

Der Schmelzpunkt der aus Alkohol erhaltenen Krystalle, den ich früher zu 108° angegeben habe, hat sich bei mehrmaligem Umkrystallisiren bis auf 111° erhöht.

Für die von mir früher vertretene Auffassung der vorliegenden aus Phenylacridinjodmethylat und Alkalien dargestellten Verbindung als einer quaternären Ammoniumbase liefert die interessante Arbeit H. Decker's eine weitere willkommene Bestätigung.

Ludwigshafen a. Rh., 23. Mai 1892.

260. A. Michaelis und F. Rothe: Ueber die den Nitroverbindungen entsprechenden Phosphoderivate.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 27. Mai.)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns die den aromatischen Aminen, sowie den Azoverbindungen entsprechenden Phosphoderivate beschrieben. Es fehlten noch in der Phosphorreihe die den Nitroverbindungen entsprechenden Derivate. Es ist uns gelungen auch diese von den Phosphinsäuren ausgehend, als deren Anhydride sie erscheinen, in einfacher Weise zu erhalten. Im Nachfolgenden werden wir dieselben als Phosphinverbindungen bezeichnen, da es uns zweckmässig scheint, für diese Körper einen besonderen Namen einzuführen.

Der erste Repräsentant dieser Klasse von Verbindungen, das Phosphinobenzol $C_6H_5PO_2$, ist bereits vor einiger Zeit von Landmann auf Veranlassung des einen von uns dargestellt. Dasselbe wurde damals nur in der Dissertation des Herrn Dr. Landmann beschrieben, da es zweckmässig schien vor weiterer Veröffentlichung noch besser charakterisirte Homologe darzustellen. Dies ist uns jetzt in ausreichender Weise gelungen.

Die Phosphinverbindungen werden am besten durch Einwirkung der Phosphinsäuren auf die Chloride derselben erhalten. Bedeutet R ein aromatisches Radical, so entstehen sie nach der Gleichung:



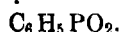
Sie bilden sich ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Phosphinsäuren:



Diese Reaction verläuft aber nicht so glatt und liefert leicht schwer krystallisirende Producte.

In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die Phosphinverbindungen wesentlich von den Phosphinsäuren. Die meisten derselben bilden weisse krystallinische Pulver, die ähnlich wie Phosphorsäureanhydrid Wasser anziehen und in die entsprechende Phosphinsäure übergeben. Nur das Phosphinopseudocumol krystallisirt sehr gut und ist an der Luft beständig. Die Phosphinverbindungen lösen sich sämmtlich mehr oder weniger leicht in Benzol, noch leichter in Chloroform, während die Phosphinsäuren hierin unlöslich sind.

Phosphinobenzol.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 7 g völlig trockene Phosphenylsäure in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen mit 12 g, etwas mehr als der berechneten Menge, Phosphenyloxychlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ erwärmt, so lange als noch eine Salzsäureentwicklung eintrat. Die so erhaltene braune, glasige Masse wurde mit kaltem trockenem Benzol abgespült und in heissem Benzol gelöst. Die concentrirte Lösung wurde alsdann bis zum Erstarren des Benzols abgekühlt und beim nachherigen Aufthauen des letzteren das erst zum Theil verflüssigte Benzol abgegossen, bevor die ganze Menge desselben aufgethaut war. Auf diese Weise wurde eine reichliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers erhalten, der zuerst bei 70° im Kohlensäurestrom, dann im Exsiccator getrocknet wurde.

Die Analyse lieferte für die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$ stimmende Zahlen:

0.1510 g gaben 0.2847 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	51.43	51.42 pCt.
H	3.57	4.00 „

Das Phosphinobenzol oder Phosphenylsäureanhydrid ist ein weisses krystallinisches Pulver das bei 100° schmilzt, also bei weitem niedriger wie die bei 158° schmelzende Phosphinsäure. Es ist in Benzol zerfliesslich, leicht löslich und zieht begierig aus der Luft Wasser an, indem es in Phenylphosphinsäure übergeht.



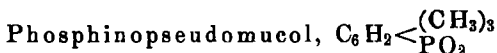
Diese Verbindung wird ganz wie die vorhergehende durch Erhitzen von 1 Mol. *p*-Tolyphosphinsäure (1.58 g) mit 1 Mol. Tolyphosphoroxychlorid (1.92 g) erhalten und zwar am besten in der Weise, dass man die Phosphinsäure mit Benzol übergiesst und dann auf Zusatz des Oxychlorids so lange erhitzt, als noch Salzsäure entweicht. Von der klaren Lösung wird dann das Benzol abdestillirt, der glasige Rückstand mit kaltem Benzol mehreremal abgewaschen und von Neuem in wenig heissem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung

wird wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben das Phosphinotoluol durch Ausfrieren isolirt. Nach dem Waschen mit wasserfreiem Petroleumäther und Trocknen im luftverdünnten Exsiccator neben Phosphorsäureanhydrid und Paraffin ergab dasselbe bei der Analyse:

0.2354 g lieferten 0.4689 g CO₂ und 0.1004 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.32
H	4.55	4.74.

Das Phosphinotoluol hat ganz ähnliche Eigenschaften wie das Phosphinobenzol und schmilzt auch nur um 1° höher (101°). Beim Stehen unter einer Glasglocke neben Wasser beträgt die Gewichtszunahme nach 1 Stunde 29 pCt., nach weiteren 3 Stunden 53 pCt. der berechneten (auf 1 Mol. H₂O). Mit Wasser zusammengebracht entsteht eine trübe gallertartige Flüssigkeit, genau so als ob man Phosphorsäureanhydrid in Wasser einträgt, dann tritt klare Lösung ein und beim Verdunsten erhält man reine bei 189° schmelzende *p*-Tolylphosphinsäure.



Die zur Darstellung dieser Verbindung nöthige Pseudocumylphosphinsäure haben wir nach bekannten Methoden aus dem Pseudocumylchlorphosphin C₉H₁₁PCl₂ erhalten, das später beschrieben werden wird. 2 g dieser Säure wurden mit der 5-fachen Menge trocknen Benzols übergossen, 2.4 g des festen Pseudocumyloxychlorphosphins C₉H₁₁POCl₂ hinzugefügt und am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr eintrat und die in Benzol unlösliche Phosphinsäure verschwunden war.

Beim Erkalten krystallisirt das Phosphinopseudocumol sofort in Blättchen aus, die durch Abwaschen mit kaltem Benzol und Trocknen im luftverdünnten Exsiccator neben Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid analysenrein erhalten werden.

Man kann dieselbe Verbindung auch nach der zweiten oben angegebenen Methode durch Erhitzen von 1 Mol. der Pseudocumylphosphinsäure mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Benzol erhalten. Auch hier krystallisirt aus der bis zum vollständigen Verschwinden der genannten festen Substanzen erhitzten Flüssigkeit das Phosphinopseudocumol beim Erkalten aus und wird wie oben angegeben gereinigt.

I. 0.6854 der nach der ersten Methode erhaltenen Substanz lieferten 1.4871 g Kohlensäure und 0.3783 g Wasser.

II. 0.3763 g der vermittels Phosphorpentachlorid erhaltenen Substanz lieferten 0.8188 g Kohlensäure und 0.2070 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	59.34	59.16	59.34
H	6.04	6.13	6.11

Das Phosphinopseudocumol ist durch ein bei weitem grösseres Krystallisationsvermögen ausgezeichnet wie das Phosphinobenzol oder -toluol. Es bildet zwar kleine, aber vollkommen ausgebildete, schiefe rhombische Blättchen, die bei 216° schmelzen. In kaltem Benzol ist es schwer, leicht in heissem, und sehr leicht in Chloroform löslich. In Petroleumäther ist es unlöslich, so dass es durch diesen aus seinen Lösungen gefällt werden kann.

An der Luft ist es ziemlich beständig. Beim Stehen unter einer Glocke neben Wasser war nach einer Stunde keine Zunahme zu beobachten, nach weiteren drei Stunden betrug dieselbe 6.4, nach dreizehn Stunden 23.3 pCt. der theoretischen. Erst beim Uebergiessen mit Wasser, Umrühren und Verdampfen auf dem Wasserbade wurde die theoretische Zunahme erreicht, indem sich die bei 212° schmelzende Pseudocumylphosphinsäure bildete. Löst man das Phosphinopseudocumol in Chloroform und fügt einige Tropfen Wasser hinzu, so fällt beim Schütteln die Phosphinsäure ebenfalls aus und zwar als weisses Krystallpulver.

Nach Darstellung der Phosphinverbindungen sind nun mit Ausnahme der primären Arsine alle den Nitro-, den Azoverbindungen und Aminen entsprechenden Derivate der Phosphor- und Arsenreihe bekannt:

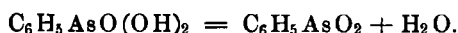
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.	Azobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_5$.	Anilin, $C_6H_5NH_2$.
Phosphinobenzol, $C_6H_5PO_2$.	Phosphobenzol, $C_6H_5P_2C_6H_5$.	Phenylphosphin, $C_6H_5PH_2$.
Arsinobenzol, $C_6H_5AsO_2$.	Arsenobenzol, $C_6H_5As_2C_6H_5$.	Phenylarsin, —

Es ist nicht uninteressant, die Glieder dieser drei Reihen untereinander zu vergleichen.

Die Verbindungen der ersten (vertikalen) Reihe leiten sich von den Metasäuren $NO_2.OH$, $PO_2.OH$ und $AsO_2.OH$ durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Phenyl ab; dadurch haben diese Verbindungen ihren sauren Charakter verloren, zeigen aber mit der Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit.

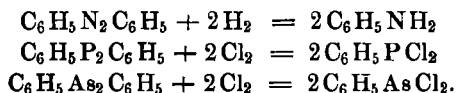
Ebenso wie die Salpetersäure keine für sich isolirbaren höheren Hydroxylderivate zu bilden vermag, ist auch Nitrobenzol indifferent gegen Wasser und verdünnte Alkalien, während das Phosphino- und Arsinobenzol sehr leicht mit Wasser in Dihydroxylsäuren übergehen,

entsprechend dem leichten Uebergang der Metaphosphorsäure und Metaarsensäure in die Orthosäuren. Auch die Bildungsweise der Phosphino- und Arsinoverbindungen aus den zugehörigen Säuren entspricht völlig der Bildung der Anhydride aus der Orthophosphorsäure und Orthoarsensäure. Aus der Orthophosphorsäure kann durch Erhitzen das Anhydrid nicht erhalten werden, wohl aber aus der Orthoarsensäure; dementsprechend erhält man z. B. aus der Phenylphosphinsäure auch das Phosphinobenzol nicht durch Erhitzen, wohl aber aus der Phenylarsinsäure das Arsinobenzol, indem die genannte Säure bei 140° glatt 1 Mol. Wasser verliert¹⁾:

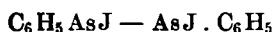


Die Glieder der zweiten Reihe sind in ihrer Bildung und ihren Eigenschaften recht verschieden von einander, zeigen aber andererseits auch nicht zu verkennende Aehnlichkeiten: Das Phosphobenzol kann nicht durch Reduction des Phosphinobenzols erhalten werden, da die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff eine zu grosse ist. Das Arsenobenzol dagegen lässt sich ganz wie das Azobenzol durch Reduction der entsprechenden Verbindung der ersten Reihe, also hier aus dem Arsinobenzol oder besser aus dem Phenylarsenoxyd oder Arsenobenzol²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ erhalten. In ihren Eigenschaften stimmen die Glieder der zweiten Reihe in dem Bestreben überein, in Glieder der dritten Reihe oder Derivate derselben überzugehen.

Der grossen Affinität des Stickstoffs zum Wasserstoff zufolge geht das Azobenzol durch Reduction in Anilin über, während Phospho- und Arsenobenzol wegen der grossen Affinität von Phosphor und Arsen zu den Halogenen bei der Einwirkung von Chlor in die Chlorphosphine resp. Chlorarsine übergehen:



Auch eine dem Hydrazobenzol in gewisser Weise entsprechende Verbindung findet sich in der Arsenreihe als Jodarsenobenzol



wieder.

Bei den Gliedern der dritten Reihe ist das letzte Glied, das Phenylarsin, wie schon gesagt, nicht bekannt; das Phenylphosphin unter-

¹⁾ La Coste und Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 201, 205.

²⁾ In einer in Liebig's Annalen, Bd. 270, erscheinenden Abhandlung werde ich zeigen, dass man vom Dimethylanilin ebenso leicht eine Arsenosoverbindung erhalten kann, wie eine Nitrosoverbindung. Michaelis.

scheidet sich vom Anilin durch seine grosse Affinität zum Sauerstoff, indem es sehr leicht in die phosphinige Säure übergeht. Es bildet leicht Alkyl-, schwer Säurederivate. Auch die alkylirten Phosphine sind von den entsprechenden Anilinderivaten in ihrem Verhalten ganz verschieden, wie kürzlich O. Holle¹⁾ gezeigt hat.

Es scheint uns, als ob diese so einfachen und in die Augen springenden Beziehungen wichtig genug wären, um auch in den kürzeren Lehrbüchern der organischen Chemie mehr berücksichtigt zu werden, wie dies bis jetzt geschehen ist.

Rostock, den 24. Mai 1892.

261. J. Eliasberg und P. Friedländer: Ueber einige Condensationen des *o*-Amidobenzaldehyds.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

In einigen früheren Mittheilungen²⁾ wurde über eine Reaction des *o*-Amidobenzaldehyds berichtet, nach welcher sich durch Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone direct Chinolinderivate erhalten lassen. So entsteht Chinolin beim Versetzen einer wässrigen verdünnten Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd mit wenig Natronlauge, α -Methylchinolin unter den gleichen Bedingungen bei Anwendung von Aceton, α - und β -Phenylchinolin aus Acetophenon resp. Phenylelessigsäurealdehyd.

Wir haben im Folgenden versucht, die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung von im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten auf einige andere Ketone, welche die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthalten, zu prüfen, und sind dabei zunächst zu dem nicht weiter überraschenden Resultat gelangt, dass die Condensation um so träger verläuft, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Ketons ist. Während Aceton und Aethylketon in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte die entsprechenden Chinolinderivate liefern, bedarf es zur Condensation mit Acetophenon gelinden Erwärmens in alkoholischer Lösung. Naphthylmethylketon geht mit Amidobenzaldehyd erst beim Kochen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Natron zu Naphthylchinolin zusammen; mit Desoxybenzoïn konnte überhaupt keine

¹⁾ O. Holle, diese Berichte XXV, 1518.

²⁾ Diese Berichte XV, 2573; XVI, 1833; XVII, 456.