbindungen äusserst beständig sind. Jodwasserstoffsäure und Phosphor greifen sie selbst bei 180° im eingeschlossenen Rohr nicht an, ebenso wenig gelang eine Oxydation der Verbindungen mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure.

400. Ernst Brandis: Ueber Condensationen mit dem α -Naphthalinaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Der α -Naphthalinaldehyd ist zuerst im vorigen Jahre von Bamberger und Lodter¹⁾, und zwar aus dem α -Naphthobenzylamin erhalten worden. Letzteres wurde nach der Angabe von A. W. Hofmann²⁾ aus dem α -Naphthonitril gewonnen. Obwohl das Verfahren zeitraubend ist und die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen, musste es zur Darstellung des Aldehyds für die im Folgenden beschriebenen Condensationen angewandt werden, da bisher alle Versuche, zum Aldehyd auf anderem, bequemeren Wege zu gelangen, fehlgeschlagen sind.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 259.

²⁾ Diese Berichte I, 101.