

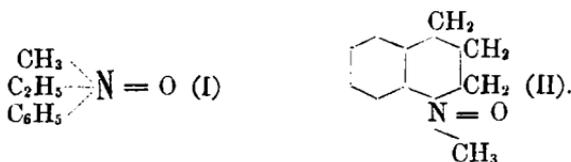
säure eingetragen. Dieser Überschuß ist zweckmäßig. Es wurde 5 Minuten zum Sieden erhitzt, hierauf abgekühlt und mit Wasser das Isatin-2-phenylhydrazon¹⁾ in roten Flocken gefällt. Ausbeute über 0.5 g, der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes lag bei 240° (Mischprobe schmolz ebenso).

47. Jakob Meisenheimer und Leo Lichtenstadt: Über optisch-aktive Verbindungen des Phosphors.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 2. Februar 1911; vorgetragen in der Sitzung am 30. Januar 1911 von J. Meisenheimer.)

Vor etwas über 2 Jahren wurde von J. Meisenheimer²⁾ eine neue Art raumisomerer Stickstoffverbindungen beschrieben. Es handelte sich um Verbindungen aus der Klasse der Aminoxyde. Es ließ sich zeigen, daß die Basen, welche aus dem unschwer darstellbaren *d*- oder *l*-Methyl-äthyl-phenyl-hydroxylammoniumchlorid mit Barytwasser in Freiheit gesetzt werden, ebenfalls optisch-aktiv sind. Unentschieden blieb die Frage, ob den freien Basen die Formel des wahren Aminoxyds (I) oder der entsprechenden Dihydroxyilverbindung zuzuschreiben war. Diese Unsicherheit ist mittlerweile von Fr. M. Hoffheinz³⁾ zugunsten der Aminoxyd-Formel behoben worden. Fr. M. Hoffheinz hat sowohl das *d*- wie das *l*-Methyl-äthyl-anilin-oxyd in analysenreiner, krystallisierter Form isoliert und ihr Drehungsvermögen in absolut wasserfreiem Benzol gemessen. In dieser Lösung kann das Aminoxyd nur als solches vorliegen; in den ebenfalls optisch-aktiven wäßrigen Lösungen wird man wahrscheinlich die Dihydroxyilverbindung anzunehmen haben. Dieselben Verhältnisse finden wir wieder bei einem zweiten, mittlerweile von Hrn. J. Dodonow³⁾ untersuchten cyclischen Aminoxyd, dem Kairolin-oxyd (II).



¹⁾ A. v. Baeyer, B. 16, 2190 [1883]; G. Heller, B. 40, 1298 [1907].

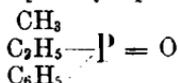
²⁾ B. 41, 3966 [1908].

³⁾ Die Untersuchung wird demnächst ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden.

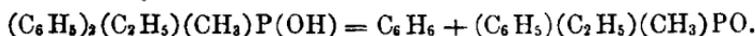
Auch dieses läßt sich in zwei Formen isolieren, welche die Ebene des polarisierten Lichtes sowohl in wäßriger, wie in absolut trockener benzolischer Lösung sehr stark ablenken.

Bei der Durchführung beider Untersuchungen, über das Methyl-äthylanilinoxid und über das Kairolinoxid, war es auffallend, wie überraschend leicht die Spaltung der Aminoxydsalze in die reinen, optisch-aktiven Komponenten gelang, z. B. beim Kairolinoxid durch eine einzige Krystallisation des *d*-Tartrats oder *d*-Bromcamphersulfonats. Es schien daher, daß diese Aminoxyde ein für raumchemische Forschungen besonders geeignetes Material darstellen. Das legte den Gedanken nahe, die Versuche auch auf die engverwandten Phosphinoxide auszudehnen und damit das Problem der Darstellung optisch-aktiver Phosphorverbindungen in Angriff zu nehmen.

Hierzu war es zunächst erforderlich, ein asymmetrisches Phosphinoxid darzustellen. Nach mancherlei vergeblichen Anläufen glückte es uns, das Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxid,



zu gewinnen: Das bereits von A. Michaelis und A. Link¹⁾ beschriebene Äthyl-diphenyl-phosphin addiert leicht Methyljodid; die aus dem Additionsprodukt mit Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base spaltet schon beim Kochen mit Wasser Benzol ab und liefert das gewünschte Oxyd:



Der Zerfall erfolgt quantitativ im Sinne dieser Gleichung, wenn man die wäßrige Lösung der Base ganz eindampft und den Rückstand destilliert.

Das Oxyd ist eine über 360° unzersetzt destillierende, äußerst hygroskopische Substanz, die in farblosen, in der Nähe von 50° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.2994 g Sbst.: 0.7068 g CO₂, 0.2085 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 0.1313 g Mg₂P₂O₇.

C₉H₁₃OP. Ber. C 64.28, H 7.74, P 18.44.

Gef. » 64.38, » 7.79, » 18.25.

Die Substanz ist außerordentlich leicht löslich in Wasser und Alkoholen, etwas schwerer in Benzol und ziemlich wenig in Äther und Petroläther.

Mit *d*-Bromcamphersulfonsäure zusammengebracht, bildet das Oxyd ein wohl krystallisierendes Salz.

15 g Oxyd werden in Essigesterlösung mit der berechneten Menge (27.8 g) *d*-Bromcamphersulfonsäure versetzt: als Lösungsmittel werden im

¹⁾ A. 207, 214 [1881].

ganzen 70 ccm Essigester verbraucht. Man gibt Äther bis zur Trübung hinzu (115 ccm), impft mit einem in einem Vorversuch, eventuell nach monatelangem Stehen erhaltenen Impfkristall und läßt in Ruhe stehen. Allmählich scheiden sich im Verlauf von 8–14 Tagen prächtige, große, durchsichtige Krystalle ab, die durch Abgießen von der Mutterlauge getrennt und zuerst mit Essigester-Äther, dann mit Äther gewaschen werden. Ausbeute: 6.2 g Krystalle vom Schmp. 94–95°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkoholen.

0.2208 g Sbst. verbrauchten 4.57 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Indicator Phenolphthalein).

$C_9H_{14}OP$, $C_{10}H_{14}O_4BrS$. Ber. 4.61 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Gef. 4.57 ccm.

0.2395 g Sbst. (in Wasser zu 10 ccm gelöst):

$$\alpha_D = +3.23^\circ; [\alpha]_D = +67.4^\circ; [M]_D = +323^\circ.$$

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Essigester-Äther wird der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen nicht geändert. Von 5.9 g kamen nach nochmaligem Umlösen 2.8 g (Schmp. 94°) wieder heraus.

0.2395 g Sbst. (in Wasser zu 10 ccm gelöst):

$$\alpha_D = +3.21^\circ; [\alpha]_D = 67.0^\circ; [M]_D = +321^\circ.$$

Da die Bromcamphersulfonsäure und ihre Salze mit inaktivem Ion bei dieser Konzentration in wäßriger Lösung ein $[M]_D$ von $+273^\circ$ zeigen, so ergibt sich, daß in unserem Falle auch das basische Ion optisch-aktiv sein muß, und zwar errechnet sich für das Ion $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)P(OH)$ eine Drehung von $+48^\circ$, wenn wir den zuletzt gefundenen Wert als den genaueren zugrunde legen. Die Drehung dieses Ions kann nur von der asymmetrischen Gruppierung der Radikale um das Phosphoratom herrühren. Der Phosphor kann also genau wie der Stickstoff Veranlassung zum Auftreten optisch-aktiver Verbindungen geben, wenn seine sämtlichen fünf Valenzen durch verschiedene Radikale abgesättigt sind¹⁾.

Leitet man in die Benzollösung des *d*-bromcamphersulfonsauren Phosphinoxyds trocknes Ammoniak ein, so fällt das Ammoniumsalz der Bromcamphersäure quantitativ aus; das Filtrat davon hinterläßt beim Eindampfen das *d*-Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyd in farblosen Krystallnadeln.

0.1600 g Sbst.: 0.3749 g CO_2 , 0.1090 g H_2O .

$C_9H_{13}OP$. Ber. C 64.28, H 7.74.

Gef. » 63.90, » 7.62.

¹⁾ Versuche, das *d*-Bromcamphersulfonat des Methyl-äthyl-benzyl-phenyl-phosphoniumhydroxyds zu spalten, sind im hiesigen Laboratorium im Gange, bisher ohne Erfolg.

0.1340 g Sbst. (in Wasser zu 10 ccm gelöst):

$$\alpha = +0.62^{\circ}; [\alpha]_D = +23.1^{\circ}; [M]_D = +39^{\circ}.$$

0.1242 g Sbst. (in Wasser und 0.74 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HCl zu 10 ccm gelöst):

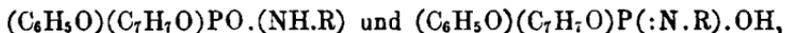
$$\alpha = +0.62^{\circ}; [\alpha]_D = +25.0^{\circ}; [M]_D = +42^{\circ}.$$

0.0887 g Sbst. (in absolutem Benzol zu 10 ccm gelöst):

$$\alpha = +0.60^{\circ}; [\alpha]_D = +33.8^{\circ}; [M]_D = +57^{\circ}.$$

Auch das freie Phosphinoxyd ist also optisch-aktiv; es ist damit der Beweis erbracht, daß beim Phosphor ebenso wie beim Stickstoff unter gewissen Voraussetzungen die Besetzung der fünf Valenzen des Phosphors mit nur vier verschiedenen Radikalen genügt, um asymmetrische Verbindungen zu liefern.

Das *d*-Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyd ist die erste optisch-aktive Verbindung des Phosphors, in welcher die optische Aktivität mit Sicherheit und ausschließlich auf die asymmetrische Verteilung der Radikale um das Phosphoratom zurückzuführen ist. B. D. W. Luff und F. S. Kipping¹⁾ haben kürzlich versucht, in Anlehnung an meine Arbeit über die Spaltbarkeit der Aminoxyde die Phenyl-*p*-tolylphosphorsäure, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_7\text{H}_7)\text{OH}$, durch Krystallisation ihrer Salze mit aktiven Basen zu spalten, aber ohne Erfolg. Dagegen gelang es ihnen, zwei Amide dieser Säure, das *d*-Hydrindamid und das *l*-Menthylamid in je zwei, in der Drehung sich nur recht wenig (der größte beobachtete Unterschied in den direkt abgelesenen Drehungswerten betrug weniger als 0.20°) unterscheidenden Formen zu isolieren. Es ist indessen nicht der Beweis erbracht, daß die Isomerie dieser Amide mit dem darin enthaltenen Phosphoratom etwas zu tun hat. Die Isomerie könnte sehr wohl auch auf Strukturverschiedenheit im Sinne nachstehender Formeln zurückzuführen sein:



eine Möglichkeit, die in der erwähnten Arbeit ebenfalls erörtert, aber verworfen wird.

Die den Amiden zugrunde liegende Säure nach Abspaltung der Aminreste in optisch-aktiver Form zu gewinnen, wurde von den genannten Autoren vergeblich versucht.

¹⁾ Soc. 95, 1993 [1909].