

Die Reinigung der Verbindung erfolgt auf dieselbe Weise wie bei den Ni-Salzen. Die konstant gemachte Substanz ist dunkelgrün und sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Die Analysenzahlen stimmen am besten auf die Zusammensetzung  $\text{DH}_2\text{Cu}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

0.0678 g Subst.: 0.0111 g Cu. — 0.1422 g Subst.: 1.3314 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ . — 0.1284 g Subst.: 0.0616 g  $\text{CO}_2$ , 0.0362 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 7.233 mg Subst.: 0.349 ccm N (23°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 16.62,  $\text{PO}_4$  49.50, C 12.59, H 3.42, N 7.32.  
Gef. „ 16.37, „ 49.45, „ 13.05, „ 3.16, „ 6.92.

Wegen weiterer Reaktionen und experimenteller Einzelheiten s. die Dissertation von Hanna Heilborn, Berlin 1931.

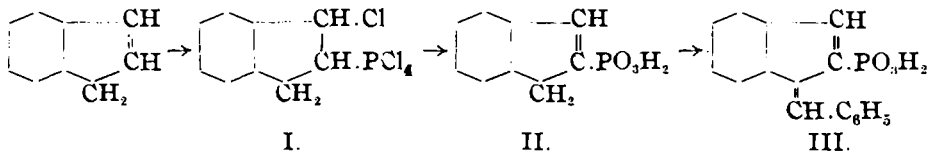
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.

## 226. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Phosphorpentachlorid addiert sich, wie wir<sup>1)</sup> vor einiger Zeit gezeigt haben, an die Äthylen-Doppelbindungen im Inden, Styrol, *asymm.* Diphenyl-äthylen und  $\alpha$ -Methyl-styrol und liefert dabei wohlkristallisierte Additionsprodukte, deren Bildung wir angesichts der Tatsache, daß sie beim Behandeln mit Wasser in ungesättigte Phosphinsäuren, z. B. II (im Fall des Indens), übergehen, auf die Anlagerung der Addenden Cl und  $\text{PCl}_4$  (I) zurückführten.



C. Harnist<sup>2)</sup> hat in einer Notiz in den „Berichten“ darauf hingewiesen<sup>3)</sup>, daß in den Jahren 1910 und 1911 solche Additionen bereits von ihm und F. Bulle im Thiele'schen Laboratorium aufgefunden und untersucht worden sind. Die erhaltenen Ergebnisse decken sich, soweit die Versuchsobjekte dieselben waren, durchaus mit den unsrigen<sup>4)</sup>; theoretische Folgerungen der Art, wie wir sie in unserer ersten Mitteilung gezogen haben, und wie wir sie im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit nochmals zu diskutieren haben werden, sind in den genannten Arbeiten nicht gezogen.

<sup>1)</sup> B. 63, 1158 [1930].

<sup>2)</sup> B. 63, 2307 [1930].

<sup>3)</sup> Bereits vorher hat Hr. Prof. Meerwein uns brieflich auf diese Tatsache aufmerksam gemacht. Wir sind Hrn. Prof. Meerwein dafür zu Dank verpflichtet.

<sup>4)</sup> Harnist hat auch die Addition von Phosphorpentachlorid an Phenyl-acetylen und die Hydrolyse des Additionsproduktes beschrieben; er hebt hervor, daß er nicht zur Styryl-phosphinsäure gelangte. Die Entstehung dieser Verbindung ist auf diesem Wege gar nicht denkbar.

Es ist zwar allgemein nicht üblich, unpublizierte Dissertationen in die Diskussion zu ziehen. Wenn es nun aber einmal geschehen ist, möchten wir kurz auf den „Konstitutions-Beweis“ eingehen, der von F. Bulle für die Indenyl-2-phosphinsäure (II) geführt worden ist. Die Möglichkeit und Zulänglichkeit dieses Konstitutions-Beweises, der auf der alkalischen Reduktion der 1-Benzyliden-indenyl-2-phosphinsäure (III) zur 1-Benzyl-indenyl-2-phosphinsäure und deren neuerlicher Umsetzung mit Benzaldehyd beruht, ist in unserer ersten Mitteilung ausführlich diskutiert worden. F. Bulle hat diese Versuchsreihe beschrieben. Wir haben bei analogen Versuchen, die schon vor dem Bekanntwerden der genannten Dissertation ausgeführt und nach ihrer Durchsicht nochmals wiederholt worden sind, immer festgestellt, daß die „alkalische Reduktion“ der Säure III zur hydrolytischen Abspaltung der Benzalgruppe führt und nicht die gewünschte 1-Benzyl-indenyl-2-phosphinsäure liefert. Die neuerliche Kondensation des „Reduktionsproduktes“ mit aromatischen Aldehyden führte demgemäß nur zu den schon bekannten 1-Aryliden-indenyl-2-phosphinsäuren. Die Angaben der Dissertation von F. Bulle sind irrig.

Wir haben unsere Untersuchung des merkwürdigen Additionsverlaufs in der Richtung fortgeführt, daß wir die konstitutionellen Voraussetzungen aufzuklären suchten, durch die Kohlenwasserstoffe zur Addition von Phosphorpentachlorid befähigt werden. Wir werden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit über diese Ergebnisse berichten und im zweiten die theoretischen Folgerungen aus ihnen diskutieren.

## I.

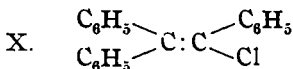
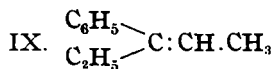
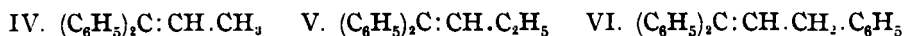
1. Während *asymm.* Diphenyl-äthylen außerordentlich glatt Phosphorpentachlorid addiert, bewirkt  $\beta$ -Alkylierung des Kohlenwasserstoffs völlige Reaktionslosigkeit. 1,1-Diphenyl-propylen (IV), 1,1-Diphenyl-buten (V), 1,1,3-Triphenyl-propylen (VI) und 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen (VII) reagierten mit Phosphorpentachlorid überhaupt nicht<sup>5)</sup>; die Aufarbeitung lieferte stets das Ausgangsmaterial zurück. Dieselbe Gesetzmäßigkeit enthüllte das Studium des  $\beta$ -Benzyl-styrols (VIII) und des 1-Phenyl-1-äthyl-2-methyl-äthylens (IX), die im Gegensatz zum Styrol und  $\alpha$ -Methyl-styrol sich gegen Phosphorpentachlorid resistent erwiesen.

Die Beobachtungen sind um so überraschender, als die genannten Kohlenwasserstoffe gegen das typische Doppelbindungs-Reagens, die Halogene, eine keineswegs verminderte Reaktionsfähigkeit aufweisen: sie lassen sich alle glatt und quantitativ bromieren. Hingegen stimmt das Verhalten der untersuchten Substanzen aufs genaueste überein mit ihrem Verhalten gegen Natrium. Schlenk und Bergmann<sup>6)</sup> haben gerade bei solchen  $\beta$ -alkylierten Styrolen und Diphenyl-äthylenen die Unmöglichkeit der Alkali-Addition beobachtet. Wir kommen weiterhin auf die theoretische Auswertung dieser merkwürdigen Parallele noch zurück.

2. Bei vielen Additionsreaktionen ist die Bedeutung der Asymmetrie des Moleküls schon festgestellt worden; am überzeugendsten erhellt sie wohl aus der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Benzopersäure mit Doppelbindungen (Bildung von Äthylenoxyden) vom

<sup>5)</sup> Soweit die untersuchten Kohlenwasserstoffe noch nicht bekannt waren, folgt ihre Konstitution eindeutig aus der Synthese und den Reaktionen, auf die wir der Übersichtlichkeit halber nur im experimentellen Teil eingehen. <sup>6)</sup> A. 479, 42 [1930].

Styrol zum Stilben beträchtlich fällt, zum Triphenyl-äthylen wieder stark zunimmt, um beim Übergang zum Tetraphenyl-äthylen wieder erheblich



abzunehmen<sup>7)</sup>. Solche Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Additionen an Doppelbindungen primär asymmetrisch erfolgen, beispielsweise die Halogen-Addition in der Art, daß zunächst an einem Kohlenstoffatom molekulares Halogen aufgenommen wird<sup>8)</sup>. Je größer die durch die Valenz-Beanspruchung der Substituenten bedingte Asymmetrie in der Partialvalenz-Verteilung an beiden Äthylen-Kohlenstoffatomen ist, um so glatter werden solche Additionen überhaupt erfolgen können, weil um so glatter die skizzierte Primärreaktion erfolgt. Die Bedeutung der Asymmetrie des Moleküls hat sich auch aus unseren Versuchen mit Phosphorpentachlorid klar ergeben. Allyl-benzol addiert Phosphorpentachlorid nicht, offenbar weil die Valenz-Beanspruchung des Benzyls und des Methyls zu ähnlich ist, um das ungesättigte System unsymmetrisch zu machen. Auch aus Stilben und Triphenyl-äthylen konnte durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und anschließende Hydrolyse keine Phosphinsäure erhalten werden. Jedoch bleiben die beiden Kohlenwasserstoffe nicht reaktionslos: Triphenyl-äthylen liefert Triphenyl-chlor-äthylen (X), Stilben des hochschmelzende Stilben-dichlorid<sup>9)</sup>. Gerade im Fall des Stilbens haben wir eine Beobachtung gemacht, die für unsere theoretischen Betrachtungen von Wichtigkeit sein wird; sie zeigt, daß der Kohlenwasserstoff mit Phosphorpentachlorid sehr wohl eine Verbindung eingeht. Während Phosphorpentachlorid in Chloroform praktisch unlöslich ist, nimmt eine verd. Lösung von 1 Mol. Stilben in Chloroform glatt 4 und nur 4 Mol. Phosphorpentachlorid auf. Bei der Hydrolyse der Reaktionslösung erhält man, wie schon erwähnt, das Chlor-Additionsprodukt des Stilbens<sup>10)</sup>. Daß genau 4 Mol. aufgenommen werden, dürfte koordinations-theoretische Gründe haben.

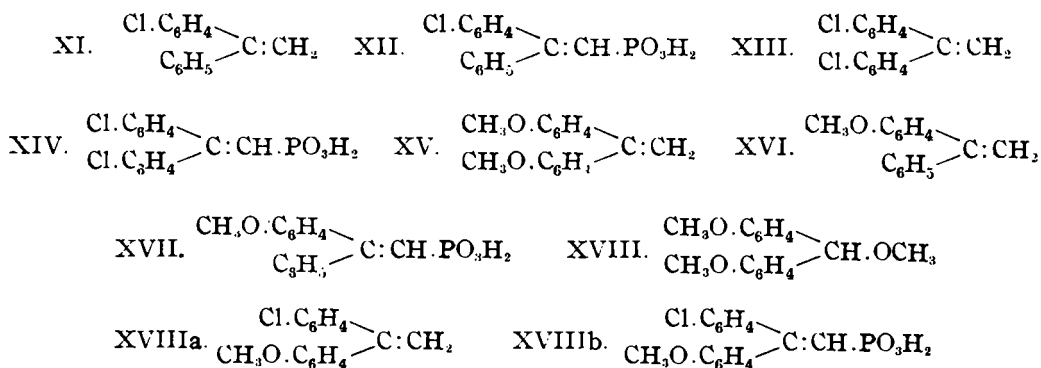
<sup>7)</sup> Tiffeneau u. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 763 [1926]; Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1465 [1927]; Lagrave, Ann. Chim. Phys. [10] **8**, 363 [1927]; Lévy u. Lagrave, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 437 [1928].

<sup>8)</sup> E. Bergmann u. A. v. Christiani, B. **63**, 2559 [1930].

<sup>9)</sup> Daß nach Limpricht u. Schwanert, B. **4**, 379 [1871], aus Stilben und Phosphorpentachlorid bei 170°  $\alpha, \beta$ -Dichlor-stilben entsteht, läßt sich im Sinne unserer Beobachtungen so deuten, daß bei hoher Temperatur Stilben-dichlorid unter Chlorwasserstoff-Verlust in  $\alpha$ -Chlor-stilben übergeht, das neuerdings Chlor addiert und wieder Chlorwasserstoff abspaltet.

<sup>10)</sup> Es mag noch bemerkt werden, daß das geometrische Isomere des Stilbens, das Iso-stilben, mit Phosphorpentachlorid dasselbe Stilben-dichlorid liefert. Wir vermuten zwar, daß Phosphorpentachlorid Iso-stilben primär in Stilben überführt (genau wie Alkalimetalle das tun; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 109 [1928]), und daß erst dann die Halogen-Aufnahme erfolgt, verschoben aber eine endgültige Aussage bis zur Mitteilung von Versuchen über die Frage, ob Phosphorpentachlorid geometrisch-isomere Äthylen-Verbindungen ineinander umwandeln kann, eine Frage, die durch die neuesten

3. Wir haben weiterhin die Wirkung von Substituenten auf die Additionsfähigkeit von Doppelbindungen gegen Phosphorpentachlorid untersucht und als leicht zugängliches Ausgangsmaterial die Halogen- und Methoxyl-Substitutionsprodukte des *asymm.* Diphenyl-äthylens gewählt<sup>11)</sup>; *p*-ständiges Halogen hemmt die Addition nicht, scheint sie sogar etwas zu beschleunigen. So wurde aus *p*-Chlor-diphenyl-äthylen (XI) die *p*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XII), aus *p, p'*-Dichlor-diphenyl-äthylen (XIII) die *p, p'*-Dichlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XIV) erhalten. *p, p'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen (XV) hingegen ist zur Phosphorpentachlorid-Addition nicht befähigt. Der hemmende Einfluß eines *p*-ständigen Methoxyls ist nicht so groß: Vom *p*-Methoxy-diphenyl-äthylen (XVI) ausgehend, ließ sich noch eine Phosphinsäure erhalten, die *p*-Methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVII). Aber ihre nähere Untersuchung zeigte vielleicht noch deutlicher als die Reaktionslosigkeit des dimethoxy-substituierten Äthylens die besondere Wirkung des Methoxyls. Die



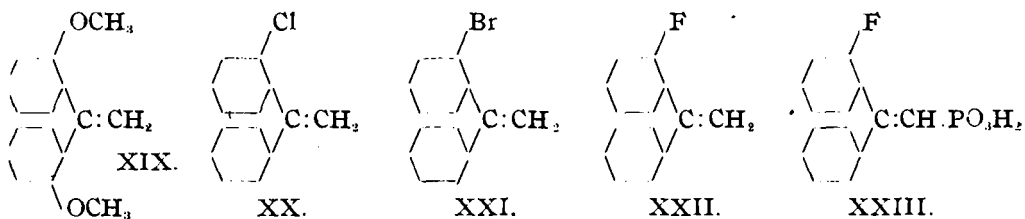
erhaltene Säure XVII zerfällt bereits bei kurzem Kochen mit Eisessig oder bei langem Erwärmen mit siedendem Propylalkohol glatt in *p*-Methoxydiphenyl-äthylen (XVI) und Phosphorsäure — eine eigentümliche Hydrolyse, die natürlich durch die geringe Wasser-Menge bewirkt wird, die in diesen Lösungsmitteln normalerweise enthalten ist. Die Reaktionslosigkeit von anisyl-substituierten Kohlenstoffatomen findet sich nur in der Chemie der alkaliorga-

Untersuchungen von K. v. Auwers u. M. Seyfried über die Beckmannsche Umlagerung (A. 484, 212 [1930]) außerordentlich an Interesse gewonnen hat. Man hätte anzunehmen, daß durch koordinative Bindung des Phosphorpentachlorids an die Doppelbindung des Iso-stilbens die Starrheit der Bindung aufgehoben und die Umlagerung ermöglicht wird, eine Anschauung, die von Bergmann und Engel (Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 111, u. zw. 135 [1930]) bereits vor einiger Zeit ausgesprochen und begründet worden ist. Von Euler u. Willstädt (C. 1929, II 2052) ist behauptet worden, daß Stilben und Iso-stilben identische SbCl<sub>5</sub>-Doppelverbindungen liefern, was unserer Auffassung entsprechen würde. Wir konnten die einschlägigen Versuche aber trotz mehrfacher Wiederholungen nicht bestätigen.

<sup>11)</sup> Daß „negative“ und „positive“ Substituenten auf phenyl-substituierte Doppelbindungen in entgegengesetztem Sinne, und zwar manchmal aktivierend, manchmal desaktivierend, einwirken, ist lange bekannt. In unserem Laboratorium sind Versuche im Gange, diese Einflüsse an verschiedenen Systemen quantitativ zu erfassen.

nischen Verbindungen wieder: Di-*p*-methoxy-benzhydrol-methyläther (XVIII) läßt sich mit Natrium nicht spalten<sup>13)</sup>; *p*, *p'*-Dimethoxy-thio-benzophenon ist gegen Natrium recht beständig<sup>13)</sup>. *p*-Chlor-*p'*-methoxy-diphenyl-äthylen (XVIIIa) addiert sehr glatt Phosphorpentachlorid und liefert die Phosphinsäure XVIIIb. Auch letztere gibt beim Kochen mit Eisessig wie die *p*-Methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVII) Phosphorsäure ab, was von allen bisher dargestellten Phosphorsäuren sonst keine tut und eben durch die Anwesenheit des Methoxyls bedingt erscheint.

Bei der Ähnlichkeit von *o*- und *p*-Stellung ist es nicht verwunderlich, daß auch *o*, *o'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen (XIX) kein Phosphorpentachlorid addiert. Hingegen war es zunächst überraschend, daß auch *o*-Chlor- und *o*-Brom-diphenyl-äthylen (XX, XXI) gegen Phosphorpentachlorid sich vollständig resistent erwiesen. Wir haben die Annahme gemacht, daß es sich hier nicht um eine valenzmäßige, sondern um eine sterische Wirkung handelt: Die „Raum-Beanspruchung“ der Halogenatome macht es dem Phosphorpentachlorid unmöglich, an die Doppelbindung heranzukommen. Daß es sich hier mit der Annahme der sterischen Hinderung nicht um eine bloße Umschreibung handelt, sondern daß der beobachtete Effekt wirklich durch die Raum-Beanspruchung der beiden Halogene bedingt ist, haben wir folgendermaßen erwiesen: Durch Untersuchungen des einen von uns<sup>14)</sup> über die Dipolmomente *o*-disubstituierter Benzole ist nachgewiesen worden, daß unter allen Halogenen Fluor die kleinste Raum-Beanspruchung besitzt. Es bestand daher die Möglichkeit, daß *o*-Fluor-diphenyl-äthylen (XXII) sich in seiner Wirkung dem Chlor- und Bromkörper nicht anschließt. Das ist in der Tat der Fall. *o*-Fluor-diphenyl-äthylen (XXII) addiert Phosphor-pentachlorid, wenn auch erheblich langsamer als etwa das unsubstituierte Äthylen. Es konnte in guter Ausbeute die *o*-Fluor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXIII) erhalten werden.



Im übrigen verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die Brom-Addition von *o*-Chlor- und *o*-Brom-diphenyl-äthylen (XX, XXI) nach unseren vorläufig nur qualitativen Beobachtungen sich recht langsam vollzieht. Immerhin läßt sie sich quantitativ durchführen, wie wir eigens festgestellt haben, um zu beweisen, daß die Verbindungen tatsächlich die ihnen der Synthese nach zukommende Struktur besitzen. Ebenso läßt sich XXI durch Chromsäure glatt zu *o*-Brom-benzophenon oxydieren.

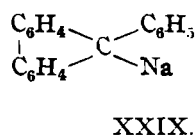
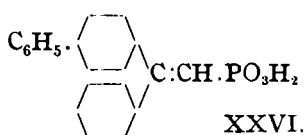
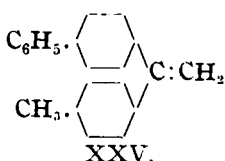
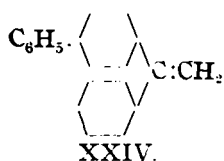
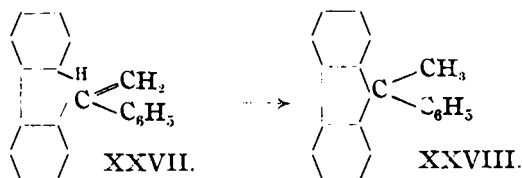
Einen ähnlichen *ortho*-Effekt haben wir auch bei alkyl-substituierten *asymm.* Diphenyl-äthylenen beobachtet. Während *p*-Phenyl-diphenyl-äthylen (XXIV) und *p*-Phenyl-*p'*-methyl-diphenyl-äthylen (XXV)

<sup>12)</sup> Bergmann u. Fujise, A. 483, 65, u. zw. 75 [1930].

<sup>13)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung.

<sup>14)</sup> Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 106 [1930].

Phosphorpentachlorid addierten — im ersteren Fall entstand die kristallisierte *p*-Phenyl-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXVI), im letzteren konnte nur eine ölige, nicht näher untersuchte Säure gefaßt werden, — konnte aus *o*-Phenyl-diphenyl-äthylen (XXVII) keine Phosphinsäure erhalten werden. Es trat zwar eine Reaktion ein, aber das Produkt ist ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86°, der dem Ausgangsmaterial isomer zu sein scheint. Wir haben daran gedacht, daß nach dem Schema:



sich durch einfache Isomerisation *g*-Phenyl-*g*-methyl-fluoren bildet; aber diese Verbindung, die wir aus *g*-Phenyl-fluoren-natrium-(*g*) (XXIX) und Jodmethyl herstellten, ist mit dem fraglichen Produkt nicht identisch. Dessen Aufklärung bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten.

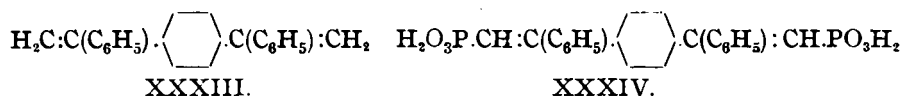
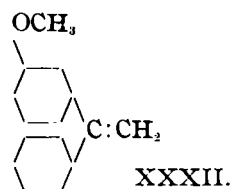
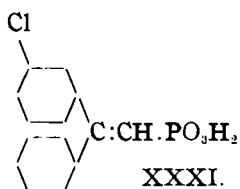
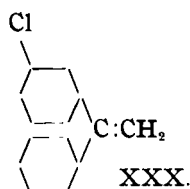
Daß *m*-Chlor-diphenyl-äthylen (XXX) in glatter Reaktion *m*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXXI) liefert, ist nach dem Gesagten zu erwarten. Bemerkenswerterweise konnte jedoch aus *m*-Methoxy-diphenyl-äthylen (XXXII) keine Phosphinsäure erhalten werden. Diese Tatsache dürfte sich aus der Beobachtung erklären, daß das genannte Äthylen mit Phosphorpentachlorid eine unlösliche, gelbe Doppelverbindung gibt, die eben infolge ihrer Unlöslichkeit mit dem gleichfalls unlöslichen Phosphorpentachlorid nicht weiter reagieren kann. Ob die Restvalenz, die das  $\text{PCl}_5$  bindet, am Methoxyl-Sauerstoff oder den Äthylen-Kohlenstoffatomen zu suchen ist, möchten wir nicht entscheiden. Ersterenfalls stände die erwähnte Doppelverbindung in Parallele zu den  $\text{AlCl}_3$ -Verbindungen methoxyhaltiger aromatischer Substanzen, deren Kenntnis wir P. Pfeiffer<sup>15)</sup> verdanken.

Ebenso konnten wir beobachten, was in diesem Zusammenhang kurz hervorgehoben sei, daß Iso-safrol und Iso-eugenol-methyläther mit Phosphorpentachlorid nur Doppelverbindungen liefern, die bei der Hydrolyse wieder in die Komponenten zerfallen. Im Fall des Iso-safrols konnten wir in geringer Menge noch das bekannte Dimere dieser Verbindung isolieren. Daraus kann man vielleicht den Schluß ziehen, daß die koordinative Bindung des  $\text{PCl}_5$  an der Doppelbindung statthat. Beim Zerreißen des Komplexes bleibt die Doppelbindung in einer aktivierten Form zurück und sättigt sich durch einen Dimerisations-Vorgang ab. In ähnlicher Weise ist ja wohl die überraschende polymerisierende Wirkung gewisser Metallhalogenide auf Äthylen-Verbindungen zu erklären<sup>16)</sup>.

<sup>15)</sup> vergl. z. B. Pfeiffer u. Haack, A. 460, 156 [1928].

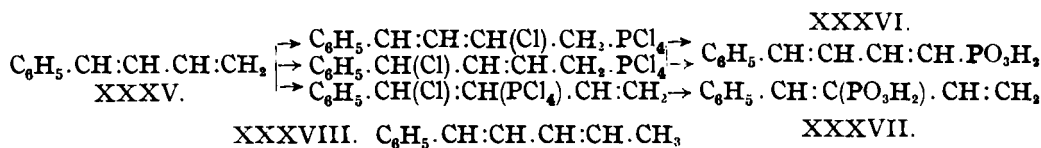
<sup>16)</sup> vergl. Anm. 10.

4. Endlich haben wir noch Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. *p*-Di-[ $\alpha$ -phenyl-vinyl]-benzol (XXXIII) addiert 2 Mol. Phosphorpentachlorid und liefert bei der Hydrolyse eine Di-phosphinsäure (XXXIV).



Die Synthese der entsprechenden *o*-Verbindung gelang nicht; bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *o*-Dibenzoyl-benzol erhielten wir nur harzige Produkte.

1-Phenyl-butadien-(1,3) (XXXV) addiert 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  und liefert eine zweifach ungesättigte Phosphinsäure. Theoretisch sind für den Reaktionsverlauf drei Möglichkeiten gegeben:



Zwei von ihnen (1,4- und 3,4-Addition) führen zur 4-, eine zur 2-Phosphinsäure des 1-Phenyl-butadiens. Welche Gleichung den Tatsachen entspricht, läßt sich an der erhaltenen Phosphinsäure selbst nicht entscheiden. Da aber vom Phenyl-butadien (XXXV), dessen Reaktionen durch J. Muskat und seine Mitarbeiter<sup>17)</sup> in der letzten Zeit sehr eingehend studiert worden sind, bisher überhaupt keine 1,2-Additionen bekannt sind, wird man die 4-Stellung des Phosphinsäure-Restes (XXXVI) für die wahrscheinlichere halten. Wir haben eine Entscheidung auf dem folgenden Wege versucht: Das Tetrahydro-Derivat der fraglichen Phosphinsäure besitzt, wenn die 2-Stellung des Phosphinsäure-Restes zutrifft, und nur dann ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sollte in optische Antipoden zerlegbar sein. Letzteres gelang uns nicht. Und wenn auch ein negatives Resultat nie so zwingend sein kann wie ein positives, möchten wir doch in der Tatsache, daß wir in nahezu berechneter Ausbeute nur ein Brucinsalz und ein Chininsalz isolieren konnten, ein Argument für die an sich schon wahrscheinliche Formel XXXVI sehen. Es mag noch hervorgehoben werden, daß Phenyl-butadien durch 4-Alkylierung ebenso zur  $\text{PCl}_5$ -Addition unfähig wird wie Styrol durch  $\beta$ -Alkylierung: 1-Phenyl-pentadien-(1,3) (XXXVIII) addiert

<sup>17)</sup> Muskat u. Grimsley, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1574 [1930], 53, 252, 260 [1931].

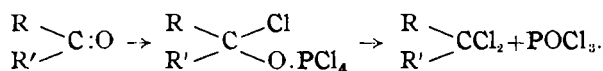
kein Phosphorpentachlorid, sondern kann unverändert wiedergewonnen werden. Ebenso reagiert 1.4-Diphenyl-butadien nicht mit Phosphor-pentachlorid. Auch diese starke Wirkung der 4-Substituenten spricht übrigens gegen die Annahme, daß Phenyl-butadien  $\text{PCl}_5$  in 1.2-Stellung aufnimmt.

Über die Eigenschaften der neuen Phosphinsäuren und ihrer Salze ist das Notwendige im experimentellen Teil gesagt. Wie wir schon in der ersten Mitteilung hervorhoben, handelt es sich um zweibasische Säuren, deren ionogene Wasserstoffatome verschieden leicht dissoziieren.

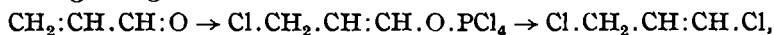
## II.

Wir hatten in unserer ersten Mitteilung die beobachteten Additionen von Phosphorpentachlorid als  $\text{Cl}$  und  $\text{PCl}_4$  zum Anlaß genommen, die alte Frage nach der Konstitution des Phosphor-pentachlorids und der Pentahalogenide überhaupt erneut zu diskutieren, und sind für die Sonderstellung eines Chloratoms eingetreten. Den Grund dafür sehen wir in einer räumlichen Sonderstellung des einen Chloratoms, jedoch wollten wir sie nicht im Sinne einer ionogenen P-Cl-Bindung auffassen<sup>18)</sup>, besonders auf Grund der mangelnden Leitfähigkeit des Phosphor-pentachlorids<sup>19)</sup>.

Wir betrachten die neuerdings erhobenen Befunde als eine Bestätigung unserer Anschauung, besonders wenn wir sie mit dem zusammenhalten, was man heute über den Mechanismus der Reaktion von Phosphor-pentahalogeniden mit Carbonylverbindungen weiß. Sie besteht zweifellos primär in einer Addition des Phosphor-pentahalogenids als  $\text{X.PX}_4$  an die doppelte Bindung, z. B.:



Das ergibt sich aus dem von F. Straus<sup>20)</sup> und neuerdings von J. Meisenheimer<sup>21)</sup> studierten Verhalten der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen. Acrolein<sup>22)</sup> gibt beispielsweise mit Phosphor-pentachlorid, neben dem Aldehydchlorid, das 1.3-Dichlor-propen. Seine Entstehung läßt sich wohl nur so deuten, daß zunächst an den Enden des konjugierten Systems  $\text{Cl.PCl}_4$  addiert wird, worauf durch Abspaltung von Phosphoroxychlorid Stabilisierung erfolgt:



<sup>18)</sup> Wir betonen das besonders, weil Anschütz u. Wenger, A. 482, 25 [1930], diese Auffassung mißverstanden zu haben scheinen. Wir behaupten nicht die tetraedrische Struktur der  $\text{PCl}_4$ -Gruppe und die Unmöglichkeit der Lokalisierung des fünften Chloratoms (wie im Ammoniumchlorid) und unterscheiden prinzipiell zwischen Phosphoniumhalogeniden, für die eine solche Auffassung zutrifft, und Phosphor-pentahalogeniden; vergl. noch Anm. 40.

<sup>19)</sup> Voigt u. Biltz, Ztschr. anorg. allgem. Chem. 133, 277 [1924]. Das Fehlen der Leitfähigkeit zeigten dieselben Autoren, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 120, 171 [1922], auch für geschmolzenes Niob- und Tantal-pentachlorid. Daß Phosphor-pentabromid in Brom-Lösung stark leitet (Plotnikow, Ztschr. physikal. Chem. 48, 220 [1904]) besagt nichts gegen unsere Auffassung. Hier wird die Bindung eines Bromatoms ebenso ionogen wie etwa die C-Cl-Bindung des Triphenyl-chlor-methans in flüssigem Schwefel-dioxyd.

<sup>20)</sup> vergl. besonders F. Straus, A. 393, 235 [1912].

<sup>21)</sup> A. 456, 126, u. zw. 136 [1927].

<sup>22)</sup> Beilstein, Bd. 1, S. 726 [Berlin 1918].



so wie bei der „normalen“ Reaktion 1.2-Addition und dann Austritt von Phosphoroxychlorid stattfindet.

Ebenso verhalten sich Äthylen-Doppelbindungen; sie addieren zuerst  $\text{Cl.PCl}_4$ . Die so entstehende Verbindung kann nun entweder stabil sein und liefert bei der Hydrolyse eine Phosphinsäure — oder aber sie ist — aus valenz-chemischen Ursachen, etwa den oben erwähnten Symmetrie-Gründen — instabil und kann sich dann durch Abspaltung von Phosphortrichlorid stabilisieren, wie wir im Fall des Stilbens und Triphenyl-äthylens beobachtet haben.

Gerade die im ersten Teil dieser Arbeit wiederholt betonte Analogie zwischen Natrium und Phosphorpentachlorid in den Additions-Reaktionen spricht für unsere Auffassung. Sie zeigt, daß die Addition von Phosphorpentachlorid im Gegensatz etwa zu der von Halogenen eine Aufnahme von atomaren bzw. atomartigen Liganden bedeutet, wie sie das Na- oder Cl-Atom oder der  $\text{PCl}_4$ -Rest darstellen, und daß sie verschieden ist von der Addition von Halogen-Molekülen<sup>23)</sup>. Es würde das im Einklang stehen mit der früher von uns angedeuteten Möglichkeit, daß die thermische Dissoziation von Phosphorpentachlorid primär zu Cl und  $\text{PCl}_4$  führt. Es gibt übrigens in der organischen Chemie eine Reihe von Reaktionen, die gut zu dieser Auffassung der Phosphorpentahalogenide passen. Beispielsweise verläuft nach Faworsky<sup>24)</sup> die  $\alpha$ -Substitution aliphatischer Ketone mittels Phosphor-pentabromids schneller als die mittels Broms, so daß man wohl der Auffassung sein kann, daß es sich bei der Reaktion des Phosphor-pentabromids um eine solche des atomaren Broms handelt<sup>25)</sup>. Auch die Katalysator-Wirkung des Phosphor-pentachlorids bei der Chlorierung von Toluol kann so gedeutet werden, daß das aus Phosphor-pentachlorid abgespaltene atomare Chlor die Reaktion in Gang bringt<sup>26)</sup>. Die Sonderstellung eines Halogenatoms in den Pentahalogeniden scheint uns damit gut begründet<sup>27)</sup>.

Man könnte gegen unsere Art des Argumentierens einen prinzipiellen Einwand erheben und sagen, daß die besondere Reaktionsfähigkeit eines Chloratoms im Phosphor-pentachlorid kein Beweis sei für die Besonderheit

<sup>23)</sup> Die Frage, warum gerade die Äthylene IV—VII (und XXXVIII) gegen Natrium und Phosphor-pentachlorid unempfindlich sind, ist hier belanglos. Sie ist von Schlenk u. Bergmann, A. 449, 42 [1930], ausführlich diskutiert worden.

<sup>24)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 88, 641 [1913].

<sup>25)</sup> An sich wäre auch die Möglichkeit vorhanden, daß die Brom-Substitution in Wahrheit eine Additionsreaktion des enolisierten Ketons mit anschließender Bromwasserstoff-Abspaltung darstellt, daß also Phosphor-pentabromid doch als molekulares Brom wirkt und nur die Enolisation stärker beschleunigt als dieses. Doch ist diese Auffassung recht unwahrscheinlich. Im übrigen ist von H. Leuchs, B. 46, 2435 [1913], 48, 1015 [1915], bekanntlich bewiesen worden, daß die  $\alpha$ -Bromierung von Ketonen nicht ausschließlich eine Additionsreaktion des Enols sein kann.

<sup>26)</sup> Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß Phosphor-pentachlorid beim Erhitzen mit 9.10-Diphenyl-anthracen Phosphor-trichlorid und dasselbe  $\alpha$ -Chlor-9.10-diphenyl-anthracen liefert, das auch beim Erhitzen von 9.10-Dichlor-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen entsteht. Wie Bergmann und Christiani, B. 63, 2560, Anm. 6 [1930], hervorgehoben haben, ist letzterenfalls atomares Chlor das wirksame Reagens. Dasselbe ist somit für die Wirkungsweise des Phosphor-pentachlorids anzunehmen.

<sup>27)</sup> Es spricht sicher für unsere Auffassung, daß nach Wardlaw u. Webb, Journ. chem. Soc. London 1930, 2100, Molybdän-pentachlorid mit Pyridin so reagiert, daß nur ein Chloratom entfernt wird und sich Komplexsalze ( $\text{MoCl}_4 \cdot x\text{Py}$ ) bilden.

seiner Bindung. Anschütz und Wenger, die diese Auffassung in einer kürzlich publizierten Arbeit<sup>28)</sup> vertreten, halten es für möglich, daß alle 5 Chloratome im Phosphorpentachlorid gleichartig gebunden sind und nur nach Bildung des Additionsproduktes, etwa I, die Abtrennung eines zweiten Chloratoms unter den Bedingungen der Reaktion nicht möglich ist. Es sollte sich nach dieser Auffassung aus dem primären Produkt mit einem zweiten Mol. ungesättigtem Kohlenwasserstoff wenigstens in manchen Fällen eine Verbindung der Struktur  $[\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2]_2 \text{PCl}_3$  bilden können. Eine solche ist niemals beobachtet worden, was Anschütz und Wenger in unseres Erachtens sehr gezwungener Weise darauf zurückführen, daß organisch gebundenes  $\text{PCl}_4$  eben etwas anderes ist. Wir verweisen hier nochmals auf die Bildung von Stilben-dichlorid und Triphenyl-chlor-äthylen aus Stilben bzw. Triphenyl-äthylen und  $\text{PCl}_5$  unter Bedingungen, unter denen nicht etwa Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid und Chlor zerfallen sein kann. Hier zeigt sich, daß eine Loslösung eines zweiten Chloratoms aus dem  $\text{PCl}_4$ -Verband ohne weiteres unter den Bedingungen unserer Versuche möglich ist<sup>29)</sup>. Daß sie beim Inden und den anderen von uns untersuchten Verbindungen nicht erfolgt, ist eben darauf zurückzuführen, daß ein Chloratom eine Sonderstellung einnimmt<sup>30)</sup>. Ganz allgemein wird man wohl, insbesondere nach den mannigfachen Erfahrungen der organischen Chemie, kaum daran zweifeln können, daß ein Zusammenhang zwischen dem räumlichen Bau einer Verbindung und ihrer Reaktivität besteht. Unvollkommene Symmetrie wird immer zur Folge haben, daß die betreffende Verbindung sich zu symmetrisieren sucht. Das ergibt sich aus der Neigung des Phosphorpentachlorids zur Bindung von Komplexverbindungen, auf die wir schon in unserer ersten Mitteilung hingewiesen haben, genau so wie etwa aus der Fähigkeit des Aluminiumchlorids, Reaktionen mit Halogenverbindungen zu katalysieren.

Es ist etwa für die Bildung von Benzophenon aus Benzol und Benzoylchlorid anzunehmen, daß sich das Aluminiumchlorid, das eine 3-seitige Pyramide mit freiliegendem Aluminium darstellt<sup>31)</sup>, mit Benzoylchlorid zu einem Komplex  $[\text{AlCl}_4] \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zusammenfügt, in dem die Bindung zwischen Benzoyl und Chlor so weitgehend gelockert ist, daß Addition von  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CO} + \text{AlCl}_3$  an eine Benzol-Doppelbindung mit darauffolgender Abspaltung von  $\text{HAlCl}_4$  bzw.  $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$  stattfinden kann<sup>32)</sup>.

Man wird dem Schluß von den Reaktionsweisen auf räumlichen Bau des Phosphorpentachlorids um so mehr unbedingte Geltung zusprechen müssen, als physikalische Messungen einwandfrei für die von uns vorgeschlagene Sonderstellung eines Chloratoms sprechen. An anderer Stelle<sup>31)</sup> wird mitgeteilt, daß Antimonpentachlorid und ebenso Eisenpentacar-

<sup>28)</sup> A. 482, 25 [1930].

<sup>29)</sup> Auch bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit phenolischen Hydroxylgruppen lassen sich unter nicht sehr verschiedenen Versuchs-Bedingungen alle Chloratome durch Aroxyl ersetzen, wie L. Anschütz selbst gezeigt hat.

<sup>30)</sup> Phosphorpentabromid ist bei gewöhnlicher Temperatur bereits so weitgehend in Phosphortribromid und Brom zerfallen, daß seine Einwirkung auf Inden uns stets nur 1.2-Dibrom-hydrinden lieferte.

<sup>31)</sup> Bergmann u. Engel, Ztschr. phys. Chem. (B) 13, im Druck [1931].

<sup>32)</sup> vergl. die auffallende Bevorzugung von Halogeniden mit ungerader Zahl der Halogenatome als Katalysatoren etwa bei den Versuchen mit Benzotrichlorid von Wohl u. Wertyporoch, A. 481, 30 [1930].

bonyl ein endliches Dipolmoment besitzen<sup>33</sup>). Wenn wir diesen Befund auf andere gleichartige Verbindungen (wie Phosphorpentachlorid) ausdehnen, die wegen ihrer geringen Löslichkeit in dipolfreien Solvenzien nicht direkt gemessen werden konnten, so ergibt sich allgemein folgendes:

1. Die an sich mögliche Annahme,  $\text{PCl}_5$  sei völlig eben gebaut, die 5 Chloratome liegen in den Ecken eines regulären Fünfecks, in dessen Schwerpunkt sich das Phosphoratom befindet, ist unhaltbar; ein solches Modell hätte das Dipolmoment 0. Es sei hervorgehoben, daß Anschütz und Wenger ein ebenes Modell als notwendige Folge der von ihnen für möglich und vielleicht wahrscheinlich gehaltenen Gleichwertigkeit der 5 Valenzen betrachten. Auch diese Annahme ist demzufolge unrichtig.

2. Man könnte für das  $\text{PCl}_5$  die Struktur einer trigonalen Bipyramide annehmen, wie das Kapustinsky<sup>34</sup>) getan hat. Das Modell erscheint zusammengesetzt aus zwei 3-seitigen Pyramiden mit gemeinsamem Basis-Dreieck. Die drei Basis-Ecken und die beiden Pyramiden-Spitzen sind von den Chloratomen besetzt; der Phosphor befindet sich im Schwerpunkt des Basis-Dreiecks. Auch dieses Modell würde das Dipolmoment 0 verlangen; auch dieses Modell ist also unzulässig.

Es wäre übrigens der beste räumliche Ausdruck für die Sonderstellung zweier Chloratome im Phosphorpentachlorid, wie sie etwa in der Formel von Frideaux<sup>35</sup>) zum Ausdruck kommt, die zur Erhaltung des Oktetts das Vorhandensein zweier einelektronisch gebundener Chloratome postuliert. Es soll daher an dieser Stelle kurz darauf hingewiesen werden, daß einelektronische Bindung ein physikalisches Unding ist. Die Annahme einer solchen beruht offenbar auf einer mißverständlichen Auffassung des Pauli-Prinzips, worauf übrigens schon Sidgwick und Bayliss<sup>36</sup>) aufmerksam gemacht haben. Die Aussage, daß ein Atom nur 2 Elektronen in der ersten Quantengruppe haben kann, beinhaltet nicht, daß es nicht auch 2 in der zweiten haben dürfe. Im Gegenteil, gerade durch wellenmechanische Überlegungen<sup>37</sup>) erscheint das Bestreben der Valenz-Elektronen zur Paarbildung bei homopolarer Bindung (Zweierregel) so gut begründet, daß man keineswegs zugunsten eines starren Formalismus davon absehen kann<sup>38</sup>).

<sup>33</sup>) Das ist umso bemerkenswerter, als Nickel-tetracarbonyl bestimmt dipolfrei ist. Auch Eisenpentacarbonyl ist bekanntlich durch die besondere Reaktionsfähigkeit eines CO ausgezeichnet; vergl. unsere erste Mitteilung, ferner Freundlich u. Malchow, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **141**, 317 [1924]. Neben der Bildung von Ferrosalz-tetra-kohlenoxyd-Einlagerungsprodukten aus Eisenpentacarbonyl und Halogen ist besonders bemerkenswert die Beobachtung von Manchot u. Enk, A. **470**, 275 [1929], daß Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenpentacarbonyl zum Eisen-tetranitrosyl führt, und die Feststellung, daß bei der photochemischen Bildung von Eisennonacarbonyl und Eisenpentacarbonyl ein aktiviertes Mol.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit einem nicht aktivierten unter Austritt von einem Mol. Kohlenoxyd reagiert; vergl. Eyber, Ztschr. physikal. Chem. (A) **144**, 1 [1929], Warburg u. Stegelein, Biochem. Ztschr. **204**, 495 [1928], und die instruktive Zusammenstellung in Abegg, Handbuch d. Anorgan. Chemie, 4. Bd., 3. Abteil., 2. Teil B, Lieferung 1 [1930]. <sup>34</sup>) Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 72 [1930].

<sup>35</sup>) Chem. and Ind. **42**, 672 [1925].

<sup>36</sup>) Journ. chem. Soc. London **1930**, 2027, u. zw. 2033.

<sup>37</sup>) Heitler u. London, Ztschr. Physik **44**, 455 [1927].

<sup>38</sup>) Sippel, Ztschr. angew. Chem. **42**, 849, 873 [1929], weist darauf hin, daß die Anwesenheit einelektronischer Bindungen ein sehr beträchtliches Dipolmoment bedingen müßte. Das ist in unserem Fall nicht ganz stichhaltig, weil die beiden angeblich einelektronisch gebundenen Chloratome räumlich so angeordnet sein könnten, daß sich die ihnen zuzuordnenden Vektoren gerade aufheben.

3. Mit dem endlichen Dipolmoment vereinbar sind zwei Formulierungen: Die 5-seitige Pyramide mit dem Phosphoratom an der Spitze und die von uns vorgeschlagene 4-seitige Pyramide, in der die Spitze und die 4 Basis-Ecken durch die 5 Chloratome besetzt sind, während sich das Phosphoratom auf der Mittelsenkrechten befindet. Gegen die 5-seitige Pyramide und für unser Modell spricht die tetragonale Krystallstruktur des Phosphorpentachlorids, auf die wir schon in unserer ersten Mitteilung hinwiesen, und es ist gewiß kein Zufall, daß das einzige sonst noch kristallographisch näher bekannte Pentahalogenid, das Tantalpentafluorid<sup>39)</sup>, gleichfalls tetragonale Struktur besitzt<sup>40)</sup>.

Es ist damit unseres Erachtens mit aller wünschenswerten Sicherheit erwiesen, daß in den Pentahalogeniden ein Halogen andersartig angeordnet ist als die vier anderen<sup>41)</sup>. Wir fügen hinzu, daß diese Tatsache vermutlich mit der anderen zusammenhängt, daß in keinem regulären Polyeder 5 Liganden räumlich gleichwertig um ein Zentralatom angeordnet werden können, d. h. daß sie wohl alle vom Zentralatom, aber nicht auch alle voneinander gleichen Abstand haben können<sup>42 a)</sup>. So wird es auch verständlich, worauf schon Wiberg<sup>42)</sup> hingewiesen hat, daß der einfachste Borwasserstoff nicht erwartungsgemäß  $BH_5$  ist<sup>43)</sup>, und daß so wenige Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 bekannt sind<sup>44)</sup>, die zudem noch nicht einmal alle hinreichend definiert und aufgeklärt sind.

### Beschreibung der Versuche.

Einige negative Additionsversuche.

I. 1.1-Diphenyl-propylen (IV)<sup>45)</sup>: 13 g in 30 ccm Benzol; 42 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Aufarbeitung nach Eingießen in Wasser. Sdp.<sub>28</sub> 169—170°.

<sup>39)</sup> Ruff u. Schiller, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **72**, 329, u. zw. 332 [1911]. — Die Angaben über das sehr zersetzliche Phosphorpentabromid (Groth, Chem. Kristallographie, 1. Teil; Leipzig 1906) scheinen uns nicht völlig einwandfrei.

<sup>40)</sup> Man könnte diese Auffassung vielleicht noch dahin modifizieren, daß die Struktur nicht streng tetragonal ist, sondern daß der Phosphor mit 4 Halogenatomen ein sehr flaches Bisphenoid, also ein sehr stark deformiertes Tetraeder darstellt. Man könnte damit, ohne daß es unbedingt notwendig wäre, der aus dem Raman-Spektrum des elementaren Phosphors folgenden Neigung dieses Elements zu tetraedrischer Anordnung Rechnung tragen; vergl. Bhagavantam, Indian Journ. Physics **5**, 73 [1930]; C. **1930**, II 2231.

<sup>41)</sup> Daß es nur ein Phosphenylchloridbromid,  $C_6H_5.PCl_4Br_3$ , gibt (Meisenheimer, A. **397**, 273, u. zw. 298 [1913]) kann in sehr einleuchtender Weise durch die Annahme gedeutet werden, daß hier die fraglos ausgezeichnete Phenylgruppe in der Spitze der Pyramide sitzt und somit alle 4 Halogenatome gleichartig angeordnet sind.

<sup>42 a)</sup> Anm. bei der Korrektur: Wellenmechanische Überlegungen haben L. Pauling erst ganz kürzlich zu der Folgerung geführt, daß in Verbindungen des Typus  $AX_5$  immer ein Ligand andersartig gebunden sein muß als die vier andern, die mit dem Zentralatom in einer Ebene liegen. Dieses Modell entspricht ganz der von uns vertretenen Auffassung.

<sup>42)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **187**, 364 [1930].

<sup>43)</sup> Im Diboran,  $BH_3 : BH_3$ , ist die Fünfwertigkeit des Bors vereinbar mit der Koordinationszahl (Raumzahl); vergl. Ramser u. Wiberg, B. **63**, 1136 [1930].

<sup>44)</sup> Nach Kapustinsky (l. c.) nur 25, während 295 (610) Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 (6) existieren.

<sup>45)</sup> Darstellung nach Klages, B. **35**, 2647 [1902], **37**, 1450 [1904].

Schmp. 52°. Wiedergewonnen 8 g. — 2. 1,1-Diphenyl-buten (V)<sup>46)</sup>: 3 g in 25 ccm Benzol, 6 g Phosphorpentachlorid in 25 ccm Benzol. Wiedergewonnen wurden 2 g; Sdp.<sub>13</sub> 158—159°. Dem Geruch nach war etwas Benzoylchlorid entstanden, eine bemerkenswerte Beobachtung, die wir in unserer ersten Mitteilung schon beim  $\alpha$ -Benzylstilben gemacht hatten. — 3. 1,1,3-Triphenyl-propylen (VI)<sup>47)</sup>: 13.5 g in 20 ccm Benzol, 41 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Wiedergewonnen 8 g; Sdp.<sub>16</sub> 225—227°. — 4. 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen (VII)<sup>48)</sup>: 11 g in 20 ccm Benzol, 41 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Wiedergewonnen 10 g; Sdp.<sub>14</sub> 172°. — 5.  $\beta$ -Benzyl-styrol (VIII)<sup>49)</sup>: 15 g in 30 ccm Benzol, 30 g Phosphorpentachlorid in 70 ccm Benzol. Wiedergewonnen: 12 g vom Sdp.<sub>16</sub> 171—173°. Identifikation als Dibromid vom Schmp. 111°. — 6. 1-Phenyl-1-äthyl-2-methyl-äthylen (IX): Darstellung nach Tiffeneau<sup>50)</sup>: 75 g Benzoessäure-äthylester, 26.7 g Magnesium und 120 g Bromäthyl; Entwässerung des rohen Carbinols (70 g) mit 70 g Oxalsäure bei 150° (3 Stdn.). Sdp.<sub>13</sub> 90°. — 13 g in 30 ccm Benzol, 42 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Wiedergewonnen 8 g; Sdp.<sub>13</sub> 84—86°. — 7. Allyl-benzol: Darstellung nach Tiffeneau<sup>51)</sup> aus Allylbromid und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Sdp. 157°. 18 g in 20 ccm Benzol, 84 g Phosphorpentachlorid in 60 ccm Benzol. Wiedergewonnen 15 g; Sdp.<sub>750</sub> 155—157°. Im Kolben verblieb ein geringer halogenhaltiger Rückstand. — 8. 1-Phenyl-pentadien-(1,3) (XXXVIII)<sup>52)</sup>: 14 g in 30 ccm Benzol, 80 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Wiedergewonnen 5 g; Sdp.<sub>13</sub> 110°. — 9. 1,4-Diphenyl-butadien<sup>53)</sup>: 1.5 g in 10 ccm Benzol, 8 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol. Das wiedergewonnene Ausgangsmaterial wurde durch Mischprobe identifiziert. — 10. Iso-eugenol-methyläther: 17 g in 30 ccm Benzol, 42 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Tiefgrüner Krystallbrei. Wiedergewonnen 16 g; Sdp.<sub>18</sub> 156°. — 11. Iso-safrol: 16 g in 30 ccm Benzol, 42 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Tiefgelber Krystallbrei. Wiedergewonnen 13 g; Sdp.<sub>18</sub> 145°. Aus dem Rohprodukt schieden sich 0.4 g Substanz aus, die aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden und den Schmp. 144° des Di-isosafrols<sup>54)</sup> besaßen.

### Triphenyl-äthylen und Phosphorpentachlorid.

Zur Suspension von 12 g (0.06 Mol.) Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol wurde eine Lösung von 7.5 g (0.03 Mol.) Triphenyl-äthylen<sup>47)</sup> in 25 ccm Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß zutropfen gelassen. Die orangefarbene Krystallmasse ging bei 3-tägigem Stehen fast völlig in Lösung; durch Eingießen in Wasser, Entsäuern der benzolischen Schicht, Trocknen und Abdampfen wurde das Reaktionsprodukt isoliert. Es bildete ein zähes Öl, das beim Stehen mit einem Gemisch von 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. Methylalkohol bald erstarrte. Aus Benzin zu Büscheln vereinigte Nadeln des Triphenyl-chlor-äthylens (X) vom Schmp. 117°. Die Konstitution ergab sich, außer aus der Analyse, aus der Identität mit einem nach Gardeur<sup>55)</sup> aus Triphenyl-äthanon und Phosphorpentachlorid erhaltenen Produkt: 2.1 g Phosphorpentachlorid wurden mit 2.7 g Triphenyl-äthanon

<sup>46)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 479, 49 [1930].

<sup>47)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 463, 50 [1928].

<sup>48)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 463, 47 [1928], 479, 69 [1930].

<sup>49)</sup> Dieckmann u. Kämmerer, B. 39, 3049 [1906].

<sup>50)</sup> Ann. chim. [8] 10, 364 [1907].

<sup>51)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 139, 482 [1904].

<sup>52)</sup> Klages, B. 40, 1769 [1907].

<sup>53)</sup> Darstellung nach Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 103 [1928].

<sup>54)</sup> Angeli u. Mole, Gazz. chim. Ital. 24, II 127 [1894].

<sup>55)</sup> C. 1897, II 660, u. zw. 662.

innig vermischt und im Ölbad 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wurde mit Eis verrieben, abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 117°. Ausbeute: 1.7 g. Beim Umlösen aus Methylalkohol sinkt der Schmp. allmählich.

4.506 mg Sbst.: 13.710 mg CO<sub>2</sub>, 2.22 mg H<sub>2</sub>O. -- 3.120 mg Sbst.: 0.374 mg Cl.  
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>Cl. Ber. C 82.7, H 5.2, Cl 12.2. Gef. C 83.0, H 5.5, Cl 12.0.

#### Stilben<sup>53)</sup> und Phosphorpentachlorid.

Es wurde reagieren gelassen 1 Mol. Stilben in Chloroform mit 2, 4, 5, 6 und 8 Mol. Phosphorpentachlorid. Nur in den ersten beiden Ansätzen trat Lösung ein, und zwar sehr schnell. Zur Aufarbeitung wurde in allen Fällen auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Eindampfen der Chloroform-Schicht isoliert und aus Toluol umkrystallisiert. Langgestreckte Nadeln vom Schmp. 193°, die durch Analyse (s. unten) und Schmp. als das hochschmelzende Stilben-dichlorid erwiesen wurden. Aus dem Ansatz mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid konnte es auch durch Verdünnen mit einer reichlichen Menge Petroläther direkt isoliert werden.

Ein anderer solcher Ansatz wurde sehr bald, nachdem klare Lösung eingetreten war, im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb eine weiße, wohlkrystallisierte Masse, in der wahrscheinlich eine Molekülverbindung 1 Stilben + 2 PCl<sub>5</sub> vorlag. Beim Abpressen auf Ton wurde sie durch die Luft-Feuchtigkeit zersetzt. Es hinterblieb Stilben, das durch Mischprobe identifiziert wurde.

#### Iso-stilben und Phosphorpentachlorid.

Zu 8.4 g Phosphorpentachlorid (0.04 Mol.) in 30 ccm Benzol wurden 3.6 g Iso-stilben<sup>56)</sup> (0.02 Mol.) in 10 ccm Benzol zufließen gelassen. Nach 2 Tagen wurde die klare, gelbe Lösung in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Das Stilben-dichlorid krystallisierte spontan aus; es wurde abgesaugt und aus Toluol umgelöst. Schmale Tafeln vom Schmp. 192° (Mischprobe!), die zur Analyse bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet wurden.

0.1460 g Sbst.: 0.1660 g AgCl. -- C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 28.3. Gef. Cl 28.1.

#### *p*-Chlor-diphenyl-äthylen (XI) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials<sup>57)</sup>: *p*-Chlor-diphenyl-äthylen (XI) wurde aus 26 g *p*-Chlor-benzophenon<sup>58)</sup>, 6 g Magnesium und 14.8 ccm Jodmethyl erhalten; das Grignard-Produkt wurde sauer zersetzt und ohne vorheriges Entsäuern abgedampft, der von Wassertropfen (Dehydratation des Carbinols) durchsetzte Rückstand mit Natriumsulfat getrocknet und über Silberpulver (zur Entfernung von etwas Jod) 2-mal destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 164°. Ausbeute: 17 g.

4.360 mg Sbst.: 12.535 mg CO<sub>2</sub>, 2.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl. Ber. C 78.5, H 5.1. Gef. C 78.4, H 5.2.

2. Darstellung der *p*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XII): 12 g *p*-Chlor-diphenyl-äthylen in 65 ccm Benzol. 27 g Phosphorpentachlorid in 70 ccm Benzol. Der schöne, weiße Krystallbrei

<sup>56)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 468, 115 [1928].

<sup>57)</sup> Nach Versuchen von Hrn. H. Meyer.

<sup>58)</sup> Darstellung nach Montagne, R. 26, 263, Anm. 1 [1907]; vgl. Gomberg u. Cone, B. 89, 3287 [1906].

wurde nach 24 Stdn. in Wasser eingetragen, das unter heftigem Zischen reagierte. Beim Stehen schied sich die *p*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XII) ab, sie wurde abgesaugt und getrocknet. Mehrmalige Krystallisation aus Eisessig lieferte langgestreckte Nadeln vom Schmp. 181°, die sich in konz. Schwefelsäure leuchtend orangerot lösten. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug nur 3 g; wir halten es für möglich, daß das geometrische Isomere der Phosphinsäure gleichzeitig gebildet worden ist, ohne daß wir es hätten isolieren können.

4.943 mg Sbst.: 10.340 mg CO<sub>2</sub>, 1.83 mg H<sub>2</sub>O. — 8.323 mg Sbst.: 3.945 mg AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>ClP. Ber. C 57.0, H 4.1, Cl 11.8. Gef. C 57.0, H 4.1, Cl 11.7.

Titration <sup>59)</sup> :	Indicator	g Säure	verbraucht 0.1-n. KOH ccm	Ber. (einbasisch) ccm	Ber. (zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein...	0.3972	36.1	18.9	37.8
	Methylorange .....	0.4090	17.3	19.5	39.0

3. Salze der *p*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure: Ag-Salz: weiße Blättchen, in verd. HNO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> löslich, in Alkohol unlöslich. — Pb-Salz: weiße Tafeln, in verd. HNO<sub>3</sub> löslich. — Mercurisalz: fällt nach einiger Zeit in weißen Flocken aus. — Cu-Salz: hellblau, flockig. — Ferrisalz: gelb, fällt erst nach einigem Stehen. — Al- und Zn-Salz: weiß, flockig. — Ba- und Ca-Salz: in Wasser leicht löslich<sup>60)</sup>.

Ag-Salz aus 0.15 g Säure und 0.35 g Silbernitrat in alkoholisch-wäßriger Lösung. 0.1578 g Sbst.: 0.0557 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>ClPAg. Ber. Ag 26.8. Gef. Ag 26.6.

Pb-Salz aus 0.3 g Säure und 0.35 g Bleiacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung. 0.3320 g Sbst.: 0.2000 g PbSO<sub>4</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>ClPPb. Ber. Pb 41.5. Gef. Pb 41.2.

4. Oxydation der *p*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XII): 1.5 g Säure in 25 ccm Eisessig wurden mit einer Lösung von 1.5 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser 2 Stdn. gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich Chromi-phosphat ausschied, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand (1.1 g) erstarrte und wurde durch Schmp. (74–76°) und Mischprobe als *p*-Chlor-benzophenon erkannt.

*p, p'*-Dichlor-diphenyl-äthylen (XIII) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials: *p, p'*-Dichlor-benzophenon wurde nach der Vorschrift von Norris<sup>61)</sup> gewonnen, indem 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 153 ccm Chlor-benzol in 600 ccm Schwefelkohlenstoff mit 240 g Aluminiumchlorid durch 3-tägiges Stehenlassen kondensiert wurden. Das im Gang der üblichen Aufarbeitung erhaltene Öl (140 g) wurde mit 600 ccm konz. Schwefelsäure 4 Tage unter häufigem vorsichtigem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde die leuchtend braunrote<sup>62)</sup>

<sup>59)</sup> Da infolge der Schwerlöslichkeit der Säuren stets in alkoholisch-wäßriger Säure gearbeitet werden mußte, sind die Titrations-Endpunkte nicht ganz scharf, jedoch durchaus eindeutig.

<sup>60)</sup> Es ist außerordentlich bemerkenswert, daß *p*-ständiges Chlor die Löslichkeit der Salze stark herabsetzt, *p*-ständiges Methoxyl sie erhöht. Ähnliche Beobachtungen über Löslichkeits-Beeinflussung durch Substituenten sind in sehr instruktiver Weise zusammengestellt bei Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, (Leipzig 1931), S. 88ff., insbesondere 95.

<sup>61)</sup> Amer. chem. Journ. 26, 492 [1901], 80, 392 [1903].

<sup>62)</sup> Farbe des halochromen Keton-Sulfats: Beim Versetzen des rohen Ketchlorids mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt im ersten Moment eine leuchtend rotviolette Farbe auf, die wohl dem halochromen Sulfat des Ketchlorids zukommt.

Flüssigkeit auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus viel Benzin umkrystallisiert. 34 g glimmerähnliche Blättchen, Schmp. 147°. Aus der Mutterlauge kann reichlich 2,4'-Dichlor-benzophenon isoliert werden.

20 g *p, p'*-Dichlor-benzophenon wurden mit 5.4 g Magnesium und 15 ccm Jodmethyl grignardiert. Das nach der sauren Zersetzung erhaltene, mit Wasser durchsetzte Öl erstarrte beim Erkalten. Nach dem Trocknen wurde die Substanz aus Methylalkohol umkrystallisiert, dem etwas Benzol zugesetzt wurde. Zentimeterlange Spieße vom Schmp. 91°. Ausbeute: 13.5 g.

0.1548 g Sbst.: 0.3826 g CO<sub>2</sub>, 0.0577 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 67.5, H 4.0. Gef. C 67.4, H 4.2.

Entsäuert man die ätherische Rohlösung, so tritt beim Abdampfen keine Wasser-Abspaltung ein. So wurde das Di-*p*-chlorphenyl-methyl-carbinol erhalten, das nach dem Umkrystallisieren bei 167—168° schmilzt.

4.370 mg Sbst.: 10.075 mg CO<sub>2</sub>, 1.77 mg H<sub>2</sub>O. — 2.919 mg Sbst.: 0.774 mg Cl.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 62.9, H 4.5, Cl 26.6. Gef. C 62.9, H 4.5, Cl 26.5.

2. Darstellung der *p, p'*-Dichlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XIV): 7.5 g *p, p'*-Dichlor-diphenyl-äthylen in 20 ccm Benzol. 13 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol. Die wie im vorhergehenden Fall isolierte Phosphinsäure (6 g) wurde nacheinander aus Eisessig, Propylalkohol und Toluol umkrystallisiert. Schmp. 158—159°. Trocknung bei 55° (siedendes Aceton).

4.879 mg Sbst.: 9.160 mg CO<sub>2</sub>, 1.52 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1286 g Sbst.: 0.1114 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>P. Ber. C 51.1, H 3.3, Cl 21.6. Gef. C 51.2, H 3.5, Cl 21.4.

Titration:	Indicator	g Säure	Verbraucht	Ber.	Ber.
			0.1-n. KOH ccm	(einbasisch) ccm	(zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein...	0.1610	9.5	4.8	9.7
	Methylorange .....	0.1690	4.6	5.1	10.2

3. Salze der *p, p'*-Dichlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XIV)<sup>60</sup>): Ag-Salz: weiß, flockig, in HNO<sub>3</sub> löslich, unlöslich in Alkohol. — Pb-Salz: gallertig, in verd. HNO<sub>3</sub> schwer löslich. — Mercurisalz: weiß, flockig, in heißem Wasser löslich. — Cu-Salz: hellgrün, flockig. — Stannösäure-Salz: weiß, flockig. — Co- und Mangan-Salz: rosa, flockig. — Ferrisalz: gelb, schleimig. — Al-, Zn-, Ba- und Ca-Salz: weiß, flockig.

Ag-Salz aus 0.15 g Säure und 0.35 g Silbernitrat in wäßrig-alkohol. Lösung.

0.1688 g Sbst.: 0.0560 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>P Ag. Ber. Ag 24.8. Gef. Ag 24.9.

4. Oxydation der *p, p'*-Dichlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XIV): 1 g Säure in 25 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 1 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in viel Wasser eingegossen, der weiße Niederschlag abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nach Schmp. (147°) und Mischprobe lag *p, p'*-Dichlor-benzophenon vor. Ausbeute: 0.75 g. In der grünen Lösung war Phosphorsäure nachweisbar.

*p, p'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen (XV)<sup>61</sup>) und Phosphorpentachlorid.

3 g Äthylen in 40 ccm Benzol. 8 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol. Wieder-gewonnen wurden 2.9 g Äthylen. Schmp. und Mischprobe 142°.

<sup>60</sup>) Darstellung nach Pfeiffer u. Wizinger, A. 461, 144 [1928]: Aus Propylalkohol Schmp. 142°.



*p*-Methoxy-diphenyl-äthylen (XVI) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung der *p*-Methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVII): 19 g *p*-Methoxy-diphenyl-äthylen (Darstellung nach Störmer und Simon<sup>64</sup>) aus *p*-Methoxy-benzophenon (Sdp.<sub>15</sub> 201°) und Methyl-magnesiumjodid; Sdp.<sub>14</sub> 164—170°; Schmp. 75°) in 60 ccm Benzol. 37 g Phosphor-pentachlorid in 50 ccm Benzol. Grünlicher Krystallbrei, der in Wasser eingegossen wurde. Das bei 2-tägigem Stehen ausgefallene Produkt wurde getrocknet und aus Propylalkohol umkrystallisiert. 4 g feine Nadelchen. Schmp. 145°.

5.219 mg Sbst.: 11.920 mg CO<sub>2</sub>, 2.45 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1026 g Sbst.: 0.0455 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 3.487 mg Sbst.: 2.875 mg AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>P. Ber. C 62.1, H 5.2, P 10.7, OCH<sub>3</sub> 10.7.

Gef. „ 62.3, „ 5.3, „ 10.5, „ 10.9.

Beim Stehen der Mutterlauge schieden sich weitere 8 g ab, die bei 140° schmolzen, aber bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Propylalkohol 6 g *p*-Methoxy-diphenyl-äthylen zurückbildeten. Beim Versuch des Umkrystallisierens aus Eisessig zersetzt sich die Phosphinsäure in *p*-Methoxy-diphenyl-äthylen (XVI) und Phosphorsäure.

Titration:	Indicator	g Säure	Verbraucht	Ber.	Ber.
			0.1-n. KOH ccm	(einbasisch) ccm	(zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein...	0.1480	9.5	5.1	10.2
	Methylorange .....	0.1510	4.6	5.2	10.4

2. Salze der *p*-Methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVII)<sup>65</sup>: Ag-Salz: weiße Nadelchen, in verd. HNO<sub>3</sub> und Alkohol löslich. — Pb-Salz: weiß, flockig, in verd. HNO<sub>3</sub> schwer löslich. — Zn- und Al-Salz fallen bei längerem Stehen aus den alkoholisch-wässrigen Lösungen, während Mercuri-, Cu-, Co-, Ferro-, Ba- und Ca-Salz leicht löslich sind.

Ag-Salz aus 0.2 g Säure und 0.5 g Silbernitrat. 0.3159 g Sbst.: 0.1152 g AgCl. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>PAg. Ber. Ag 27.2, Gef. Ag 27.4.

3. Hydrierung der *p*-Methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVII): 0.5 g Phosphinsäure wurden mit 0.5 g Palladium-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator 3 Stdn. in 15 ccm Propylalkohol im Wasserstoff-Strom zum Sieden erhitzt; dann wurde filtriert, im Vakuum das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand mit etwas Methylalkohol bei 0° stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisierte er völlig. Aus Benzin seidenglänzende Nadelbüschel, die bei 102—103° schmolzen: *p*-Methoxy-β, β-diphenyl-äthan-α-phosphinsäure.

4.800 mg Sbst.: 10.785 mg CO<sub>2</sub>, 2.58 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P. Ber. C 61.6, H 5.8. Gef. C 61.3, H 6.0.

*p*-Chlor-*p*'-methoxy-diphenyl-äthylen (XVIIIa) und Phosphor-pentachlorid.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials: Die Darstellung des notwendigen *p*-Chlor-*p*'-methoxy-benzophenons erfolgte in Anlehnung an Peterson<sup>65</sup>: 40 g *p*-Chlor-benzoylchlorid (erhalten aus 40 g *p*-Chlorbenzoesäure und 130 g Thionylchlorid durch 3-stdg. Erhitzen am Wasser-

<sup>64</sup>) B. 37, 4166 [1904].

<sup>65</sup>) Amer. chem. Journ. 46, 339 [1911].

bade, Sdp.<sub>14</sub> 105°) wurden zusammen mit 26.5 ccm Anisol in 270 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 33 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen, wobei sich ein gelber, krystallisierter Körper ausschied. Am nächsten Tage wurde noch 3 Stdn. gekocht, mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 127°. Ausbeute: 45 g.

0.1480 g Sbst.: 0.0860 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 14.2. Gef. Cl 14.4.

24 g Keton wurden mit 7.5 g Magnesium und 30 g Jodmethylgrignardiert. Der Äther hinterließ bei der sauren Aufarbeitung einen schnell krystallisierenden Rückstand (23 g), der aus Methylalkohol umgelöst wurde. Schmp. 77°.

0.1358 g Sbst.: 0.0804 g AgCl. — C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>OCl. Ber. Cl 14.3. Gef. Cl 14.6.

2. Darstellung der *p*-Chlor-*p'*-methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVIIIb): 16 g Äthylen in 50 ccm Benzol. 30 g Phosphor-pentachlorid in 75 ccm Benzol. Der grünbraune Krystallbrei schied beim Eingießen in Wasser und kurzem Stehen die Phosphinsäure ab. Sie wurde mit Wasser verrieben, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Essigester feine, verkümmerte Nadelchen vom Schmp. 132—133°. Die Ausbeute betrug 10 g.

0.1668 g Sbst.: 0.0742 g AgCl. — 0.1982 g Sbst.: 0.0673 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>ClP. Ber. Cl 10.8, P 9.6. Gef. Cl 11.0, P 9.5.

Titration:	Indicator	g Säure	Verbraucht	Ber.	Ber.
			o. r. n. KOH ccm	(einbasisch) ccm	(zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein . . .	0.2856	17.4	8.8	17.6
	Methylorange . . . . .	0.2790	8.5	8.6	17.2

3. Salze der *p*-Chlor-*p'*-methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVIIIb): Ag-Salz: weiße Blättchen, in Salpetersäure und Alkohol löslich. — Pb-Salz: weiß, flockig. — Cu- und Ba-Salz fallen nach einiger Zeit aus, die Salze von Hg (II), Sn (II), Co, Fe, Al, Zn und Ca sind leicht löslich.

Ag-Salz: 0.2 g Säure und 0.5 g Silbernitrat in alkoholisch-wäßriger Lösung. — 0.3002 g Sbst.: 0.0981 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>ClPAg. Ber. Ag 25.0. Gef. Ag 24.6.

4. Oxydation der *p*-Chlor-*p'*-methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVIIIb): 1.5 g Säure in 24 ccm Eisessig wurden mit 1.5 g Chromsäure oxydiert. Die Aufarbeitung erfolgte in der angegebenen Weise und lieferte 1.3 g *p*-Chlor-*p'*-methoxy-benzophenon, das durch Schmp. und Mischprobe identifiziert wurde.

5. Hydrierung der *p*-Chlor-*p'*-methoxy-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XVIIIb): 1 g Phosphinsäure wurde mit 0.5 g Katalysator in 20 ccm siedendem Propylalkohol 3 Stdn. mit Wasserstoff behandelt. Die siedend filtrierte Lösung hinterließ nach dem Abdampfen ein Öl, das zu den Nadelchen der *p*-Chlor-*p'*-methoxy-β, β-diphenyl-äthan-α-phosphinsäure erstarrte, die aus wenig Benzol umkrystallisiert wurden und bei 126—127° schmolzen.

4.281 mg Sbst.: 8.670 mg CO<sub>2</sub>, 1.92 mg H<sub>2</sub>O. — 3.557 mg Sbst.: 2.740 mg AgJ.  
C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>PCl. Ber. C 55.2, H 4.9, OCH<sub>3</sub> 9.5.  
Gef. „ 55.1, „ 5.0, „ 10.2.

*o, o'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen (XIX) und Phosphor-  
pentachlorid.

Di-*o*-anisyl-methyl-carbinol: 7 g Essigester wurden mit 4.8 g Magnesium und 32 g *o*-Brom-anisol (Sdp.<sub>12</sub> 104°) grignardiert. Das in der üblichen Weise erhaltene Rohprodukt schmolz bei 118—120°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 125°.

0.1318 g Stbst.: 0.3592 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.4, H 7.0. Gef. C 74.3, H 6.8.

*o, o'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen (XIX): 10 g Carbinol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stdn. am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Wiederholte Krystallisation aus Methylalkohol lieferte schöne Drusen vom Schmp. 90°.

4.739 mg Stbst.: 13.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.86 mg H<sub>2</sub>O. — 2.928 mg Stbst.: 5.695 mg AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 6.7, OCH<sub>3</sub> 25.8.

Gef. „ 79.8, „ 6.8, „ 25.7.

3 g Äthylen in 10 ccm Benzol. 5 g Phosphorpentachlorid in 15 ccm Benzol. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde das Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Aus Methylalkohol Schmp. 90°. Mischprobe.

*o*-Brom-diphenyl-äthylen (XXI) und Phosphorpentachlorid.

18 g *o*-Brom-benzophenon<sup>66)</sup> wurden mit 4.8 g Magnesium und 29 g Jodmethyl grignardiert. Das in der üblichen Weise erhaltene Rohprodukt wurde in 100 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. am Wasserbade erwärmt. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet, abgedampft und im Vakuum destilliert. Schwach gelbliches Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 155—156°. Ausbeute: 7 g.

0.1182 g Stbst.: 0.0847 g AgBr. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br. Ber. Br 30.9. Gef. Br 30.5.

Brom-Titration: 0.1538 g Stbst. verbrauchen bei 1-tägigem Stehen mit 0.3133 g Brom 0.0960 g davon; ber. ist ein Brom-Verbrauch von 0.0950 g.

Oxydation: 2.5 g Äthylen in 15 ccm warmem Eisessig wurden mit 2 g Chromsäure oxydiert; die Reaktion war außerordentlich heftig. Das wie üblich isolierte Reaktionsprodukt wurde mehrere Stunden mit der berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkohol. Lösung gekocht. Beim Erkalten schieden sich die Nadeln des *o*-Brom-benzophenon-Oxims<sup>67)</sup> vom Schmp. 121° ab.

5.5 g Äthylen in 15 ccm Benzol. 11 g Phosphorpentachlorid in 25 ccm Benzol. Nach 2 Tagen wurden 3.5 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen, was durch den Siedepunkt (Sdp.<sub>10</sub> 167—174°) und die Analyse bewiesen wurde.

0.1651 g Stbst.: 0.1212 g AgBr. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br. Ber. Br 30.9. Gef. Br 31.2.

*o*-Chlor-diphenyl-äthylen (XX) und Phosphorpentachlorid.

8 g *o*-Chlor-benzophenon<sup>68)</sup> wurden mit 1.8 g Magnesium und 5 ccm Jodmethyl grignardiert; es fiel ein unlösliches Produkt aus. Die

<sup>66)</sup> Darstellung nach Cathcart u. V. Meyer, B. 25, 1498 [1892]; Montagne, B. 27, 338 [1908].

<sup>67)</sup> Darstellung nach Cathcart u. V. Meyer, B. 25, 3293 [1892].

<sup>68)</sup> Overton, B. 28, 29 [1893], vergl. Graebe u. Keller, B. 32, 1687 [1899].

saure Aufarbeitung lieferte nach wiederholtem Destillieren über Silberpulver 4.8 g vom Sdp.<sub>18</sub> 162—163°.

5.018 mg Sbst.: 14.430 mg CO<sub>2</sub>, 2.49 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl. Ber. C 78.5, H 5.1. Gef. C 78.4, H 5.6.

4 g Äthylen in 10 ccm Benzol. 10 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol. Das Ausgangsmaterial wurde quantitativ wiedergewonnen. Sdp.<sub>10</sub> 167°.

### *o*-Fluor-diphenyl-äthylen (XXII) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials. *o*-Fluor-benzoesäure-methylester<sup>69</sup>): 85 g Anthranilsäure-methylester wurden in 150 ccm konz. Salzsäure mit 46 g Natriumnitrit diazotiert und 210 ccm Borfluorwasserstoffsäure zugesetzt. Das Diazoniumborfluorid (93 g) bildete farblose Nadeln, die sich bei 102° zersetzen.

0.2146 g Sbst.: 19.80 ccm N (760 mm, 13°).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. Ber. N 11.2. Gef. N 11.0.

Thermische Zersetzung lieferte 30 g *o*-Fluor-benzoesäure-methylester, der unter 14 mm bei 89—90° siedete.

*o*-Fluor-benzoylchlorid: 35 g Ester wurden durch 2-stdg. Kochen mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd und 125 ccm Wasser verseift. Die Säure wurde durch Ansäuern der filtrierten, erkalteten Lösung gewonnen, abgesaugt und getrocknet. Schmp. 123°. Die erhaltenen 31 g wurden mit 150 g Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt: 24 g vom Sdp.<sub>14</sub> 85°.

*o*-Fluor-benzophenon: 24 g *o*-Fluor-benzoylchlorid werden in 120 ccm Benzol gelöst und 21 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Am anderen Tage wird noch 3 Stdn. gekocht — wobei sich schöne, dunkelrote Krystalle ausscheiden — und mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt. Man fügt Äther hinzu und arbeitet in der üblichen Weise auf. *o*-Fluor-benzophenon ist ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>16</sub> 150°. Ausbeute: 24 g.

0.0709 g Sbst.: 0.2014 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OF. Ber. C 78.0, H 4.5. Gef. C 77.5, H 4.7.

*o*-Fluor-benzophenon-Oxim: 4 g des Ketons werden in 10 ccm Alkohol mit 1.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat 3 Stdn. erhitzt. Über Nacht scheidet sich eine geringe Menge unverändertes Hydroxylamin-Chlorhydrat aus. Man dunstet die Mutterlauge ab, die merkwürdigerweise etwas nach Benzoesäure-ester riecht, bringt den schmierigen Rückstand mit Methylalkohol zum Krystallisieren und löst aus Benzin um. Das Oxim (Schmp. 126°) krystallisiert dimorph: in Nadeln oder in derben, glasklaren Oktaedern.

3.914 mg Sbst.: 0.221 ccm N (23°, 757 mm). C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ONF. — Ber. N 6.5. Gef. N 6.5.

*o*-Fluor-benzophenon-Oxim ist sehr wenig haltbar. Im Verlaufe weniger Tage verwandelt es sich in ein gelbes Öl, das beim Versuch der Vakuum-Destillation zuerst NO<sub>2</sub> entbindet und dann unter 100 mm bei 200° siedet. Das noch stickstoffhaltige Produkt wird von uns näher untersucht.

*o*-Fluor-diphenyl-äthylen: 12 g *o*-Fluor-benzophenon werden mit 4 g Magnesium und 24 g Jodmethyl grignardiert; es entsteht ein

<sup>69</sup>) vergl. E. Bergmann, L. Engel u. St. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 118 [1930].

dicker Krystallbrei. Saure Aufarbeitung liefert in einer Menge von 9.5 g (nach 2-maliger Destillation über Silberpulver) das Äthylen. Sdp.<sub>11</sub> 137°.

0.1044 g Sbst.: 0.3235 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F. Ber. C 84.8, H 5.6. Gef. C 84.5, H 5.8.

Brom-Titration: 0.2005 g Sbst. verbrauchten bei eintägigem Stehen mit 0.3133 g Brom 0.1600 g davon; ber. Brom-Verbrauch 0.1620 g.

Bei einem Versuche schieden sich aus dem Destillat einige Krystalle ab, die durch Umlösen aus Petroläther in Form prächtiger Prismen erhalten wurden und bei 45° schmolzen. Es lag in ihnen *o*-Fluor-diphenyl-methyl-carbinol vor. Seine Bildung läßt sich mit Sicherheit vermeiden, wenn man das Rohprodukt in Eisessig mit etwas konz. Schwefelsäure am Wasserbade erwärmt.

4.854 mg Sbst.: 13.840 mg CO<sub>2</sub>, 2.58 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>OF. Ber. C 77.8, H 6.0. Gef. C 77.8, H 5.9.

2. Darstellung der *o*-Fluor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXIII): 10 g Äthylen in 20 ccm Benzol. 20.4 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Benzol. Nach 3 Tagen das Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt, das in Wasser gegossen wurde. Beim Abdampfen der getrockneten Benzol-Schicht hinterblieben 5 g feste Substanz, die aus 30-proz. Essigsäure in Form langgestreckter Prismen krystallisierte. Schmp. 180°.

3.706 mg Sbst.: 8.220 mg CO<sub>2</sub>, 1.47 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>FP. Ber. C 60.5, H 4.3. Gef. C 60.5, H 4.4.

Titration:	Indicator	g Säure	Verbraucht	Ber.	Ber.
			0.1-n. KOH ccm	(einbasisch) ccm	(zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein...	0.1562	11.1	5.6	11.2
	Methylorange .....	0.3020	10.7	10.9	21.8

3. Salze der *o*-Fluor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXIII): Ag-Salz: weiß, flockig, in Alkohol und Ammoniak schwer, in HNO<sub>3</sub> leicht löslich. — Pb-Salz: weiß, krystallin. — Cu-Salz: hellblau, flockig. — Mercurisalz: weiß, flockig. — Co-Salz: rosa, fällt erst nach einiger Zeit. — Ferrisalz: gelb, schleimig. — Zn-Salz: weiß, flockig. — Ba- und Ca-Salz: weiß, flockig, fällt erst nach einiger Zeit.

Ag-Salz: aus 0.2 g Säure und 0.4 g Silbernitrat in alkohol-wäßriger Lösung. — 0.1309 g Sbst.: 0.0491 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>FPAg. Ber. Ag 28.1. Gef. Ag 28.2.

4. Oxydation der *o*-Fluor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXIII): 0.4 g Phosphinsäure in 10 ccm Eisessig wurden mit 0.4 g Chromsäure in der angegebenen Weise oxydiert. Das ölige Oxydationsprodukt wurde 5 Stdn. mit einer alkohol. Lösung von 0.12 g Hydroxylamin-Chlorhydrat gekocht. Nach dem Erkalten fielen 0.15 g *o*-Fluor-benzophenon-Oxim aus, aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 123°.

### *p*-Phenyl-diphenyl-äthylen<sup>70)</sup> (XXIV) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung der *p*-Phenyl-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXVI): 9 g *p*-Phenyl-diphenyl-äthylen (XXIV) in 70 ccm Benzol. 32 g Phosphorpentachlorid in 70 ccm Benzol. In heftiger Reaktion ent-

<sup>70)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 464, 31 [1928].

stand ein gelber Krystallbrei, der nach 1-tägigem Stehen in Wasser gegossen wurde. Nach 2-tägigem Stehen hatte sich die Phosphinsäure abgeschieden. Sie wurde mehrmals aus Eisessig, dann aus Cyclohexanon umkrystallisiert. Säulen mit ovalem Querschnitt, die bei 201° schmolzen und mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Farbreaktion gaben. Ausbeute an reinem Produkt 4 g.

4.809 mg Sbst.: 12.620 mg CO<sub>2</sub>, 2.14 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1128 g Sbst.: 0.0360 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>71)</sup>.  
 C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 71.4, H 5.0, P 9.2.  
 Gef. „ 71.6, „ 5.0, „ 8.9.

2. Oxydation der *p*-Phenyl-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXVI): 1 g Phosphinsäure in 10 ccm Eisessig wurde mit 0.75 g Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt, das in der üblichen Weise isoliert wurde, war krystallisiert. Es wurde durch Schmp. (106°) und Mischprobe als *p*-Phenyl-benzophenon identifiziert.

3. Hydrierung der *p*-Phenyl-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXVI): 1 g Phosphinsäure wurde bei Gegenwart von 0.5 g Katalysator in 20 ccm siedendem Propylalkohol 3 Stdn. mit Wasserstoff behandelt. Aus der siedend filtrierten Lösung krystallisierte beim Erkalten in quantitativer Ausbeute die *p*-Phenyl-β,β-diphenyl-äthan-α-phosphinsäure aus. Sie schmolz nach der Krystallisation aus Propylalkohol bei 236° (unt. Zers.).

4.611 mg Sbst.: 11.940 mg CO<sub>2</sub>, 2.35 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 71.0, H 5.6. Gef. C 70.6, H 5.7.

Darstellung von *p*-Phenyl-*p'*-methyl-diphenyl-äthylen (XXV).

7 g *p*-Phenyl-*p'*-methyl-benzophenon<sup>72)</sup> wurden mit 2 g Magnesium und 5 ccm Jodmethyl grignardiert. Bei der sauren Aufarbeitung hinterblieb ein mit Wasser durchsetztes Öl, das sehr bald krystallisierte und auf Ton abgepreßt wurde. Aus Propylalkohol prächtige, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 102—103°. Ausbeute: 4.5 g.

0.1138 g Sbst.: 0.3876 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 92.9, H 6.7.

Die aus dem Äthylen entstehende Phosphinsäure krystallisierte nicht und wurde daher nicht weiter untersucht.

*o*-Phenyl-diphenyl-äthylen (XXVII) und Phosphorpentachlorid.

5 g *o*-Phenyl-benzophenon<sup>73)</sup> wurden mit 1 g Magnesium und 2.5 ccm Jodmethyl grignardiert. Die saure Aufarbeitung lieferte ein Öl, das über Silberpulver destilliert wurde. Es siedete unter 11 mm Druck bei 200°. Die Ausbeute war quantitativ. Nach längerem Stehen krystallisierte das Produkt, das konz. Schwefelsäure leuchtend rot färbte. Aus wenig Methylalkohol wohlausgebildete Prismen vom Schmp. 55—56°.

0.2772 g, 4.489 mg Sbst.: 0.9534 g, 15.410 mg CO<sub>2</sub>, 0.1546 g, 2.53 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.8, H 6.2. Gef. C 93.8, 93.6, H 6.2, 6.3.

3 g Äthylen in 10 ccm Benzol. 5 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein in Benzol schwerlösliches Produkt, das aber nicht

<sup>71)</sup> Die Substanz leistete dem Aufschluß nach Carius so hartnäckigen Widerstand, daß 72 Stdn. auf 320° erhitzt werden mußte.

<sup>72)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 464, 32 [1928].

<sup>73)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 464, 33 [1928].

einheitlich war und aus dem nichts Definiertes isoliert wurde. Der beim Abdampfen des benzolischen Filtrats erhaltene Rückstand wurde aus Propylalkohol wiederholt umkrystallisiert. Der Schmp. der farblosen Blättchen lag bei 86°. Der Analyse nach lag ein Isomeres des Ausgangsmaterials vor, doch konnte ein geringer Chlorgehalt (0.5%) nicht zum Verschwinden gebracht werden. Die Substanz wird noch näher untersucht.

#### Synthese des 9-Phenyl-9-methyl-fluorens (XXVIII).

5 g 9-Phenyl-fluorenol-(9)-methyläther<sup>74</sup>) wurden 3 Tage mit Natrium geschüttelt. Zu der leuchtend orangeroten, metallorganischen Suspension wurden, ohne sie vorher vom überschüssigen Metall abzutrennen, 10 ccm Jodmethyl gesetzt, die allmähliche Entfärbung bewirkten. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig in Wasser gegossen, die ätherische Schicht getrocknet und eingedampft und der bald strahlig erstarrende Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, biegsame Nadeln vom Schmp. 84—85°.

0.1580 g Sbst.: 0.5420 g CO<sub>2</sub>, 0.0879 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.8, H 6.2. Gef. C 93.6, H 6.2.

#### *m*-Methoxy-diphenyl-äthylen (XXXII) und Phosphorpentachlorid.

22 g *m*-Methoxy-benzophenon<sup>75</sup>) (Sdp.<sub>11</sub> 195—196°, Schmp. 37°) wurden mit 6 g Magnesium und 22 ccm Jodmethyl grignardiert. Die saure Aufarbeitung (nach 2-stdg. Kochen und 12-stdg. Stehen) lieferte direkt das Äthylen, das mehrmals über Silberpulver im Vakuum destilliert wurde. Sdp.<sub>14</sub> 168°. Ausbeute 11 g.

5.051 mg Sbst.: 15.825 mg CO<sub>2</sub>, 3.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 85.7, H 6.7. Gef. C 85.5, H 6.7.

10 g Äthylen in 15 ccm Benzol. 20 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Benzol. Gelber Krystallbrei. Es wurde fast quantitativ das Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Sdp.<sub>13</sub> 168°.

#### *m*-Chlor-diphenyl-äthylen (XXX) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials: *m*-Chlor-benzophenon<sup>76</sup>): 50 g *m*-Chlor-benzoylchlorid (aus 50 g *m*-Chlor-benzoesäure und 250 g Thionylchlorid durch 2-stdg. Kochen dargestellt; Sdp.<sub>40</sub> 143—145°) in 500 ccm Benzol werden mit 40 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter stürmischem Aufsieden setzt Abscheidung eines gelben, wohlkrystallisierten Niederschlags und kurz dauernde Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Man läßt über Nacht stehen, kocht noch 3 Stdn., zersetzt mit Eis und rauchender Salzsäure, treibt das Benzol mit Wasserdampf ab und saugt nach dem Erkalten das feste Keton ab. Aus Propylalkohol Stäbchen vom Schmp. 82°. Ausbeute: 40 g.

*m*-Chlor-diphenyl-äthylen: 21.6 g *m*-Chlor-benzophenon wurden mit 4.9 g Magnesium und 12.3 ccm Jodmethyl grignardiert. Das Reaktionsprodukt war ein farbloses Öl, das bei 14 mm und 152—153° siedete und beim Abkühlen zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte.

0.2458 g Sbst.: 0.1654 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl. Ber. Cl 16.3. Gef. Cl 16.6.

<sup>74</sup>) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 468, 202 [1928].

<sup>75</sup>) Darstellung nach Ullmann u. Goldberg, B. 35, 2813 [1902].

<sup>76</sup>) vergl. Hantzsch, B. 24, 57 [1891].

Brom-Titration: 0.2006 g Sbst. verbrauchten bei 1-tägigem Stehen mit 0.3133 g Brom 0.1464 g davon; ber. Brom-Verbrauch: 0.1500 g.

2. Darstellung der *m*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXXI): 10.6 g Äthylen in 20 ccm Benzol. 20.4 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Benzol. Farbloser Krystallbrei, der nach 2 Tagen zersetzt wurde. Nach Zusatz von etwas Äther wurde die organische Schicht abgetrennt, getrocknet und abgedampft. Das hinterbliebene zähe Öl erstarrte beim Stehen in der Kälte zu einer weißen Krystallmasse. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester lieferte zu Büscheln vereinigte Nadeln (4.5 g), die bei 168° schmolzen.

4.732 mg Sbst.: 9.930 mg CO<sub>2</sub>, 1.73 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0666 g Sbst.: 0.0330 g AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>ClP. Ber. C 57.1, H 4.1, Cl 12.0.  
Gef. „ 57.2, „ 4.1, „ 12.3.

Titration:	Indicator	g Säure	Verbraucht	Ber.	Ber.
			0.1-n. KOH ccm	(einbasisch) ccm	(zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein . . .	0.1920	12.3	6.5	13.0
	Methylorange . . . . .	0.2920	9.1	9.9	19.8

3. Salze der *m*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXXI): Ag-Salz: weiß, flockig, in verd. Salpetersäure, in Ammoniak, Alkohol und heißem Wasser löslich. — Pb-Salz: weiß, käsigt. — Cu-Salz: hellblau, flockig. — Sn-, Al- und Zn-Salz: weiß, flockig. — Co-Salz: rosa, flockig. — Mercuri-, Ba- und Ca-Salz: fallen erst nach längerem Stehen aus konz. Lösungen.

Ag-Salz: aus 0.15 g Säure und 0.35 g Silbernitrat in wäßrigerem Alkohol. 0.1550 g Sbst.: 0.0549 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>CIPAg. Ber. Ag 26.9. Gef. Ag 26.7.

4. Oxydation der *m*-Chlor-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (XXXI): 1 g Säure in 20 ccm Eisessig wurde mit 1 g Chromsäure in der schon beschriebenen Weise oxydiert. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein weißlicher Niederschlag ab, der abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde, wobei Chromphosphat unlöslich zurückblieb. Aus dem Propylalkohol krystallisierten 0.7 g *m*-Chlor-benzophenon. Schmp. und Mischprobe 82°.

#### *p*-Di-[ $\alpha$ -phenyl-vinyl]-benzol (XXXIII) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials. *p*-Dibenzoyl-benzol<sup>77)</sup>: 25 g Terephthalsäure-chlorid werden in 250 ccm Benzol portionsweise mit 33 g Aluminiumchlorid versetzt. Dann wird noch 4 Stdn. gekocht und am anderen Tage die pulverige Masse mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt. Das Keton scheidet sich spontan aus. Es wird abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. 12 g vom Schmp. 159–160°. *p*-Di-[ $\alpha$ -phenyl-vinyl]-benzol: 12 g *p*-Dibenzoyl-benzol wurden mit 4 g Magnesium und 30 g Jodmethyl grignardiert; das Umsetzungsprodukt erstarrte zu einer festen Masse. Saure Aufarbeitung lieferte einen festen, bräunlichen Körper, der aus Benzin umkrystallisiert wurde. Weiße Nadeln vom Schmp. 138–139°. Ausbeute: 7 g.

4.055 mg Sbst.: 15.540 mg CO<sub>2</sub>, 2.64 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.6, H 6.4. Gef. C 93.2, H 6.5.

<sup>77)</sup> vergl. Noelting u. Kohn, B. 19, 147 [1886].



2. Darstellung der Bis-phosphinsäure (XXXIV): 5.6 g Äthylen in 30 ccm Benzol. 16 g Phosphorpentachlorid in 30 ccm Benzol. Nach 2-tägigem Stehen und dem Zersetzen mit Wasser wurde das Benzol getrocknet und abgedampft. Der hinterbleibende weiße, feste Rückstand wurde in Methylalkohol aufgelöst, aus dem sich die Phosphinsäure bald in körnigen, nun in Methylalkohol nicht mehr löslichen Krystallen abschied, die bei  $210^{\circ}$  schmolzen.

4.347 mg Sbst.: 9.605 mg  $\text{CO}_2$ , 1.85 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1139 g Sbst.: 0.0560 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}_2$ . Ber. C 60.0, H 4.5, P 14.0. Gef. C 60.3, H 4.8, P 13.7.

1-Phenyl-butadien (XXXV) und Phosphorpentachlorid.

1. Darstellung der 1-Phenyl-butadien-4-phosphinsäure (XXXVI): 8 g Phenyl-butadien<sup>78)</sup> (Sdp.<sub>15</sub>  $93-96^{\circ}$ ) in 20 ccm Benzol. 50 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol. Nach dem Zersetzen des wohlkrystallisierten gelben Krystallbreis mit Wasser schieden sich im Laufe von 24 Stdn. 7 g Phosphinsäure ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus Propylalkohol bei  $192^{\circ}$  unter Braunfärbung schmolz.

4.861 mg Sbst.: 10.160 mg  $\text{CO}_2$ , 2.32 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0931 g Sbst.: 0.0484 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Ber. C 57.1, H 5.2, P 14.8. Gef. C 57.0, H 5.3, P 14.5.

Titration:	Indicator	g Säure	Verbraucht 0.1-n. KOH ccm	Ber. (einbasisch) ccm	Ber. (zweibasisch) ccm
	Phenol-phthalein ...	0.3972	36.1	18.9	37.8
	Methylorange .....	0.4090	17.3	19.5	39.0

2. Salze der 1-Phenyl-butadien-4-phosphinsäure (XXXVI): Ag- und Pb-Salz: weiße Nadelchen bzw. Flocken, in verd. Salpetersäure löslich. — Ferrisalz: fällt nach einigem Stehen in gelben Flocken. — Stannosalz: weiß, flockig. — Mercuri-, Cu-, Al-, Zn, Ba- und Ca-Salz: wasser-löslich.

Ag-Salz aus 0.2 g Säure und 0.4 g Silbernitrat in wäßrigem Alkohol. 0.1980 g Sbst.: 0.0892 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{P}Ag$ . Ber. Ag 34.1. Gef. Ag 33.9.

3. Hydrierung der 1-Phenyl-butadien-4-phosphinsäure (XXXVI): 2 g Säure wurden bei Gegenwart von 1 g Katalysator in 25 ccm siedendem Propylalkohol 2 Stdn. mit Wasserstoff behandelt. Die siedend filtrierte Lösung wurde bei  $50^{\circ}$  im Vakuum eingedampft und der zurückbleibende krystallisierte Rückstand aus Benzin-Benzol (2 : 1) umkrystallisiert, was mit ziemlichen Verlusten verbunden war. 0.9 g weiße Blättchen. Schmp.  $95^{\circ}$ .

4.827 mg Sbst.: 9.935 mg  $\text{CO}_2$ , 3.03 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1238 g Sbst.: 0.0635 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{P}$ . Ber. C 56.1, H 7.0, P 14.5. Gef. C 56.1, H 7.0, P 14.3.

4. Spaltungsversuche an der 1-Phenyl-butan-4-phosphinsäure: a) Die Lösungen von 0.22 g Säure und 0.5 g Brucin in Alkohol wurden siedend vereinigt. Beim Eindunsten hinterblieb ein völlig einheitliches Salz, das aus Wasser umkrystallisiert wurde. Blumenartige Aggregate verästelter Nadeln, die bei  $95^{\circ}$  schmolzen. Ausbeute: 70 mg.

3.047 mg Sbst.: 0.131 ccm N ( $21^{\circ}$ , 763 mm). —  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{O}_7\text{N}_2\text{P}$ . Ber. N 4.6. Gef. N 5.0.

<sup>78)</sup> Darstellung nach Klages, B. 37, 2309 [1904]; vergl. J. Muskat, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 252 [1930].

10 ccm Chloroform, die 0.0372 g Brucinsalz enthielten, drehten im 1-dm-Rohr um  $\alpha = -0.26^\circ$ .  $[\alpha] = -69.89^\circ$ .

b) Die Lösungen von 0.22 g Säure und 0.33 g Chinin in Alkohol wurden siedend vereinigt. Beim Eindunsten hinterblieben absolut einheitliche Kristalle, die aus Wasser in Form zu Büscheln vereinigter Nadeln herauskamen und bei 99–100° schmolzen. Ausbeute: 50 mg.

3.363 mg Sbst.: 0.139 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{30}H_{39}O_5N_2P$ . Ber. N 5.2. Gef. N 4.8.

10 ccm Chloroform, die 0.0490 g Chininsalz enthielten, drehten im 1-dm-Rohr um  $\alpha = -0.49^\circ$ .  $[\alpha] = -100^\circ$ .

Eine Spaltung hat demnach nicht stattgefunden.

Versuche zum Konstitutionsbeweis für die Indenyl-2-phosphinsäure (II).

1. 3.5 g 1-Benzyliden-indenyl-2-phosphinsäure (III) wurden mit 9 g Zinkstaub und 36 ccm 5-proz. Natronlauge 2 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wurde auf 0° abgekühlt und angesäuert und der Niederschlag (Schmp. 180°) nach dem Trocknen aus Anisol, dann aus Eisessig umkristallisiert. Breite Nadeln, die bei 184° schmolzen und nach Schmp. und Mischprobe Indenyl-2-phosphinsäure waren. Sie zeigten auch die charakteristische allmähliche Rotfärbung der Schmelze. In Anisol blieb eine geringe Menge eines kreibigen Pulvers ungelöst, das in keinem Lösungsmittel löslich war, mit Alkohol angefeuchtetes Lackmuspapier langsam rötete und Phosphor enthielt. Da es bei 320° noch nicht geschmolzen war, darf man vielleicht vermuten, daß ein „dimolekulares“ Reduktionsprodukt der 1-Benzyliden-indenyl-2-phosphinsäure (III) vorliegt.

2. 10 g 1-Piperonyliden-indenyl-2-phosphinsäure wurden mit 25 g Zinkstaub fein zusammengerieben und mit 100 ccm 5-proz. Natronlauge 6 Stdn. gekocht. Die filtrierte und erkaltete Lösung schied beim Ansäuern einen Niederschlag ab, der nochmals aus Lauge umgefällt und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Weiße Blätter, die bei 184° schmolzen, und nach Mischprobe und Analyse Indenyl-2-phosphinsäure (II) waren.

4.900 mg Sbst.: 9.845 mg CO<sub>2</sub>, 2.11 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0806 g Sbst.: 0.0460 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 55.1, H 4.6, P 15.8. Gef. C 54.8, H 4.8, P 15.9.

Mit Piperonal und Natriumäthylat ließ sich das Produkt wieder zur 1-Piperonyliden-indenyl-2-phosphinsäure kondensieren, wie durch Schmp., Mischprobe und Analyse erkannt wurde.

#### Inden und Phosphorpentabromid.

13 g Inden in 20 ccm Benzol. 50 g gepulvertes Phosphorpentabromid in 100 ccm Benzol. Nach 24 Stdn. wurde in Wasser gegossen, die benzolische Schicht entsäuert (aus der alkalischen Flüssigkeit konnte keine schwerlösliche Säure erhalten werden), getrocknet und abgedampft und der Rückstand mehrmals im Vakuum destilliert. 15 g vom Sdp.<sub>12</sub> 140°. Der Analyse nach lag 1.2-Dibrom-hydrinden<sup>79)</sup> vor.

0.1468 g Sbst.: 0.1986 g AgBr. —

$C_9H_6Br_2$ . Ber. Br 57.9. Gef. Br 57.6.

Durch Gewährung eines Arbeitskredites für den einen von uns (Bergmann) und durch die Bewilligung eines Stipendiums an den anderen (Bondi) hat die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft die Ausführung der vorstehenden Arbeit ermöglicht, wofür wir unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

<sup>79)</sup> vergl. Kraemer u. Spilker, B. 23, 3279 [1890], Spilker u. Dombrowsky, B. 42, 513 [1909].