

dunkel-orangeroten Flüssigkeit. Beim weiteren Erwärmen schied sich an der Stelle, wo sich die Oberfläche des Kältebades befand, eine geringe Menge festes Brom ab. Der Dampf der Verbindung zersetzte sich also bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit. Nachdem alles verdampft war, wurde der Dampf durch Kühlen mit flüssiger Luft wieder kondensiert und der Druckanstieg beim Erwärmen in der gleichen Weise verfolgt (Kurve II).

Das Aussehen der Dampfdruck-Kurve hatte sich nun vollkommen geändert. Während sie vorher (I) der Dampfdruck-Kurve eines einheitlichen Stoffes entsprochen hatte (vergl. die in der Figur angegebenen Dampfdruck-Kurven von Brom und Chlor), deutete sie nunmehr auf eine Mischung. Als eine aus gleichen Volumen Chlor und Brom hergestellte Mischung unter denselben Bedingungen untersucht wurde, ergab sich praktisch völlige Übereinstimmung mit II. Wie die Dampfdruck-Kurve, so hatte sich auch der Schmelzpunkt geändert. Die Substanz begann diesmal erst bei  $-15^{\circ}$ , also um  $40^{\circ}$  höher als zuvor, zu sintern und allmählich zu schmelzen. Verhindert man das Entweichen von Dampf aus der Mischung und damit eine Fraktionierung, so hat die gleiche Mischung, wie schon Karsten feststellte, einen Schmelzbereich von etwa  $-66^{\circ}$  bis  $-52^{\circ}$ .

Die zweite Hälfte der oben erwähnten  $-90^{\circ}$ -Fraktion hatte die gleichen Eigenschaften wie die erste. Die Zusammensetzung beider Fraktionen entsprach dem Verhältnis  $1\text{Cl}:1\text{Br}$ , wie folgende Analysen zeigten:

Fraktion	Brom	Chlor
I.	7.4	7.3 mg-Atome
II.	3.4	3.5 „

Hiernach und in Anbetracht ihrer Flüchtigkeit kommt für die Verbindung nur die einfache Formel  $\text{BrCl}$  in Frage. Die in der Figur durch Kreuze wiedergegebene Kurve I stellt somit die Dampfdruck-Kurve der Verbindung  $\text{BrCl}$  dar.

Karlsruhe, März 1930.

## 172. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids (I. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

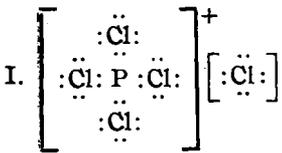
(Eingegangen am 4. April 1930.)

Die Frage nach der Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der Bindung der fünf Chloratome im Phosphorpentachlorid hat schon vielfach das Interesse der anorganischen Chemie und mehrfach auch der organischen Chemie<sup>1)</sup> in Anspruch genommen. In erster Linie wird die thermische Dissoziation in Phosphortrichlorid und Chlor, ferner die durch bevorzugte Zwischenbildung von Phosphoroxychlorid gestufte Hydrolyse von Phosphorpentachlorid, die substituierende Wirkung von Phosphorpentachlorid gegenüber Carbonylverbindungen unter Bildung von Phosphoroxychlorid u. a. zur Begründung der Anschauung herangezogen, daß zwei von den Chloratomen in andersartiger Bindung sich befinden als die drei anderen — ja nach Ephraim<sup>2)</sup> „rücken die höheren Halogenverbindungen des Phosphors in das Gebiet der Anlagerungsverbindungen.“

<sup>1)</sup> vergl. z. B. L. Anschütz, A. 454, 71, u. zw. 93 [1927].

<sup>2)</sup> Anorganische Chemie, S. 591 (Dresden u. Leipzig, 1922).

Aus theoretischen Gründen hat Langmuir<sup>3)</sup>, fußend auf der Oktett-Theorie, die Salz-Formel I aufgestellt, derzufolge ein Chloratom eine besondere Stellung im Molekül einnimmt. Auch Lewis<sup>4)</sup> selbst, der Schöpfer der Oktett-Theorie, weist einem Chloratom insofern eine besondere Stellung zu, als er die beiden, an seiner (homoöpolaren) Bindung beteiligten Elektronen auf einem (vom Zentralatom entfernteren) höheren Energie-Niveau orientiert annimmt<sup>5)</sup>.



Auch nach der Wernerschen Theorie erscheint es schwierig, die fünf Chloratome gleichartig aufzufassen, wenn man nämlich der Koordinationszahl eine räumliche Bedeutung zuschreibt. Die Vierzahl entspricht diesfalls z. B. der tetraedrischen<sup>6)</sup>, die Sechszahl der oktaedrischen Anordnung der Liganden<sup>7)</sup>, und deren Gleichwertigkeit (z. B. im Siliciumtetrafluorid oder Schwefelhexafluorid) dürfte als der Grund für die bekannte Stabilität dieser Substanzen anzusehen sein. Hingegen gibt es unter den regulären Polyedern keines, in dem fünf Liganden räumlich gleichwertig um ein Zentralatom herum angeordnet sind<sup>8)</sup>.

In Anbetracht der ungenügenden Geklärtheit der Verhältnisse scheint es uns von Interesse, daß wir am Objekt einiger chemisch recht indifferenten Verbindungen und dabei unter sehr milden Reaktions-Bedingungen eine

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 41, 919 [1920].

<sup>4)</sup> Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 105 (Braunschweig, 1927).

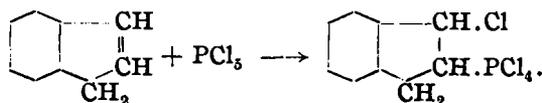
<sup>5)</sup> Prinzipiell sind Verbindungen vom Typ des  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PF}_5$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{SF}_6$  u. ähnl. vom Standpunkt der Oktett-Theorie unerlaubt. Zur Überbrückung dieses Widerspruchs hat man die oben erwähnten Zusatz-Hypothesen gemacht. Von Prideaux, Chem. and Ind. 42, 672 [1925], ist andererseits das Oktett für den Fall des Phosphorpentachlorids streng aufrechterhalten und für zwei Chloratome eine andersartige, „ein-elektronische“ Bindung angenommen worden.

<sup>6)</sup> Ob in gewissen Platinverbindungen, wie der (homoöpolaren) Verbindung  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , die Vierzahl einer tetraedrischen oder einer ebenen Anordnung entspricht, steht noch nicht ganz fest. Ebene Konfiguration bei der Koordinationszahl 4 ist unseres Wissens sonst nur noch von N. Schlesinger, B. 58, 1877 (1925), für gewisse Cu-Verbindungen angenommen worden; vergl. Anm. 19a). Wir beabsichtigen, eine Untersuchung über diese Frage auszuführen.

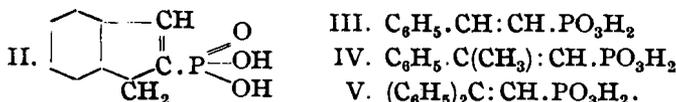
<sup>7)</sup> Im Gegensatz zu der Sachlage für die Vertreter der Oktett-Theorie erscheint das Schwefelhexafluorid vom Standpunkt Werners durchaus — und in besserer Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung — als eine „normale“ Verbindung. Auch Lewis (l. c.) macht übrigens für die chemische Ungleichartigkeit der nach seiner Theorie in ganz gleichartiger Weise „anormalen“ Verbindungen Phosphorpentachlorid und Schwefelhexafluorid die Tatsache verantwortlich, daß beim  $\text{SF}_6$  durch die oktaedrische Anordnung der (an sich ungleichartig gebundenen) Fluoratome Stabilisierung einer an sich instabilen Verbindung eintritt, was für  $\text{PCl}_5$  aus geometrischen Gründen nicht möglich ist.

<sup>8)</sup> Von Remy und Pellens, B. 61, 862 [1928], sind einige für unser Problem sehr interessante Wismut-Komplexverbindungen beschrieben worden, in denen die Koordinationszahl 5 auftritt. Von den genannten Verfassern wird angenommen, daß in diesen Substanzen die 5 Liganden in den Ecken einer trigonalen Bipyramide (mit einem gleichseitigen Dreieck als Basis) angeordnet sind. Es erscheint uns bemerkenswert, daß unter den Chloro-bismutiaten diejenigen von sehr komplizierter Zusammensetzung und nicht die überwiegen, bei denen aus der Formel direkt die Koordinationszahl 5 abzulesen ist. Sonst sind unseres Wissens nur wenige Verbindungen von der Koordinationszahl 5 bekannt. Von den anderen Pentahalogeniden der fünften Vertikalreihe des Periodischen Systems gilt natürlich dasselbe wie vom Phosphorpentachlorid. Hingewiesen

Umsetzung aufgefunden haben, welche, wenigstens für diesen Fall, eindeutig die Sonderstellung eines Chloratoms im Phosphorpentachlorid erweist<sup>8a)</sup>. Wir haben festgestellt, daß Inden, Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol, *asym.* Diphenyl-äthylen und  $\alpha$ -Benzyl-stilben<sup>9)</sup> bei Zimmer-Temperatur in benzolischer Lösung pro Molekül je 1 Mol. Phosphorpentachlorid addieren, und daß die Addition dabei z. B. nach folgendem Schema verläuft:



Daß es sich nämlich nicht um Nebenvalenz-Verbindungen bei unseren Additionsprodukten handelt, erwies eindeutig das Verhalten der Substanzen bei der Hydrolyse, indem unter Ersatz der vier Chloratome des Restes  $\text{PCl}_4$  und gleichzeitiger intramolekularer Abspaltung des fünften Chloratoms als Chlorwasserstoff Verbindungen vom Typus ungesättigter Phosphinsäuren<sup>10)</sup> gebildet werden (II–V):



In den bisher bekannten Einwirkungsprodukten von Äthylenen auf Metallhalogenide, z. B. Platinsalze oder Chlorzink<sup>11)</sup>, erscheint das Äthylen als Neutralteil in das Salz-molekül eingelagert und kann ihm durch geeignete Operationen wieder entzogen werden<sup>12)</sup>.

Sind diese Additions-Reaktionen somit Fälle, in denen Phosphorpentachlorid sich eindeutig in  $\text{PCl}_4 + \text{Cl}$  spaltet, so ist in einem anderen Fall der

sei hier nur auf das Phosphorpentafluorid, und zwar aus folgendem Grunde: Man könnte vielleicht meinen, daß der hervorgehobene Unterschied im Verhalten zwischen  $\text{PCl}_5$  und  $\text{SF}_6$  auf die Verschiedenheit von Chlor und Fluor zurückzuführen sei. Dann müßte Phosphorpentafluorid eine dem Schwefelhexafluorid ähnliche Verbindung sein. Dies ist nicht der Fall, es raucht z. B. an der Luft und wird vom Wasser hydrolytisch gespalten, so daß unsere Betrachtungsweise zu Recht besteht. Ebenso ist im Hinblick auf die Beständigkeit der Orthokohlensäure-ester die außerordentliche Zersetzlichkeit der Orthophosphorsäure-ester  $\text{P}(\text{OR})_5$ , Anschütz, A. 454, 71 [1927], in diesem Zusammenhang von Interesse.

<sup>8a)</sup> Eine Andeutung für eine solche Sonderstellung eines Chloratoms ergibt sich vielleicht auch aus dem Verhalten von Phosphorpentachlorid gegen Oxalsäure, die nach Staudinger, B. 41, 3558 (1908),  $[\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{PCl}_4]_2$  miteinander geben; vergl. Rosenheim u. Löwenstamm, B. 35, 1115 (1902).

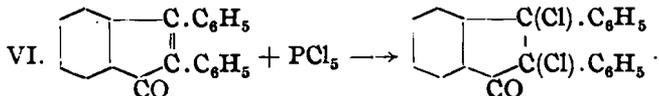
<sup>9)</sup> Über die etwas abweichende Reaktion des  $\alpha$ -Benzyl-stilbens vergl. den exper. Teil.

<sup>10)</sup> Ausführlichere Darlegungen bezüglich des Konstitutions-Beweises für diese Säuren werden zu Beginn des experimentellen Teils gemacht.

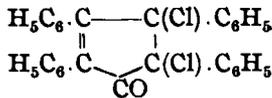
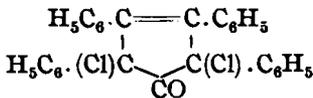
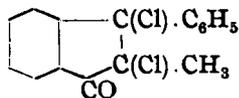
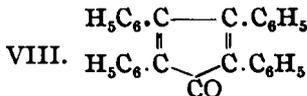
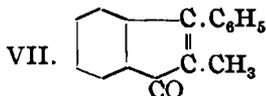
<sup>11)</sup> Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl., S. 172ff. (Braunschweig, 1923).

<sup>12)</sup> Damit soll nicht bestritten werden, daß der Zustand der Äthylen-Moleküle in diesen Komplexen gegenüber dem ursprünglichen etwas modifiziert ist. Dafür spricht die Entstehung von Alkoholen beim Behandeln der Chlorzink-Äthylen-Komplexe mit Wasser.

Inden-Chemie, der vor kurzem von Schlenk und E. Bergmann<sup>13)</sup> veröffentlicht wurde, ebenso eindeutig eine Spaltung in  $\text{PCl}_3 + 2\text{Cl}$  festgestellt worden. Es handelte sich dabei um das Verhalten von 2.3-Diphenylindon (VI) gegen Phosphorpentachlorid, welchem folgendes Reaktionsschema entspricht:



Da es an sich höchst ungewöhnlich ist, daß bei einer Carbonylverbindung Phosphorpentachlorid nicht einfach den Sauerstoff substituiert, sondern die Carbonylgruppe intakt läßt und an anderer, ungesättigter Stelle des Moleküls Chlor abgibt, haben wir das Versuchsmaterial erweitert und für das 2-Methyl-3-phenylindon (VII) und das 1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentadienon (VIII) tatsächlich feststellen können, daß auch hier analoge Chlor-Addition und nicht Substitution erfolgt. Es entstehen neben Phosphortrichlorid die Verbindungen IX und X (bzw. XI)<sup>14)</sup>, deren Konstitution auf Grund der Tatsache feststeht, daß beim Behandeln mit Kupferbronze die „Fulven-ketone“ (VII und VIII) zurückgebildet werden<sup>15)</sup>. Der Widerspruch, daß bei Indenen das Phosphorpentachlorid sich aufteilt in  $\text{PCl}_4 + \text{Cl}$ , bei Indonen in  $\text{PCl}_3 + 2\text{Cl}$ , ist aber wohl in einfacher Weise durch den Unterschied in den herrschenden Reaktions-Bedingungen geklärt. Bei den Indenen nämlich tritt die Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur, bei den Indonen dagegen erst bei wesentlich höherer (160–180°) ein, welche letztere hinreicht, um das Phosphorpentachlorid einfach thermisch in Phosphortrichlorid und Chlor partiell zu spalten.



Der Grund für das abweichende Verhalten der Indone ist nach unserer Meinung darin zu suchen, daß diese Fulven-ketone keine normale Carbonyl-Doppelbindung besitzen. Anders gerichtete Versuche des einen von uns, über die später berichtet werden soll, haben es wahrscheinlich gemacht, daß auch die „Fulven-Doppelbindung“ der Fulvene, z. B. des Diphenyl-benzofulvens, das im Bau den obigen Indenen sehr nahe steht, nicht als normal zu betrachten ist<sup>16)</sup>. Auch die intensive Farbe der Indone, die

<sup>13)</sup> A. 463, 218 [1928]; vergl. Moureu, Dufraisse u. Badoche, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1381 [1928].

<sup>14)</sup> Zwischen X und XI ist bisher nicht entschieden worden.

<sup>15)</sup> Nach Clarke, Journ. chem. Soc. London 97, 890 [1910], entsteht auch aus 2.3-Dichlorindon mit Phosphorpentachlorid 2.2.3.3-Tetrachlorhydrindon-(1).

<sup>16)</sup> vergl. E. Bergmann u. Engel, Ztschr. physikal. Chem. [1930], i. Dr. Wir nehmen an, daß die Fulvene weitgehend als Diradikale mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen aufzufassen sind.

wiederum der der Fulvene entspricht, dürfte auf diese eigenartige Natur der Carbonyl-Doppelbindung zurückzuführen sein<sup>17)</sup>.

Es ist anzunehmen, daß infolge der offenbaren Reaktions-Trägheit der Carbonylgruppe bei der erhöhten Temperatur das Phosphorpentachlorid überhaupt nicht als solches zur Geltung kommt, sondern daß nur freies Chlor, das infolge der thermischen Dissoziation des Chlorids auftritt, reagiert, und zwar unter normaler Addition an die (normale) C-C-Doppelbindung<sup>18)</sup>.

Infolge der hohen Temperatur der Reaktionen braucht auch diese Aufspaltung des Phosphorpentachlorids in  $\text{PCl}_3 + 2\text{Cl}$  nicht unbedingt ein Argument gegen die oben von uns postulierte Gleichwertigkeit von vier Chloratomen in der genannten Verbindung darzustellen. Man kann z. B. annehmen, daß erst sekundär der Zerfall eines primär gebildeten  $\text{PCl}_4$ -Restes in Phosphortrichlorid und ein zweites Chloratom erfolgt<sup>19)</sup>.

Geometrisch ließe sich die von uns behauptete und — wie wir meinen — auch bewiesene Gleichwertigkeit von vier Chloratomen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für vier Substituenten die tetraedrische Anordnung im allgemeinen am meisten begünstigt ist<sup>18a)</sup>, vielleicht so deuten, daß vier Chloratome sich in den Ecken eines regulären Tetraeders befinden, in dessen Schwerpunkt das Phosphoratom sitzt, während das fünfte Chloratom sich außerhalb dieser Gruppe befindet<sup>20)</sup>. Wir möchten nicht so weit gehen, daß wir das Phosphorpentachlorid mit Langmuir<sup>3)</sup> gleichsam als

<sup>17)</sup> Von Moureu (l. c.) ist ausdrücklich betont worden, die übliche Formel des Diphenyl-indons (VI) sei „à la vérité peu satisfaisante pour expliquer la coloration“. — Auch 9-Benzhydryliden-anthron, das nach seinen Eigenschaften als Fulven-keton anzusprechen ist, reagiert, wie wir fanden, mit Phosphorpentachlorid unter Bildung von Phosphortrichlorid und einer blauen Verbindung, auf die der eine von uns noch in anderem Zusammenhang zurückkommen wird.

<sup>18)</sup> vergl. ähnliche Überlegungen bei Faworsky, Journ. prakt. Chem. [2] 88, 641 [1913], oder Bachstsz, B. 63, 1000 [1930].

<sup>19)</sup> Wenn man — was bei ganz präzisen Überlegungen notwendig sein dürfte — die Raum-Beanspruchung der Substituenten (hier der Chloratome) berücksichtigt, so ergibt sich Folgendes: Die Schwingungen, die die Chloratome um ihre Gleichgewichtslage — es sei in welchem Modell immer — ausführen, nehmen mit steigender Temperatur immer größere Amplituden an. Die „virtuelle“ Raum-Erfüllung der Chloratome, d. h. der Raum, den sie überstreichen, wird dadurch größer, so daß sehr wohl auch bei an sich gleichartiger Bindung der Substituenten schließlich eine Abdrängung des einen oder anderen stattfinden kann.

<sup>18a)</sup> Tetraedrische Struktur in organischer Bindung ist außer für Kohlenstoff, Ammonium-Stickstoff und Schwefel, bei denen sie schon längere Zeit bekannt ist, an folgenden Elementen festgestellt worden: Beryllium, Burgess u. Lowry, Journ. chem. Soc. London 125, 2081 [1924]; Bor, Böeseken u. Meulenhoff, C. 1924, I 2500; Kupfer, Zink (und Beryllium), Mills u. Gotts, Journ. chem. Soc. London 129, 3121 [1926]; Phosphor, Meisenheimer u. Lichtenstadt, B. 44, 356 [1911]; Sauerstoff, Morgan u. Bragg, Proceed. Roy. Soc. 104, 437 [1923]; Silicium, Kipping, Journ. chem. Soc. London 91, 209, 717 [1907], 93, 457 [1908]; Tellur, Lowry, Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. April 1930.

<sup>20)</sup> Jedenfalls scheint uns die Annahme von Gall und Schüppen, B. 63, 482 [1930], wenig plausibel, daß die 5 Halogenatome in den Phosphorpentahalogeniden in einer Ebene um das Phosphoratom herumliegen.

Tetrachlorphosphonium-chlorid ( $\text{PCl}_4\text{Cl}$ ) auffassen — leitet es doch den elektrischen Strom nicht<sup>21)</sup>.

Eine weitere Deutungs-Möglichkeit für den  $\text{PCl}_4$ -Komplex liegt in der Annahme, daß die vier Chloratome in den vier Basis-Ecken einer vierseitigen Pyramide sitzen, in deren Spitze sich das fünfte Chloratom, in deren Schwerpunkt sich der Phosphor befindet. Als Argument für diese zweite Auffassung ließe sich die Tatsache<sup>22)</sup> anführen, daß Phosphorpentachlorid tetragonal krystallisiert, was jedenfalls auf die Bedeutung der Vierzahl für die Struktur des Moleküls schließen läßt. Ebenso möchten wir in der Neigung des Phosphorpentachlorids zur Bildung von Komplexsalzen mit einfachen Halogeniden<sup>23)</sup> das Bestreben sehen, in ein räumlich begünstigteres System überzugehen.

Wir möchten zum Schluß unserer Ausführungen noch auf eine in letzter Zeit viel bearbeitete Verbindung kurz hinweisen, aus deren Eigenschaften sich die Richtigkeit unserer Betrachtungsweise direkt ablesen läßt, auf das Eisen-pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Hieber<sup>24)</sup> hat nämlich festgestellt, daß in dieser Verbindung sich ein und nur ein Kohlenoxyd-Molekül durch zwei Atome Halogen ersetzen läßt, wobei eine Kohlenoxyd-Einlagerungsverbindung des betreffenden Ferro-halogenids,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$  entsteht. Diese Tatsache scheint uns nur verständlich, wenn man annimmt, daß eines der fünf Kohlenoxyd-Moleküle anders als die anderen gebunden oder doch wenigstens anders räumlich angeordnet ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Addition von Phosphorpentachlorid an Doppelbindungen.

Für die Säuren, die bei der Addition von Phosphorpentachlorid an Inden, Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol und *asymm.* Diphenyl-äthylen entstehen, sind die Formeln II, III, IV und V im theoretischen Teil angegeben. Der Konstitutions-Beweis ist zunächst für die 2-Indenyl-phosphinsäure (II) geführt worden, und zwar folgendermaßen:

1. Die Verbindung ist eine zweibasische Säure; jedoch ist die Basizität der einen Hydroxylgruppe größer als die der zweiten. Die Säure titriert sich nämlich mit Methylorange einbasisch, mit Phenol-phthalein zweibasisch. Auch bei der Salzbildung zeigt sich dieser Unterschied: Die wäßrig-alkoholische Lösung der Säure — Analoges gilt für die weiter unten beschriebenen Phosphinsäuren — gibt auf Zusatz von überschüssigem Silbernitrat nur ein saures Salz, auf Zusatz von Salzen zweiwertiger Metalle wohldefinierte, neutrale Salze (Blei- und Cuprisalz).

<sup>21)</sup> Buff, A. 110, 257 [1859]; zitiert nach Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. I, Abt. 3, S. 316 (Heidelberg 1911). Die neuerdings von Holroyd, Chadwick u. Mitchell, Journ. chem. Soc. London 127, 2492 [1925], beobachtete geringe Leitfähigkeit von Phosphorpentachlorid in Nitro-benzol dürfte an der Sachlage kaum etwas ändern; vergl. Sidgwick, Electronic theory of valency (Oxford, 1927).

<sup>22)</sup> P. Groth, Chemische Krystallographie, I, S. 231 (Leipzig 1906).

<sup>23)</sup> Abegg, Handbuch, 3. Bd., 3. Abt., S. 415 (Leipzig, 1907). Alle die dort zusammengestellten Verbindungen lassen zwanglos die Möglichkeit zu, daß ihnen  $[\text{PCl}_4]$ -Komplexe, also solche mit oktaedrischer Anordnung der Chloratome, zugrunde liegen. Über die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges vergl. Ephraim, Chemische Valenz- und Bindungslehre, S. 277 ff. (Leipzig 1928).

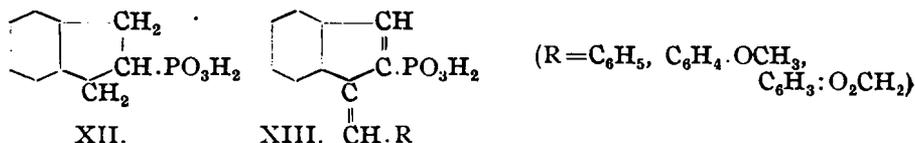
<sup>24)</sup> Hieber u. Bader, B. 61, 1717 [1928].

Eine analytisch bemerkenswerte Eigenschaft aller in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Phosphinsäuren möchten wir hier kurz erwähnen: In den salpetersauren Lösungen ihrer wasser-unlöslichen Silber-, Plumbo-, Mercurio- und Thallosalze ist die Fällung der Metall-Ionen durch Salzsäure weitgehend verhindert oder sogar völlig unmöglich. Diesen Effekt, der auf Innerkomplexbildung schließen läßt, zeigen die ungesättigten Phosphinsäuren in stärkerem Maße als die gesättigten<sup>25)</sup>.

2. Die Verbindung enthält eine Olefin-Doppelbindung: In siedendem Propylalkohol läßt sich diese glatt hydrieren: es entsteht die 2-Hydrindylphosphinsäure (XII).

3. Die Verbindung enthält — wie es Formel II erwarten läßt — eine sehr reaktive Methylengruppe. Mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal bilden sich gelbe Arylidenverbindungen der Formel XIII.

4. Inden-Derivate unterliegen leicht der Autoxydation oder Oxydation zu den korrespondierenden gelben bis roten Indonen, die durch eine grüne Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ausgezeichnet sind. Auch unsere Säure (II) färbt sich beim Stehen mit konz. Schwefelsäure grün. Ebenso dürfte die rotgelbe Farbe der Schmelze der Säure auf eine Oxydationsreaktion zurückzuführen sein. Die hydrierte Säure (XII) zeigt erwartungsgemäß diese Eigenschaften nicht.



Aus diesen Beobachtungen ergibt sich noch nicht mit Sicherheit, ob die Säure die Formel II oder die isomere Formel II a besitzt. Wir haben von einem strengen Konstitutions-Beweis (als für unser Problem zunächst unerheblich) vorläufig abgesehen und die Richtigkeit der Formel II angenommen, weil nur sie die Analogie im Verhalten des Indens einerseits, des Styrols und ähnlicher Kohlenwasserstoffe andererseits zum Ausdruck bringt.

Eine sichere Entscheidung zwischen II und II a wird sich auf folgendem, allerdings etwas kompliziertem Wege erbringen lassen: Hat die fragliche Säure die Formel II, die Benzalverbindung XIII, so führt Reduktion der semicyclischen Doppelbindung mit Aluminium-amalgam<sup>26)</sup> zur Verbindung XIV, die unter der Einwirkung von Alkali — nach den mannigfaltigen Erfahrungen von Thiele<sup>27)</sup> und Courtot<sup>28)</sup> — in die isomere Verbindung XV übergeht. Letztere ist als substituiertes Inden neuerdings mit aromatischen Aldehyden kondensierbar: Mit Benzaldehyd entsteht der Körper XVI. Aus II a hingegen würde die Benzalverbindung XIII a und ihr Dihydroderivat XIV a entstehen; letzteres würde sogar evtl. noch in XV a umgelagert werden können; aber auch dieses könnte nicht mehr mit Aldehyden reagieren, da es keine freie Methylengruppe mehr besitzt.

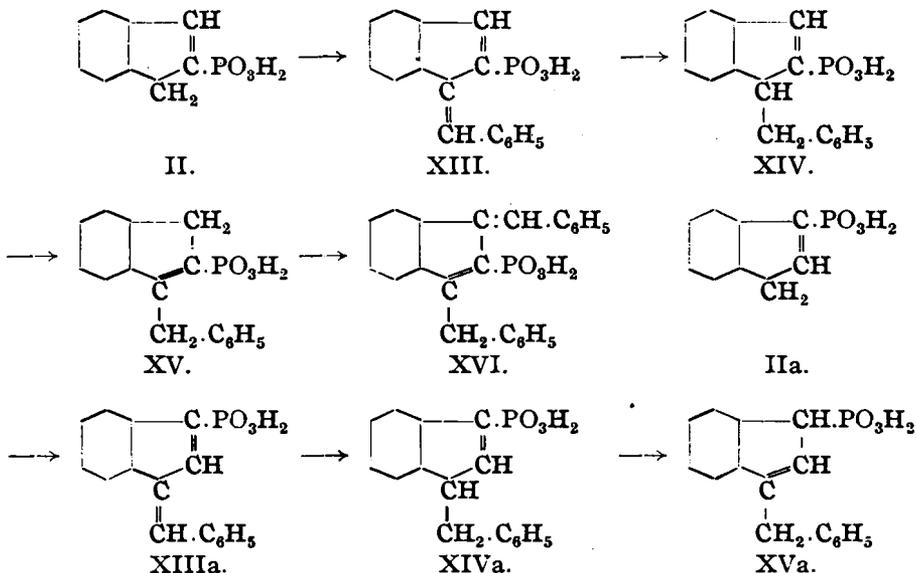
<sup>25)</sup> vergl. Ephraim, Anorganische Chemie, 2. u. 3. Aufl., S. 191 (Dresden und Leipzig, 1923).

<sup>26)</sup> Aluminium-amalgam reduziert nach den klassischen Arbeiten von Thiele, A. 347, 250 [1906] u. später, nur Fulven-Doppelbindungen — und zwar auch nur dann, wenn an dem endständigen C-Atom wenigstens ein Phenyl oder ein Carboxyl sitzt.

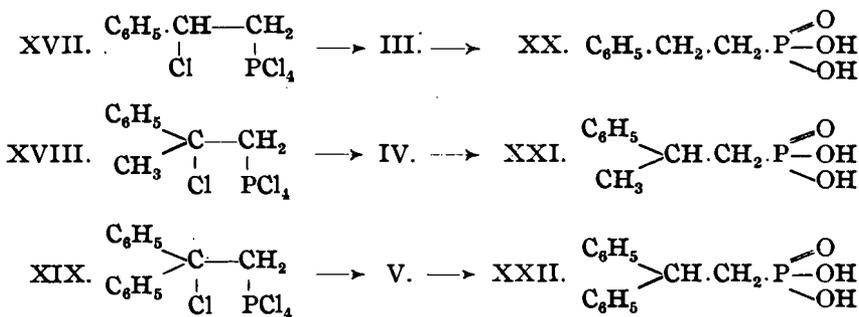
<sup>27)</sup> Thiele u. Merck, A. 415, 257 [1918].

<sup>28)</sup> Ann. Chim. Phys. [9] 5, 101 [1916].

Ebenso wie Inden verhalten sich gegen Phosphorpentachlorid Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol und *asymm.* Diphenyl-äthylen. Sie liefern kristal-

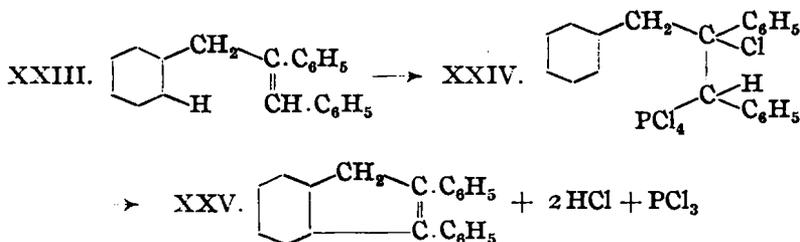


lisierte Verbindungen (XVII, XVIII, XIX), die mit Wasser in Styryl-phosphinsäure (III), [ $\alpha$ -Methyl-styryl]-phosphinsäure (IV) bzw. [ $\beta$ ,  $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-phosphinsäure (V) übergehen. Diese stellen wohlkristallisierte zweibasische Säuren dar, in denen sich die Doppelbindung durch katalytische Hydrierung nachweisen läßt: Letztere führt zu Äthyl-benzol- $\beta$ -phosphinsäure (XX), zu  $\alpha$ -Methyl-äthyl-benzol- $\beta$ -phosphinsäure (XXI) bzw. zu  $\beta$ ,  $\beta$ -Diphenyl-äthan- $\alpha$ -phosphinsäure (XXII).



Der endgültige Beweis für die Struktur der ungesättigten Phosphinsäuren, nämlich in bezug auf die Haftstelle des Phosphoratoms, wird durch die Oxydation erbracht, die wir bei den Verbindungen IV und V durchgeführt haben. Sie führt auf der einen Seite zu Acetophenon bzw. Benzophenon; das andere Spaltstück, die Säure  $\text{HOOC.P.O}_3\text{H}_2$  wird — wie nicht anders zu erwarten — zu Phosphorsäure weiteroxydiert.

Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Reaktion von Phosphor-pentachlorid mit  $\alpha$ -Benzyl-stilben (XXIII). Das Primärprodukt (XXIV) erleidet nach dem Schema:



eine Umwandlung in das schon bekannte 2,3-Diphenyl-inden (XXV). Letzteres bildet sich nach Orechhoff<sup>29)</sup> auch bei der thermischen Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid des  $\alpha$ -Benzyl-stilbens.

## I. Inden und Phosphorpentachlorid.

### 1. Darstellung der 2-Indenyl-phosphinsäure (II).

105 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid (0.5 Mol.) werden in 250 ccm trockenem Benzol suspendiert. Zu diesem Brei läßt man unter Feuchtigkeits-Abschluß 29 g Inden (0.25 Mol.)<sup>30)</sup> zutropfen. Es erfolgt allmählich geringe Entwicklung von HCl. Am nächsten Tage wird das breiig erstarrte, farblose Reaktionsgemisch in viel Wasser eingegossen; es erfolgt hierbei unter heftigem Zischen stürmische HCl-Entwicklung; zunächst geht alles in Lösung, aber nach einiger Zeit scheidet sich die gesuchte Säure aus der Lösung ab. Nach mehreren Stunden wird sie abgesaugt und getrocknet. Ausbeute an roher Säure: 32 g; nach dem Umkrystallisieren aus (100 ccm) Eisessig: 25 g weiße Krystalle vom Schmp. 184°. Die Schmelze ist gelblich und färbt sich beim Erhitzen auf 200° tief dunkelrot — offenbar infolge von Oxydation zur Indon-phosphinsäure (beim Stehen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt sich die Säure aus demselben Grunde allmählich grün).

Zur Analyse wurde die Substanz in der Pistole (siedendes Toluol) getrocknet.

5.218 mg Sbst.: 10.555 mg CO<sub>2</sub>, 2.19 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 0.0684 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.<sup>31)</sup>

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 55.1, H 4.6, P 15.8. Gef. C 55.2, H 4.7, P 15.7.

#### Titrationen:

Indicator	g Säure	verbraucht	berechnet	berechnet
			(einbasisch)	(zweibasisch)
		ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH
Phenol-phthalein	0.3908	38.6	19.94	39.88
Methylorange ..	0.4244	21.0	21.6	43.3

<sup>29)</sup> B. 47, 89 [1914].

<sup>30)</sup> Zu unseren Versuchen benutzten wir, um die Ausbeute zu vergrößern, das Doppelte der berechneten Menge PCl<sub>5</sub>, das in der angewandten Menge Benzol fast unlöslich ist. Besondere Versuche haben uns gezeigt, daß auch die Anwendung geringerer Mengen PCl<sub>5</sub>, allerdings in schlechterer Ausbeute, zum Ziele führt.

<sup>31)</sup> Die Phosphor-Bestimmung wurde stets nach Carius durchgeführt.

## 2. Salze der 2-Indenyl-phosphinsäure.

Das Salzbildungs-Vermögen der 2-Indenyl-phosphinsäure wurde in wäßrig-alkohol. Lösung der Säure untersucht. Sämtliche Salze der Indenyl-phosphinsäure, abgesehen von den Alkalisalzen, sind wasser-unlöslich.

Die schönen weißen Silber-, Blei-, Mercurio- und Thallosalze sind in verd.  $\text{HNO}_3$  löslich. Die Ausfällung der Kationen durch  $\text{HCl}$  ist jedoch in der salpetersauren Lösung der genannten Salze erschwert oder ganz unmöglich.

Cu-Salz: hellgrün, flockig; Mercurisalz: weiß, käsig, in verd.  $\text{HNO}_3$  löslich; Cd-Salz: weißflockig. Ni-Salz: nach längerem Stehen scheiden sich aus ziemlich konzentrierten Lösungen prächtige hellgrüne Krystallblätter ab; Ferrisalz: hell gelb, schleimig; Ferro-Salz: fast weiß, krystallin; Al-Salz: weiß, flockig; Ba-Salz: weiß, krystallin; Ca-Salz: weiß, flockig.

Darstellung und Analyse des sauren Ag- und des neutralen Pb-Salzes.

Ag-Salz: 0.2 g Säure wurden mit 0.4 g  $\text{AgNO}_3$  in wäßriger Lösung versetzt. Der krystalline Niederschlag wurde nach kurzem Stehen abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Trocknung in der Pistole (siedendes Aceton). Die Ag-Bestimmung wurde folgendermaßen durchgeführt<sup>32)</sup>: Eine eingewogene Menge des gepulverten Ag-Salzes wurde mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung mehrere Stunden am Wasserbade digeriert, das mit Wasser und Alkohol gut gewaschene  $\text{Ag}_2\text{S}$  in  $\text{HNO}_3$  gelöst und als  $\text{AgCl}$  gefällt und gewogen.

0.2410 g Sbst.: 0.1134 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{PAG}$ . Ber. Ag 35.6. Gef. Ag 35.4.

Pb-Salz: Aus 0.2 g Säure und 0.4 g Pb-Acetat.

0.1626 g Sbst.: 0.1221 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{PPb}$ . Ber. Pb 51.5. Gef. Pb 51.3.

## 3. Hydrierung der 2-Indenyl-phosphinsäure.

Während Indenyl-phosphinsäure gegenüber Brom beständig ist, konnte das Vorliegen einer Doppelbindung in der Indenyl-phosphinsäure durch die leicht durchführbare Hydrierung dieser Verbindung nachgewiesen werden. Eine Lösung von 2 g Indenyl-phosphinsäure in 25 ccm Propylalkohol wurde im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von 1 g Pd-Ba $\text{SO}_4$ -Katalysator 2 Stdn. gekocht. Nach dieser Zeit wurde die siedende Lösung abfiltriert und nachher im Vakuum (bei 50°) zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine weiße Krystallmasse. Dieselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert und schließlich mit Eisessig und Methylalkohol gewaschen. Ausbeute: 0.6 g prachtvolle Prismen der 2-Hydrindyl-phosphinsäure (XII), die bei 196° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen. Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial: Bei 170 bis 174° trübe, bei 175° klare Schmelze.

4.782 mg Sbst.: 9.595 mg  $\text{CO}_2$ , 2.43 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Ber. C 54.3, H 5.6. Gef. C 54.7, H 5.7.

Die 2-Hydrindyl-phosphinsäure gibt gleichfalls ein wasser-unlösliches Silbersalz.

## 4. Benzylidenverbindung der 2-Indenyl-phosphinsäure (entspr. XIII).

4 g Indenyl-phosphinsäure (0.02 Mol.) in 30 ccm absol. Alkohol, 1.4 g Natrium (0.06 Gramm-Atome) in 40 ccm absol. Alkohol, 2.1 g Benzaldehyd (0.02 Mol.) in 15 ccm absol. Alkohol wurden 3 Tage auf der Maschine geschüttelt. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit

<sup>32)</sup> vergl. Feigl u. Chargaff, Monatsh. Chem. 49, 420 [1928].

wenig absol. Alkohol gewaschen und in heißem Wasser aufgelöst. Die wäßrige Lösung wurde nach der Filtration von unlöslichen Verunreinigungen mit heißer verd.  $H_2SO_4$  angesäuert. Nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank wurde das in schönen gelben Nadeln ausgefallene Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute: 2 g. Schmp. 188—189° unter Rotfärbung.

Trocknung in der Pistole (siedendes Wasser).

0.0844 g Sbst.: 0.2101 g  $CO_2$ , 0.0362 g  $H_2O$ . — 0.1128 g Sbst.: 0.0430 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  $C_{10}H_{13}O_3P$ . Ber. C 67.6, H 4.6, P 10.9. Gef. C 67.9, H 4.8, P 10.6.

Salzbildungs-Vermögen der 1-Benzyliden-2-indenyl-phosphinsäure: Ag-Salz: gelblich, in verd.  $HNO_3$  löslich; Pb-Salz: käsig weiß; Ferri-Salz: gelblich und schleimig. Die Kupfer-, Nickel- und Ferrosalze sind wasser-löslich.

### 5. Anisylidenverbindung der 2-Indenyl-phosphinsäure (entspr. XIII).

Die Darstellung erfolgte analog der des Kondensationsproduktes mit Benzaldehyd aus 4 g Indenyl-phosphinsäure (0.02 Mol.) in 30 ccm absol. Alkohol, 1.14 g Na (0.06 Gramm-Atome) in 40 ccm absol. Alkohol und 2.7 g (0.02 Mol.) Anisaldehyd in 20 ccm absol. Alkohol. Ausbeute: 2.8 g schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 192° (rote Schmelze).

0.1291 g Sbst.: 0.0463 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  $C_{17}H_{15}O_4P$ . Ber. P 10.0. Gef. P 10.0.

### 6. Piperonylidenverbindung der 2-Indenyl-phosphinsäure (entspr. XIII).

Darstellung wie oben. Verwendet wurden: 4 g Indenyl-phosphinsäure in 30 ccm absol. Alkohol, 1.4 g Na (0.06 Gramm-Atome) in 40 ccm absol. Alkohol und 3.2 g Piperonal (.02 g Mol.) in 30 ccm absol. Alkohol. Schöne gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 194° (rote Schmelze). Ausbeute: 2.9 g.

Getrocknet in der Pistole (siedendes Wasser).

0.1261 g Sbst.: 0.0444 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  $C_{17}H_{13}O_6P$ . Ber. P 9.5. Gef. P 9.8.

## II. Styrol und Phosphorpentachlorid.

### 1. Darstellung der Styryl- $\beta$ -phosphinsäure (III).

26.2 g Styrol (0.25 Mol.), gelöst in 50 ccm Benzol, werden zur Suspension von 104 g (0.5 Mol.)  $PCl_5$  in Benzol unter Feuchtigkeits-Abschluß zufließen gelassen. Am nächsten Tage wurde das Gemisch in viel Wasser eingegossen. Bei 2-tägigem Stehen schied sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt wurde. Derselbe bestand aus zwei verschiedenen Substanzen: aus weißen Nadeln (3 g) vom Schmp. 146° und aus Körnern (24 g) vom Schmp. 150°, die mechanisch von einander getrennt werden konnten. Der Misch-Schmp. (Beginn des Schmelzens bei 110°, klare Schmelze bei 130°) bewies das Vorliegen von zwei verschiedenen Körpern, die vielleicht als *cis-trans*-Isomere gedeutet werden können. Die beiden Substanzen wurden jede für sich aus Äthylenbromid umkrystallisiert; doch wurde aus beiden die gleiche Substanz in einer Gesamtausbeute von 15.5 g erhalten: Weiße Nadeln der Styryl-phosphinsäure vom Schmp. 146°. Es ist anzunehmen, daß bei der relativ hohen

Siedetemperatur des Äthylenbromids eine Umlagerung der labilen Form stattgefunden hat.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Äthylenbromid umkrystallisiert. Trocknung in der Pistole (siedendes Aceton).

0.0911 g Sbst.: 0.0547 g  $Mg_3P_2O_7$ .

$C_8H_8O_3P$ . Ber. P 16.8. Gef. P 16.7.

#### Titrationen.

Indicator	g Säure	Ver-	berechnet	berechnet
		braucht	(einbasisch)	(zweibasisch)
		ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH
Phenol-phthalein	0.3570	37.1	19.4	38.8
Methylorange ..	0.3464	18.3	18.8	37.6

#### 2. Salze der Styryl-phosphinsäure.

Ag-, Pb-, Hg(I)- und Tl(I)-Salze: weiß, in  $HNO_3$  löslich. Ferri-Salz: unschön gelblich. Cu-, Ni-, Fe(II)-, Ba-, Ca-Salze: wasser-löslich. Darstellung des Silber-salzes: Aus 0.2 g Styryl-phosphinsäure und 0.4 g  $AgNO_3$  in wäßriger Lösung.

0.2160 g Sbst.: 0.1061 g  $AgCl^{39}$ .

$C_8H_8O_3PAg$ . Ber. Ag 37.1. Gef. Ag 37.1.

#### 3. Hydrierung der Styryl- $\beta$ -phosphinsäure.

Die Lösung von 2 g der Säure in 25 ccm Propylalkohol wurde bei Gegenwart von 1 g  $Pd-BaSO_4$ -Katalysator 2 Stdn. im Wasserstoffstrom unter Rückflußkühlung gekocht. Es wurde heiß filtriert und mit kochendem Propylalkohol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (bei  $50^\circ$ ) abgedampft; die zurückbleibenden weißen Krystalle wurden aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute: 0.5 g weiße Tafeln der Äthyl-benzol- $\beta$ -phosphinsäure (XX) vom Schmp.  $137-138^\circ$ . Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial  $120^\circ$ .

Trocknung in der Pistole (siedendes Chloroform).

4.735 mg Sbst.: 8.975 mg  $CO_2$ , 2.55 mg  $H_2O$ .

$C_8H_{11}O_3P$ . Ber. C 51.6, H 5.9. Gef. C 51.7, H 6.0.

### III. $\alpha$ -Methyl-styrol und Phosphorpentachlorid.

#### 1. Darstellung der $\alpha$ -Methyl-styryl- $\beta$ -phosphinsäure (IV).

Zur Suspension von 104 g fein gepulvertem  $PCl_5$  (0.5 Mol.) in 150 ccm Benzol wird eine Lösung von 29.5 g  $\alpha$ -Methyl-styrol<sup>39)</sup> (0.25 Mol.) in 60 ccm Benzol unter Feuchtigkeits-Abschluß zutropfen gelassen. Das Gemisch wird am nächsten Tage in Wasser eingegossen und nach erfolgter Zersetzung und Verdünnen mit Äther die obere Schicht abgehoben und getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand krystallisierte nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank. Er wurde mit Benzol angerieben, abgesaugt und aus Toluol umkrystallisiert. Schöne, prismatische Tafeln der  $\alpha$ -Methyl-styryl- $\beta$ -phosphinsäure (IV) vom Schmp.  $95^\circ$ . Ausbeute: 6 g.

<sup>39)</sup> Darstellung nach Staudinger und Breusch, B. 62, 442 [1929].

Trocknung in der Pistole (siedendes Aceton).

5.069 mg Sbst.: 10.050 mg CO<sub>2</sub>, 2.51 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 0.0675 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.243, 0.224 mg Sbst. in 2.465, 2.120 mg Campher: Δ = 18.4°, 19.0°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 54.5, H 5.6, P 15.7, Mol.-Gew. 198.

Gef. „ 54.1, „ 5.5, „ 15.4, „ 214, 222.

Das beim Absaugen der α-Methyl-styryl-β-phosphinsäure erhaltene Öl wurde im Vakuum destilliert. Es bestand neben α-Methyl-styrol aus einem Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 158–160°, in dem möglicherweise das ungesättigte Dimere des α-Methyl-styrols vorlag<sup>34</sup>).

#### Titration:

Indicator	g Säure	Ver-	berechnet	berechnet
		braucht	(einbasisch)	(zweibasisch)
		ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH
Phenol-phthalein	0.4282	36.6	19.9	38.8

#### 2. Salze der α-Methyl-styryl-β-phosphinsäure.

Silber-, Blei- und Mercurio-Salze: weiß, in HNO<sub>3</sub> löslich. Cu-Salz: hellblaue, glänzende Blättchen. Ferri-Salz: hellgelb, schleimig. Ferro-, Ni-, Ba-, Ca-Salze: in Wasser leicht löslich. Ag-Salz aus 0.2 g Säure und 0.4 g AgNO<sub>3</sub> in wäßrig-alkohol. Lösung.

0.1856 g Sbst.: 0.0861 g AgCl<sup>32</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>PAg. Ber. Ag 35.4. Gef. Ag 34.9.

Cupri-Salz: Aus 0.2 g Säure und 0.6 g CuSO<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub>O.

0.1808 g Sbst.: 0.0555 g CuO.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>PCu. Ber. Cu 24.6. Gef. Cu 24.5.

#### 3. Hydrierung der α-Methyl-styryl-β-phosphinsäure.

2 g der Säure wurden in 25 ccm Propylalkohol mit 1 g Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator 3 Stdn. im Wasserstoffstrom gekocht. Die filtrierte Lösung hinterließ nach dem Eindampfen im Vakuum die hydrierte Säure als Öl, das bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

#### 4. Oxydation der α-Methyl-styryl-β-phosphinsäure.

Zu einer Lösung von 1.5 g der Säure in 25 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 2.5 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser hinzugefügt. Nach 2-stdg. Kochen wurde die grüngefärbte Lösung in Wasser eingegossen, wobei der charakteristische Geruch nach Acetophenon wahrnehmbar wurde. Aus der Lösung schied sich ein graugrün gefärbter Bodenkörper ab, der als Chromphosphat erkannt werden konnte. Das Filtrat wurde ausgeäthert; nach dem Entsäuern und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde der Äther abgedampft. Der Rückstand konnte nach Überführung in das Semicarbazon (in wäßrig-alkohol. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat) als Acetophenon identifiziert werden: 0.6 g Acetophenon-Semicarbazon vom Schmp. 199° und Misch-Schmp. 200°.

#### IV. *asymm.* Diphenyl-äthylen und Phosphorpentachlorid.

##### 1. Darstellung der [β, β-Diphenyl-vinyl]-phosphinsäure (V).

Zu einer Suspension von 63 g PCl<sub>5</sub> (0.3 Mol.) in 100 ccm Benzol wird eine Lösung von 27 g *asymm.* Diphenyl-äthylen<sup>35</sup>) (0.15 Mol.) in 50 ccm Benzol

<sup>34</sup>) Staudinger u. Breusch (l. c.).

<sup>35</sup>) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 468, 25 [1928].

unter Feuchtigkeits-Abschluß zutropfen gelassen; unter HCl-Entwicklung tritt bald die Reaktion ein. Am nächsten Tage wird das Reaktionsgemisch in viel Wasser eingegossen, wobei unter heftigem Zischen stürmisch HCl-Entwicklung erfolgt. Der nach einigem Stehen ausgeschiedene Krystallbrei (20 g) wird abgesaugt und getrocknet. Die Reinigung dieser Säure brachte erhebliche Schwierigkeiten mit sich. In dem einzigen geeigneten Umlösungsmittel Xylol erfolgt bei längerem Erhitzen infolge seines hohen Siedepunktes teilweise Zersetzung der Substanz. Aus 20 g unreiner Säure wurden nur 6 g reine Säure vom Schmp. 167° in weißen Krystallblättern erhalten.

Die Substanz wurde bei der Temperatur des siedenden Acetons in der Pistole getrocknet, da bei der Temperatur des siedenden Toluols im Vakuum bereits Zersetzung eintrat.

5.010 mg Sbst.: 11.650 mg CO<sub>2</sub>, 2.24 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 64.6, H 5.0. Gef. C 63.4, H 5.0.

#### Titrationen.

Indicator	g Säure	Ver-	berechnet	berechnet
		braucht	(einbasisch)	(zweibasisch)
		ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH
Phenol-phthalein	0.2350	16.8	9.0	18.1
Phenol-phthalein	0.2438	16.9	9.4	18.7

Wegen der Schwerlöslichkeit der [Diphenyl-vinyl]-phosphinsäure erfolgten die Titrationen in alkohol-wäßriger Lösung.

#### 2. Salze der [β, β-Diphenyl-vinyl]-phosphinsäure.

Ag-Salz: weiß, käsig, in HNO<sub>3</sub> löslich; Pb-Salz: weiß krystallin; Hg-Salz: weiß, flockig. Cu-Salz: schöner, grüner Körper. Ni-, Fe(III)-, Fe(II)-, Ba-, Ca-Salze: wasser-löslich.

Die Darstellung des Ag-Salzes erfolgte aus 0.3 g Säure und 0.5 g AgNO<sub>3</sub> in alkohol-wäßriger Lösung.

0.2804 g Sbst.: 0.1090 g AgCl<sup>32</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>PAg. Ber. Ag 29.4. Gef. Ag 29.3.

#### 3. Hydrierung der [β, β-Diphenyl-vinyl]-phosphinsäure.

Die Lösung von 1.5 g Säure in 25 ccm Propylalkohol wurde in Gegenwart von 1 g Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator 2 Stdn. im Wasserstoffstrome gekocht. Dann wurde heiß abfiltriert und mit siedendem Propylalkohol nachgewaschen. Nach dem Abdampfen des Propylalkohols im Vakuum (bei 50°) hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzin umgelöst wurde. Ausbeute: 0.6 g schöne, weiße Nadeln der β, β-Diphenyl-äthan-α-phosphinsäure (XXII), die bei 213° schmolzen.

Trocknung in der Pistole (Toluol).

5.015 mg Sbst.: 11.785 mg CO<sub>2</sub>, 2.63 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0899 g Sbst.: 0.0370 g Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 64.1, H 5.7, P 11.8. Gef. C 64.1, H 5.9, P 11.5.

#### Titration.

Indicator	g Säure	Ver-	berechnet	berechnet
		braucht	(einbasisch)	(zweibasisch)
		ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. KOH
Phenol-phthalein	0.1130	7.5	4.3	8.6

75\*

4. Oxydation der  $[\beta, \beta$ -Diphenyl-vinyl]-phosphinsäure.

1.5 g Säure in 20 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von  $1\frac{1}{2}$  g Chromsäure in möglichst wenig Wasser vereinigt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Gemisch in Wasser eingegossen, wobei der charakteristische Geruch nach Benzophenon wahrnehmbar wurde. Am Boden des Gefäßes schied sich eine graugrüne Masse ab, die wieder als Chromphosphat identifiziert werden konnte. Die überstehende Lösung wurde nun ausgeäthert, mit Lauge entsäuert und schließlich über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde mit 0.7 g Phenyl-hydrazin in 5 ccm Alkohol 5 Stdn. gekocht. Hierbei ergaben sich 0.6 g Benzophenon-Phenyl-hydrazon. Identifizierung durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt  $138^\circ$ .

V.  $\alpha$ -Benzyl-stilben und Phosphorpentachlorid.

Zu einer Suspension von 6 g  $\text{PCl}_5$  in 20 ccm Benzol wurde eine Lösung von 3.5 g  $\alpha$ -Benzyl-stilben (XXIII) in 20 ccm Benzol langsam zutropfen gelassen. Nach 1-tägigem Stehen wurde die gelblich gefärbte, klare Lösung in Wasser gegossen, die Benzol-Schicht abgehoben, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand erstarrte nach mehreren Tagen krystallinisch. Aus Benzin (0.4 g) schneeweiße Krystalle vom Schmp.  $175^\circ$ . Misch-Schmp. mit 2.3-Diphenyl-inden (XXV):  $175^\circ$ .

Bei diesem Versuch bildete sich, offenbar infolge Autoxydation der Verbindung XXIV, in merklicher Menge Benzoylchlorid.

4.550 mg Sbst.: 15.64 mg  $\text{CO}_2$ , 2.64 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.190, 0.230 mg Sbst. in 2.720, 2.500 mg Campher:  $\Delta = 11^\circ, 16^\circ$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ . Ber. C 94.0, H 6.0, Mol.-Gew. 268. Gef. C 93.8, H 6.5, Mol.-Gew. 254, 231.

## B. Versuche mit Fulven-Ketonen.

## 1. 2-Methyl-3-phenyl-indon (VII) und Phosphorpentachlorid.

6 g des Indons<sup>36)</sup> wurden mit 10 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt und am absteigenden Kühler 10 Min. im Ölbade auf  $165^\circ$  erhitzt, wobei  $\text{PCl}_5$  abdestillierte; es wurde im Destillat nach der Hydrolyse qualitativ (Reduktion von  $\text{HgCl}_2$ ) nachgewiesen. Das im Kolben verbliebene Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Eis verrieben; das so erhaltene gelbbraune Pulver wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Benzin: Blitzende Prismen vom Schmp.  $110-111^\circ$ .

Zur Analyse wurde das 2-Methyl-3-phenyl-2.3-dichlor-hydrindon (IX) in der Trockenpistole (siedendes Benzol) 3 Stdn. getrocknet.

0.1425 g Sbst.: 0.3418 g  $\text{CO}_2$ , 0.0562 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1265 g Sbst.: 0.1249 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OCl}_2$ . Ber. C 65.9, H 4.1, Cl 24.4. Gef. C 65.4, H 4.4, Cl 24.4.

Konstitution: 1.3 g 2-Methyl-3-phenyl-2.3-dichlor-hydrindon wurden in 25 ccm Benzol aufgelöst und mit 6 g Naturkupfer C 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; die siedend filtrierte Lösung war rot gefärbt. Nach dem Verdampfen des Benzols hinterblieb eine feste Masse, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Die gelbrot gefärbten Prismen erwiesen

<sup>36)</sup> Dargestellt nach Bergmann u. Weiß, A. [1930], i. Dr.

sich auf Grund von Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt ( $80^{\circ}$ ), sowie auf Grund der Grünfärbung mit konz.  $H_2SO_4$  als 2-Methyl-3-phenyl-indon (VII).

2. 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadienon (VIII) und Phosphor-pentachlorid.

2 g des Ketons<sup>27)</sup> wurden mit 10 g  $PCl_5$  fein verrieben und am absteigenden Kühler 15 Min. auf  $170^{\circ}$  erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde genau so wie im vorangehenden Versuch weiter verarbeitet. Aus Benzin, dem man zweckmäßig etwas Benzol zusetzt, hellgelbe, schmale Tafeln der Formel X oder XI. Schmp.  $188^{\circ}$ . Ausbeute: 0.75 g.

4.950 mg Sbst.: 13.835 mg  $CO_2$ , 1.72 mg  $H_2O$ . — 0.1342 g Sbst.: 0.0851 g  $AgCl$ . — 0.278 mg, 0.438 mg Sbst. in 2.660, 3.840 mg Campher:  $\Delta = 10.0^{\circ}$ ,  $10.7^{\circ}$ .

$C_{29}H_{20}OCl_2$ . Ber. C 76.5, H 4.4, Cl 15.6, Mol.-Gew. 455.

Gef. „ 76.2, H 3.9, „ 15.7, „ 418, 426.

Konstitution: 0.4 g des Dichlorproduktes in 15 ccm Benzol wurden mit 0.6 g Naturkupfer C 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Aus dem tief dunkelrot gefärbten Filtrat hinterblieben nach dem Verdampfen schwarze Nadeln, die als Tetraphenyl-cyclopentadienon erkannt wurden. Schmp.  $216^{\circ}$ , Misch-Schmp.  $216^{\circ}$ .

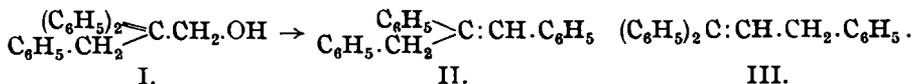
173. Ernst Bergmann und Harry Weiß: Zur Kenntnis „überzähliger“ Isomere, I. Mitteil.: Über die Dehydratation des 2.2.3-Triphenyl-propylalkohols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1930.)

Bekanntlich führt die Dehydratation von Carbinolen des Typus  $(R)_3C \cdot CH_2 \cdot OH$  unter Umlagerung zur Bildung von Äthylenen:  $(R)_3C \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow (R)_3C \cdot CH \rightarrow (R)_2C : CH \cdot R$ .

Beim Studium dieser Reaktion am 2.2.3-Triphenyl-propylalkohol (I) haben Ramart und Amagat<sup>1)</sup> nebeneinander zwei isomere Kohlenwasserstoffe erhalten, welche die Schmelzpunkte  $63^{\circ}$  bzw.  $89^{\circ}$  besaßen. Die eine dieser Verbindungen (Schmp.  $63^{\circ}$ ) erwies sich als das zu erwartende 1.2-Diphenyl-1-benzyl-äthylen (II):



Die naheliegende Vermutung, daß die andere Verbindung das stellungs-isomere 1.1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen (III) sei (entstanden durch Wanderung der Benzylgruppe statt der Phenylgruppe), bestätigte sich nicht, da diese Verbindung in reinstem Zustand den Schmp.  $38^{\circ}$ <sup>2)</sup> besitzt. Es schien vielmehr Identität zu bestehen zwischen dem fraglichen Körper und einem Kohlenwasserstoff gleicher Zusammensetzung und gleichen Schmelzpunkts,

<sup>27)</sup> Dargestellt nach Ziegler, A. 445, 274 [1925].

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [10] 8, 263, u. zw. 294, 318 [1927].

<sup>2)</sup> Ziegler, Grabbe u. Ulrich, B. 57, 1989 [1924].