

40. A. Michaelis und Friedrich Wegner: Über eine neue Methode zur Darstellung sekundärer Phosphinsäuren.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

Durch die Arbeiten von P. Pfeiffer¹⁾, K. Stilp²⁾, Paul Wolff³⁾ u. a. ist nachgewiesen worden, daß sich in vielen anorganischen Chloriden die Chloratome leicht nach der Grignardschen Reaktion durch organische Radikale ersetzen lassen, doch wurden auf diese Weise meistens nur Verbindungen erhalten, in denen sämtliche Chloratome substituiert waren. Es schien uns nun nicht uninteressant zu sein, nach der gleichen Reaktion auch sekundäre Verbindungen zu erhalten, z. B. die sekundären, aromatischen Phosphinsäuren, die sich nach der bis jetzt bekannten Methode über die sekundären Chlorphosphine nur umständlich darstellen lassen⁴⁾.

Wir gingen bei diesen Versuchen zunächst von dem Phenyl-*O*-oxychlorphosphin oder Phenol-phosphorsäurechlorid, $C_6H_5O \cdot POCl_2$, aus, indem wir seine ätherische Lösung zu einer ebensolchen von Phenylmagnesiumbromid tropfen ließen. Die Reaktion findet sehr energisch unter lebhafter Erwärmung und Sieden des Äthers statt. Wir erhielten jedoch so immer das Triphenyl-phosphinoxyd, $(C_6H_5)_3PO$, vom Schmp. 153°, das zuerst von Michaelis und v. Soden⁵⁾ durch Oxydation des Triphenylphosphins erhalten wurde.

0.2003 g Sbst.: 0.5700 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 0.5441 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

Ber. C 77.7, II 5.39.

Gef. » 77.6, 77.6, • 5.64, 5.47.

Es wurde also nicht allein das Chlor des Phenyl-*O*-oxychlorphosphins, sondern auch das Phenoxy bei der Grignardschen Reaktion durch Phenyl ersetzt. Auch als umgekehrt die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromides zu der gleichen Lösung des Phenyl-*O*-oxychlorphosphins tropfenweise hinzugefügt wurde, so daß also das *O*-Oxychlorphosphin zunächst immer in Überschuß war, wurde hauptsächlich Triphenyl-phosphinoxyd, jedoch hier schon neben etwas Diphenylphosphinsäure erhalten.

¹⁾ B. 37, 319, 1125, 4620 [1904].

²⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1910.

³⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1913.

⁴⁾ Michaelis und Graeff, B. 8, 1305 [1875]; Michaelis, B. 10, 627 [1877]; Michaelis und Gleichmann, B. 15, 802 [1882]; A. Arbusow, C. 1910, II, 464, 1373.

⁵⁾ A. 229, 305.

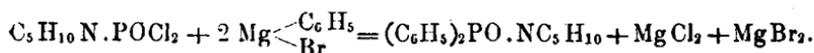
Wir wählten nun ein Derivat des Phosphoroxychlorides, das statt eines Phenolrestes einen Aminrest enthielt und zwar das sehr beständige und leicht zu erhaltende Piperidin-*N*-oxy-chlorphosphin¹⁾, $C_5H_{10}N \cdot POCl_2$. Beim Eintropfen seiner ätherischen Lösung (20.2 g) in die Phenylmagnesiumbromidlösung (aus 5 g Mg und 31.4 g C_6H_5Br) trat nur schwache Reaktion ein, die durch Umschütteln und zuletzt auch durch Erwärmen des Ganzen am Rückflußkühler unterstützt wurde. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, die ätherische Lösung abgehoben und der Äther von dieser abdestilliert. Es hinterblieb eine gelbe, ölige Masse, die mit konzentrierter Salzsäure erhitzt wurde, wodurch die Hauptmenge in Lösung ging. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein fester Körper aus, der abfiltriert und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat erwärmt wurde. Hierbei blieb nur wenig eines festen Körpers zurück, der Diphenyl war, das sich immer bei der Umsetzung des Phenylmagnesiumbromids bildet. Die alkalische Lösung gab beim Übersättigen mit Salzsäure einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag, der sich als Diphenyl-phosphinsäure ergab, die abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1561 g Sbst.: 0.3755 g CO_2 , 0.0726 g H_2O .

$C_{12}H_{11}O_2P$. Ber. C 66.00, H 5.04.

Gef. » 65.60, » 5.16.

Die Diphenyl-phosphinsäure schmolz bei 190—191° und erwies sich als völlig identisch mit der früher von Michaelis aus Diphenylchlorphosphin erhaltenen Säure. Sie wird nach dieser Methode leicht und in guter Ausbeute erhalten. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst das Piperidid der Diphenyl-phosphinsäure, das dann durch die Salzsäure zersetzt wird:



Hier bleibt also der Stickstoff mit dem Phosphor verbunden, während das Chlor durch Phenyl ersetzt wird. Das Piperidid ließ sich leicht synthetisch aus Diphenyl-oxychlorphosphin, $(C_6H_5)_2POCl$ und Piperidin in ätherischer Lösung erhalten. Es bildet farblose Krystalle und wird in der Tat durch Salzsäure leicht in Piperidin und Diphenyl-phosphinsäure gespalten.

Diese Reaktion ist ganz allgemein; es wurden nach ihr auch die *p*-Ditolyl-phosphinsäure (Schmp. 130—132°), die Dibenzyl-phosphinsäure (Schmp. 180°) und auch die noch nicht bekannte *o*-Ditolyl-phosphinsäure und Dinaphthyl-phosphinsäure erhalten.

¹⁾ A. 326, 186.

Die Arbeit wurde im Sommersemester 1914 ausgeführt und durch die Kriegereignisse unterbrochen. Sie soll später fortgesetzt und auch auf die Darstellung aliphatischer sekundärer Phosphinsäuren ausgedehnt werden.

**41. F. Kehrman und Louis Diserens:
Zur Kenntnis der Phenazthionium-Salze.**

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

Zwischen den älteren Beobachtungen einerseits¹⁾ und den neueren von Pummerer und Gaßner²⁾ andererseits, welche sich auf die einfachsten Phenazthionium-Salze beziehen, bestanden bisher noch einige Widersprüche.

Es ist gelungen, sie jetzt völlig zu beseitigen. Wir teilen nachstehend unsere letzten Erfahrungen mit.

I. Einwirkung von Brom auf Thio-diphenylamin.

Während sich bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel wegen dessen schnell verändernder Wirkung auf das primär gebildete Produkt einheitliche Resultate nicht erhalten lassen, gelingt dieses leicht, wenn man Äther oder Eisessig verwendet. Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß die Angaben³⁾ über die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel auf einem damals beim Niederschreiben leider untergelaufenen Versehen beruhen müssen. Es wurde schon damals immer Äther verwandt, und die ältesten Beobachtungen über Phenazthioniumbromid beziehen sich bestimmt auf ein in diesem Lösungsmittel hergestelltes Präparat.

Unter Einhaltung der im experimentellen Teil mitgeteilten Versuchsbedingungen erhält man ohne Schwierigkeit ein völlig homogenes und konstant zusammengesetztes dunkelolivgrünes Bromid von den früher beschriebenen Eigenschaften. Da es durch Bisulfit-Lauge glatt in gleiche Moleküle Thiodiphenylamin und Bromwasserstoff zerfällt, so enthält es kein Brom im Kern. Der Körper wurde dementsprechend bis vor kurzem als das normale *holo-chinoide* Bromid angesehen. Seine nochmalige Untersuchung, welche sich auf die inzwischen mit dem Thiodiphenylamin-sulfoxyd gemachten Erfahrungen⁴⁾

¹⁾ B. 34, 4170 [1901]; A. 322, 34 [1902].

²⁾ B. 46, 2310 [1913]; 47, 1494 [1914].

³⁾ l. c. 4172.

⁴⁾ B. 47, 2976 [1914].