

flasche 12 Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Germaniumtetrajodid als braune Krystallmasse abgeschieden. Das zwischen Filtrierpapier abgepreßte Jodid wurde nach den Angaben von L. M. Dennis und F. E. Hance⁵⁾ sublimiert. Das in einem Bombenrohr befindliche Präparat wurde in einem Ölbad auf 148–150°, also wenig über seinen Schmelzpunkt, erhitzt; durch die Schmelze wurde ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd geleitet. Zunächst sublimierte das mechanisch eingeschlossene Jod weg, dann setzte sich das Germaniumtetrajodid in goldgelben Kryställchen vom Schmp. 145–146° ab.

53. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids, III. Mitteil.¹⁾: Einwirkung auf Acetylen-Derivate.

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

I. In zwei früheren Arbeiten¹⁾ haben wir die eigenartige Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit gewissen substituierten Äthylenen studiert, die nach der anschließenden Hydrolyse der Reaktionsprodukte zu ungesättigten Phosphinsäuren führt, z. B. ausgehend vom Styrol zur Styryl-phosphinsäure (I). Wir haben bisher die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Additionsfähigkeit für Phosphorpentachlorid studiert und die Natur der erhaltenen Phosphinsäuren nach den üblichen Methoden sicher gestellt. Nicht mit aller Sicherheit bewiesen waren die Zwischenphasen unserer Reaktion, die wir im ganzen folgendermaßen formuliert haben:



Die hier eintretende spontane HCl-Abspaltung steht in Analogie zu der bekannten Tatsache, daß α -Phenäthylchlorid²⁾ und 1,1-Diphenyl-1-chloräthan³⁾ sehr geneigt sind, in die entsprechenden Äthylene unter HCl-Verlust überzugehen, und die Anwesenheit der sauren PO_3H_2 -Gruppe wird die Neigung zur Chlorwasserstoff-Abspaltung noch verstärken. Es wäre in diesem Zusammenhang zu erinnern an die von Erlenmeyer⁴⁾ festgestellte Tatsache, daß β -Chlor-hydrozimtsäure von Soda bereits in der Kälte in Chlorwasserstoff, Styrol und Kohlensäure zersetzt wird⁵⁾.

Diese wohl an sich schon plausible Auffassung gestattet eine experimentelle Prüfung. Wenn das primäre Phosphorpentachlorid-Additionsprodukt Chlor nicht in einer „labilen“ Form enthält, so muß die Aufarbeitung mit

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2854 [1922].

¹⁾ I. Mitteil.: B. **63**, 1158 [1930]; II. Mitteil.: B. **64**, 1455 [1931].

²⁾ α -Phenäthylchlorid und besonders das entsprechende Bromid sieden bei gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung: Schramm, Monatsh. Chem. **8**, 102 [1887]; Thorpe, Jahresber. Fortschr. Chem. **1869**, 411.

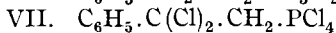
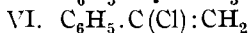
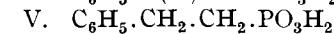
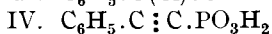
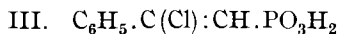
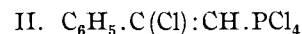
³⁾ Klages, B. **35**, 2647 [1902].

⁴⁾ B. **12**, 1607 [1879]; vergl. Glaser, A. **147**, 95 [1868].

⁵⁾ vergl. auch das Verhalten der β -Methyl- α, β -dibrom-hydrozimtsäure: Schroeter, B. **40**, 1594 [1907].

Wasser⁶⁾ zu einer chlor-haltigen Phosphinsäure führen. „Nicht labil“ ist das Chlor z. B. dann, wenn es, statt an einem Äthan-, an einem Äthylen-Kohlenstoffatom steht, wenn also das Zwischenprodukt etwa die Formel II besitzt, die bei der Hydrolyse das Auftreten der 1-Phenyl-1-chlor-äthylen-2-phosphinsäure (III) bedingt.

Es bestand die Möglichkeit, daß Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyl-acetylen zu Verbindung II (und III) führt. Das ist in der Tat der Fall. Umsetzung des genannten Kohlenwasserstoffs mit Phosphorpentachlorid und anschließende Hydrolyse lieferte eine Säure, deren Analyse ebenso wie die ihrer Salze und ihres Esters vorzüglich auf Formel III paßte. Daß die fragliche Verbindung tatsächlich die verlangte Struktur besitzt, ergibt sich aus folgenden beiden Reaktionsgängen: 1) Sie gibt beim Behandeln mit heißer alkohol. Lauge 1 Mol. Chlorwasserstoff ab und liefert dabei eine neue Säure, die auf Grund der Analysen und vor allem der Tatsache als Phenyl-acetylen-phosphinsäure (IV) aufzufassen ist, daß sie durch katalytische Hydrierung in die Äthyl-benzol- β -phosphinsäure (V) übergeht, die schon früher aus Styryl-phosphinsäure (I) durch katalytische Hydrierung gewonnen worden war.



Verbindung IV entsteht nicht etwa primär und geht erst unter der Einwirkung der bei der Hydrolyse entstandenen Salzsäure in III über. Denn III entsteht auch, wenn man das Reaktionsprodukt allmählich in überschüssige, eisgekühlte Natronlauge einträgt und so im alkalischen Medium zersetzt.

2) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Chlor-styrol (VI) und anschließende Hydrolyse liefert gleichfalls Verbindung III, was nach unserem Schema unter Annahme der Zwischenstufe VII leicht verständlich ist, in der naturgemäß das an einem Äthan-Kohlenstoffatom gebundene Chlor labil ist.

In einer Nebenreaktion wird das α -Chlor-styrol unter den Versuchs-Bedingungen gespalten, und zwar entsteht Benzoesäure. Analoges haben wir früher beim α -Benzylstilben beobachtet, dessen Umsetzung mit Phosphorpentachlorid stets zum Auftreten von Benzoylchlorid Veranlassung gab⁷⁾.

II. Im Anschluß an unsere Arbeiten über die konstitutive Bedingtheit der Phosphorpentachlorid-Reaktion bei Äthylenen⁸⁾ schien es uns wünschenswert, auch substituierte Phenyl-acetylene auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid zu prüfen. Wir haben festgestellt, daß hier ein *ortho*-Effekt nicht merkbar ist, und daß ferner der besondere hemmende Einfluß des Methoxyls nicht so sehr in Erscheinung tritt: aus *o*-Chlorphenyl-, *o*-Methoxyphenyl- und *p*-Methoxyphenyl-acetylen erhielten wir nämlich in

⁶⁾ die für die Arbeit unbedingt notwendig ist, da die Additionsprodukte zwar wohlkristallisierte, aber sehr zersetzliche und wenig handsame Körper darstellen.

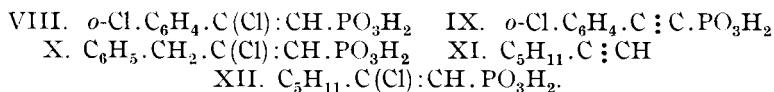
⁷⁾ Wir benutzen die Gelegenheit, um einen Irrtum zu berichtigen. Die bei 175° schmelzende Substanz, die aus α -Benzylstilben und Phosphorpentachlorid erhalten wurde¹⁾, ist nicht 2,3-Diphenyl-inden, sondern 1,2-Diphenyl-inden; vergl. Orchoff, C. 1923, I 1619; Ruggli, A. 414, 125 [1917]. Diese Umwandlung ist im Sinne der Ausführungen von O. Blum-Bergmann, B. 65, 109 [1932], zu deuten.

⁸⁾ vergl. auch die auf S. 286 folgende Abhandlung.

normaler Reaktion die entsprechenden Phosphinsäuren $\text{Ar.C(Cl):CH.PO}_3\text{H}_2$, z. B. VIII. Immerhin zeichnen sich auch hier die methoxylierten Verbindungen durch besonders große Zersetzlichkeit aus. Sie lassen sich nicht längere Zeit unverändert aufbewahren, und während die Einwirkung von Alkali auf die 1-[Chlor-phenyl]-1-chlor-äthylen-2-phosphinsäure (VIII) normal die *o*-Chlorphenyl-acetylen-phosphinsäure (IX) liefert, entsteht aus der *p*-Methoxy-Verbindung ausschließlich *p*-Methoxyphenyl-acetylen. Analoges hatten wir früher¹⁾ bei anderen *p*-methoxylierten ungesättigten Phosphinsäuren festgestellt. Mit Phosphorpentachlorid nicht zur Reaktion zu bringen, war das *p*-Nitrophenyl-acetylen.

Für die präparative Darstellung der substituierten Phenyl-acetylene ausschließlich brauchbar erwies sich die Wasserdampf-Destillation der Kupfersalze⁹⁾ der entsprechenden Phenyl-propionsäuren, die ihrerseits nach dem Schema: $\text{Ar.CHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{Ar.CH:CH.COOH} \rightarrow \text{Ar.CH:CH.COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ar.CH(Br).CH(Br).COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ar.C:C.COOH}$ leicht zu gewinnen sind.

Bezüglich der Bedeutung des Substitutionsgrades für die Additionsfähigkeit haben wir in der Acetylen-Reihe folgendes festgestellt: Ebenso wenig wie Stilben, addiert Tolan Phosphorpentachlorid^{9a)}, ebenso wenig wie 1,4-Diphenyl-butadien Diphenyl-diacetylen, ebenso wenig wie 1,1-Diphenyl-2-äthyl-äthylen oder β -Benzyl-styrol das Phenyl-äthyl-acetylen. Auf den ersten Blick überraschend war die Feststellung, daß Phenyl-methyl-acetylen mit Phosphorpentachlorid glatt reagierte und nach der Hydrolyse eine chlor-haltige Phosphinsäure gab. Wir nehmen — besonders wegen der eben erwähnten Reaktions-Trägheit des Phenyl-äthyl-acetylen — an, daß die Phenyl-methyl-Verbindung unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das isomere Benzyl-acetylen übergeht, das in normaler Reaktion die Säure X liefert¹⁰⁾. Die Leichtigkeit der sich hier vollziehenden Isomerisierung ist ein Gegenstück zu der Leichtigkeit, mit der die inverse Reaktion unter der Einwirkung von Alkali stattfindet¹¹⁾.



Die Additionsfähigkeit des Benzyl-acetylen hat kein Analogon in der Äthylen-Reihe, da sich Benzyl-äthylen (Allyl-benzol) gegen Phosphorpentachlorid passiv verhält¹⁾ — wohl aber haben wir in der Acetylen-Reihe ein weiteres Beispiel für die gesteigerte Affinität gegenüber dem Chlorid schon bei schwach unsymmetrischem Bau aufgefunden: α -Heptin (XI)

⁹⁾ vergl. Straus, A. **342**, 195 [1905].

^{9a)} Ein Unterschied zwischen Stilben und Tolan besteht darin, das erstere mit Phosphorpentachlorid Stilben-dichlorid bildet¹⁾, letzteres ganz unangegriffen bleibt.

¹⁰⁾ Merkwürdig ist, daß X im Gegensatz zu den anderen, oben behandelten Analogon, die allerdings Arylreste statt des Benzyls enthielten, von alkohol. Lauge nicht in Benzyl-acetylen-phosphinsäure übergeführt wurde. Es erscheint damit nicht ganz ausgeschlossen, daß Phenyl-methyl-acetylen doch als solches Phosphorpentachlorid addiert, und daß die gebildete Phosphinsäure die Struktur $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C(Cl):C(CH}_3\text{).PO}_3\text{H}_2$ hat, die eine Chlorwasserstoff-Abspaltung nicht erwarten läßt.

¹¹⁾ Bourguet, Ann. Chim. [10] **3**, 191, u. zw. 231 [1926]; vergl. Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 1211 [1928].

geht in 1-*n*-Amyl-1-chlor-äthylen-2-phosphinsäure (XII) über, die als Bleisalz und Äthylester identifiziert werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-acetylen und Phosphorpentachlorid.

20.4 g Phenyl-acetylen¹²⁾ wurden zu einer Suspension von 83 g PCl_5 in 150 ccm Benzol zufließen gelassen. Nach kurzer Zeit trat unter Erwärmung Reaktion ein; sie wurde durch 2-tägiges Stehenlassen zu Ende geführt. Dann wurde die feste Masse in Eiswasser eingetragen, nach Zusatz von Äther die organische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das zunächst flüssige Produkt wurde durch Anreiben mit Äther zur Krystallisation gebracht, auf Ton abgepreßt (Rohausbeute 15 g; Schmp. 158–160°) und aus verd. Salzsäure (1:1) umkrystallisiert. Nadelbüschel vom Schmp. 162°, die in organischen Solvenzien ziemlich leicht löslich sind¹³⁾.

0.1151 g Sbst.: 0.1852 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1569 g Sbst.: 0.1036 g AgCl . — 0.1365 g Sbst.: 0.0691 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{ClP}$ (III). Ber. C 43.9, H 3.7, Cl 16.2, P 14.2.
Gef. „ 43.8, „ 3.9, „ 16.3, „ 14.1.

Titration ¹⁴⁾ .	Indicator	Ein- verbraucht ber. ein- ber. zwei-		
		waage	ccm $n/10$ -KOH	basisch basisch
	Phenol-phthalein . . .	0.4514 g	40.5	20.65 41.3
	Methyl-orange	0.4214 g	19.0	19.3 38.6

Silbersalz: Zur schwach ammoniakalischen warmen Lösung von 3 g Säure (III) in 100 ccm Wasser wurden 8 g Silbernitrat in wenig Wasser zugesetzt. Das Silbersalz bildet weiße Blätter, die in verd. Salpetersäure und starkem Ammoniak leicht löslich sind. Aus der salpetersauren Lösung läßt sich das Silber mit Salzsäure wieder ausfällen, was in bemerkenswertem Gegensatz zum Verhalten der Silbersalze vom Typus $(\text{R})_2\text{C}:\text{CH}.\text{PO}_3\text{HAg}^{\dagger}$ steht.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{ClPAg}_2$. Ber. Ag 49.9. Gef. Ag 49.8.

Dimethylester: 4 g Silbersalz wurden mit 10 g Jodmethyl im Bombenrohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Ester wurde durch Ausziehen mit Äther abgetrennt und durch Vakuum-Destillation gereinigt. Sdp.₁₁ 202–203°, farbloses Öl. Ausbeute: 1.8 g. Den Ester in Gegenwart von MgCO_3 katalytisch zu reduzieren, gelang nicht.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{ClP}$. Ber. C 48.7, H 4.9. Gef. C 48.4, H 5.1.

Phenyl-acetylen-phosphinsäure (IV).

5 g der Säure III wurden mit 80 ccm 5-proz. Kalilauge 6 Stdn. in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, um etwas entstandenes Phenyl-acetylen (Geruch!) zu entfernen, schwefelsauer gemacht und wiederum mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels krystallisierten schnell Blättchen, die auf Ton abgepreßt wurden und scharf bei 142° schmolzen. Ein geeignetes Krystallisationsmittel fanden wir nicht.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{P}$. Ber. C 52.7, H 3.8. Gef. C 52.0, H 4.1.

¹²⁾ Darstellung nach Nef, A. 308, 268 [1899].

¹³⁾ Gelegentlich wurde eine analysen-reine Säure vom Schmp. 152° erhalten, die das *cis-trans*-Isomere des oben beschriebenen Produktes sein dürfte.

¹⁴⁾ Zur Ausführung siehe unsere früheren Mitteilungen. Alle diese Phosphinsäuren titrieren sich mit Methyl-orange 1-, mit Phenol-phthalein 2-basisch. Auf die Wiedergabe der entsprechenden Zahlen bei den analogen Säuren wird verzichtet, ebenso auf die Beschreibung der Salze.

Hydrierung: 2 g der Säure IV wurden in 30 ccm siedendem Propylalkohol + 1 g Katalysator hydriert. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, die hinterbleibende Krystallmasse aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Ligroin umkrystallisiert. Weiße Tafeln (1.3 g), die nach Schmp. und Mischprobe Äthyl-benzol- β -phosphinsäure (V) waren.

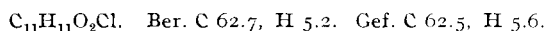
α -Chlor-styrol (VI) und Phosphorpentachlorid.

Das feste Reaktionsgemisch aus 10 g α -Chlor-styrol¹⁵⁾ in 10 ccm Benzol und 30 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Benzol wurde nach 3 Tagen in Wasser eingegossen. Die, wie oben beschrieben, durchgeführte Aufarbeitung lieferte 1,2 g 1-Phenyl-1-chlor-äthylen-2-phosphinsäure (III), die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure durch Schmp. und Mischprobe identifiziert wurde. Das Filtrat der rohen Säure III erstarrte sehr bald krystallin. Aus 50-proz. Essigsäure: Blättchen vom Schmp. 121⁰, die durch Mischprobe und Analyse als Benzoesäure erwiesen wurden. Die Ausbeute betrug 3 g.

o-Chlorphenyl-acetylen und Phosphorpentachlorid.

o-Chlor-zimtsäure: 60 g Malonsäure, 70 g *o*-Chlor-benzaldehyd¹⁶⁾ und 150 ccm Pyridin werden mit 1 ccm Piperidin 3 Stdn. am Wasserbade und dann noch 10 Min. auf 130⁰ erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man in verd. Schwefelsäure ein, saugt ab und krystallisiert aus Propylalkohol um. Nadeln vom Schmp. 208⁰¹⁷⁾. Ausbeute: 65 g.

Äthylester: 60 g *o*-Chlor-zimtsäure, 600 ccm siedender Alkohol, Chlorwasserstoffgas, 5 Stdn. Sdp.₁₂ 162⁰. Ausbeute: 60 g.



o-Chlor-zimtsäure-äthylester-dibromid und *o*-Chlorphenyl-propionsäure: 48 g Ester wurden in Äther mit 45 g Brom tropfenweise versetzt. Das bei 12stdg. Stehen abgeschiedene krystalline Produkt wurde mit dem durch Abdampfen des Äthers gewonnenen zusammen aufgearbeitet (90 g). Es rauchte sehr stark an der Luft und wurde daher direkt nach den Angaben von Schlenk und Bergmann¹⁸⁾ in (37 g) *o*-Chlorphenyl-propionsäure übergeführt, die aus (400 ccm) 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert wurde. 28 g vom Schmp. 131–132⁰. Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert: zu Büscheln vereinigte Nadeln.



o-Chlorphenyl-acetylen: 20 g *o*-Chlorphenyl-propionsäure werden in Wasser suspendiert, mit 14 g Natriumbicarbonat in Lösung gebracht und mit 20 g Kupferchlorid versetzt. In den entstandenen Brei aus dem gewünschten Kupfersalz und Kupfercarbonat wird Wasserdampf eingeleitet, wobei unter lebhafter CO₂-Entwicklung *o*-Chlorphenyl-acetylen übergeht.

¹⁵⁾ Darstellung nach K. v. Auwers, B. **45**, 2799 [1912].

¹⁶⁾ Eine größere Menge *o*-Chlor-benzaldehyd stellte uns in liebenswürdiger Weise die I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Ludwigshafen) zur Verfügung.

¹⁷⁾ Gabriel u. Herzberg, B. **16**, 2036 [1883], geben den Schmp. 200⁰ an. Vergl. Stuart, Journ. chem. Soc. London **53**, 144 [1888]. ¹⁸⁾ A. **463**, 83 [1928].

Ausäthern und Vakuum-Destillation liefert 10 g reine Verbindung: farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Sdp.₁₈ 71°.

0.0816 g Sbst.: 0.2099 g CO₂, 0.0278 g H₂O.

C₈H₅Cl. Ber. C 70.3, H 3.7. Gef. C 70.2, H 3.8.

9 g des Acetylens wurden mit 28 g Phosphorpentachlorid in 60 ccm Benzol 24 Stdn. stehen gelassen und das alsbald zu einem festen Krystallbrei erstarrte Gemisch in Eiswasser gegossen. Beim Stehen krystallisierte die 1-[*o*-Chlor-phenyl]-1-chlor-äthylen-2-phosphinsäure (VIII) spontan aus. Aus verd. Salzsäure (2 Tle. konz. Säure, 3 Tle. Wasser) Blätter vom Schmp. 187°. Ausbeute 9 g.

C₈H₇O₃Cl₂P. Ber. C 38.0, H 2.8, P 12.3. Gef. C 38.1, H 2.9, P 12.1.

Silbersalz: Aus 0.4 g Silbernitrat und 0.25 g Säure in alkohol-wäßrig. Lösung. Blättriger Niederschlag.

C₈H₅O₃Cl₂PAg₂¹⁹⁾. Ber. Ag 46.2. Gef. Ag 45.9.

o-Chlorphenyl-acetylen-phosphinsäure (IX).

5 g der Säure VIII wurden mit 100 ccm 5-proz Kalilauge 6 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde salzsauer gemacht und der Niederschlag (3 g) aus einem Gemisch von 8 Tln. Benzol und 2 Tln. Eisessig 2-mal umkrystallisiert: Zu Sternen vereinigte, glitzernde Stäbchen, Schmp. 134°.

C₈H₆O₃ClP. Ber. C 44.3, H 2.8, P 14.3. Gef. C 44.3, H 2.8, P 14.3.

o-Methoxyphenyl-acetylen und Phosphorpentachlorid.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials erfolgte in der beim *o*-Chlorphenyl-acetylen angegebenen Weise. 60 g *o*-Methoxy-zimtsäure²⁰⁾ lieferten 52 g Äthylester (Sdp.₁₈ 172°; erstarrt in der Kälte zu derben Tafeln²¹⁾) und diese 90 g Dibromid. Die *o*-Methoxyphenyl-propionsäure²²⁾ schied sich als braunes Öl ab, das beim Stehen zu einem Krystallkuchen erstarrte (33 g). Aus Benzol, besser aus verd. Essigsäure, prismatische Tafeln vom Schmp. 128°. Ausbeute 22 g.

C₁₀H₈O₃. Ber. C 68.2, H 4.5. Gef. C 67.7, H 4.5.

o-Methoxyphenyl-acetylen: 20 g Säure wurden mit 14 g Natriumbicarbonat in 300 ccm Wasser aufgelöst und 20 g Kupferchlorid zugesetzt. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Acetylen-Derivat wurde in einer Ausbeute von 10 g erhalten, aber trotz mehrmaliger Vakuum-Destillation (Sdp.₁₄ 92°) nicht ganz rein (3 g Nachlauf vom Sdp.₁₄ 100–102° blieben ununtersucht).

C₉H₈O. Ber. C 81.8, H 6.1. Gef. C 80.8, H 6.1.

5 g reagierten mit 20 g Phosphorpentachlorid in 60 ccm Benzol unter Erwärmung. Der gelbe Krystallbrei wurde nach 3 Tagen in Wasser gegossen und die beim Stehen sich ausscheidende 1-*o*-Anisyl-1-chlor-äthylen-2-

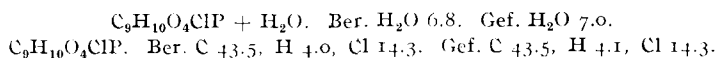
¹⁹⁾ Wie die Analyse dieses und des auf S. 285 beschriebenen Silbersalzes der 1-Benzyl-1-chlor-äthylen-2-phosphinsäure (X) zeigt, lassen sich hier die 2-basischen Silbersalze anders als bei den in der I. und II. Mitteil. beschriebenen Phosphinsäuren auch in neutraler Lösung gewinnen.

²⁰⁾ Darstellung nach Slotta u. Heller, B. **63**, 3036 [1930].

²¹⁾ Analyse: C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 70.0, H 6.8. Gef. C 69.7, H 6.9.

²²⁾ Diese Säure ist bereits von Perkin, Journ. chem. Soc. London **39**, 409, u. zw. 423 [1881], beschrieben worden.

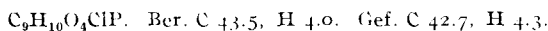
phosphinsäure abgesaugt und aus verd. Salzsäure umkrystallisiert. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 64–67°, die ein Monohydrat darstellen. Es gibt sein Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator ab und erhöht dabei den Schmp. auf 125–127° (rotbraune Schmelze). Ausbeute quantitativ.



p-Methoxyphenyl-acetylen und Phosphorpentachlorid.

Die Darstellung des Ausgangskörpers erfolgte wie die des *o*-Chlorphenyl-acetylen. Der Äthylester²³⁾ der *p*-Methoxy-zimtsäure²⁴⁾ (Sdp.₁₄ 178°) bildete Blättchen vom Schmp. 50°, sein Dibromid²⁵⁾ (70 g aus 37 g Ester) glänzende Nadeln vom Schmp. 116°, die *p*-Methoxyphenyl-propion-säure feine Nadelchen vom Schmp. 141–143° (unt. Zers.). 15 g dieser Säure lieferten in der üblichen Weise 7 g *p*-Methoxyphenyl-acetylen, Sdp.₁₇ 86–87°, Nadeln vom Schmp. 28–29°²⁶⁾.

5 g davon wurden mit 21 g Phosphorpentachlorid in 60 ccm Benzol umgesetzt. Unter Erwärmung bildete sich ein leuchtend gelber Krystallbrei, der nach 24 Stdn. in Eiswasser gegossen wurde. Die sich beim Stehen spontan abscheidenden Nadeln der 1-*p*-Anisyl-1-chlor-äthylen-2-phosphin-säure wurden aus Soda mit Salzsäure umgefällt (Ausbeute 6 g) und im Vakuum-Exsiccator zur Konstanz getrocknet. Schmp. 105°. Beim Aufbewahren verwandelte sich die Substanz allmählich in ein dickes, rotes Öl.



Das oben erwähnte rote Zersetzungsprodukt (5 g) wurde mit 80 ccm 5-proz. Kalilauge eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert — aus der alkalischen Flüssigkeit konnte danach nichts mehr isoliert werden —, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand krystallisierte nach gutem Abkühlen zu Nadeln, die nach dem Schmp. (28–29°), dem positiven Ausfall der Reaktion mit Silbernitrat und mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung und dem charakteristischen Anis-Geruch *p*-Methoxyphenyl-acetylen waren. Ausbeute 3 g.

Phenyl-methyl-acetylen und Phosphorpentachlorid.

Phenyl-methyl-acetylen²⁷⁾: Zu 6.9 g Natrium-Draht in 250 ccm absol. Äther wurden langsam 30.6 g Phenyl-acetylen zutropfen gelassen. Dann wurde 1/2 Stde. gekocht und nach dem Abkühlen auf 0° Dimethylsulfat (40 g) tropfenweise zugefügt, was eine lebhafte Reaktion hervorrief. Nach 1-stdg. Kochen wurde mit verd. Ammoniak kräftig geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Vakuum-Destillation lieferte 26 g vom Sdp.₁₄ 67–68°. Das Produkt war frei von Benzyl-acetylen, lagerte sich aber bei 14-tägigem Stehen allmählich in letzteres um.

11.6 g Phenyl-methyl-acetylen wurden mit 41 g Phosphor-pentachlorid in 120 ccm Benzol 2 Tage stehen gelassen. Die übliche

²³⁾ Beilstein, Bd. X, S. 299 (Berlin, 1927).

²⁴⁾ Darstellung nach Slotta u. Heller, l. c.; vergl. Perkin, Journ. chem. Soc. London **31**, 414 [1877].

²⁵⁾ Reychler, Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 512 [1897].

²⁶⁾ Kunckel u. Eras, B. **36**, 915 [1903]; Manchot, A. **387**, 283 [1912].

²⁷⁾ Bourguel, Ann. Chim. Phys. [10] **3**, 356 [1926]; vergl. Lespieau, Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 111 [1920], Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 532 [1921].

Aufarbeitung des entstandenen Krystallbreis lieferte ein Öl, aus dem beim Stehen mit etwas Äther zunächst 2 g, dann noch 1.2 g weiße Nadeln ausfielen, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure bei 179⁰ schmolzen und der Analyse nach Formel X besaßen.

0.1009 g Sbst.: 0.1723 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

C₈H₁₀O₃ClP. Ber. C 46.5, H 4.3, Cl 15.3. Gef. C 46.6, H 4.6, Cl 15.1.

Das ölige Restprodukt krystallisierte bei längerem Stehen vollständig durch. Es zeigte sich, daß es dieselbe Zusammensetzung besaß wie das obige, aber bei 154⁰ schmolz. Zweifellos sind die beiden Verbindungen, die übrigens keine merkliche Schmelzpunkts-Depression miteinander ergeben, *cis-trans*-Isomere. Als Beweis dafür möchten wir anführen, daß bei einem Versuch nur die tiefer schmelzende Verbindung entstand, daß sie sich aber im Laufe von 4 Wochen in die hochschmelzende umwandelte — offensichtlich unter dem Einfluß unbekannter Katalysatoren.

8.882 mg Sbst.: 5.485 mg AgCl.

C₉H₁₀O₃ClP. Ber. Cl 15.3. Gef. Cl 15.3.

Silbersalz: Aus 0.2 g Säure und 0.33 g Silbernitrat in wäßrig-alkohol. Lösung. Farblose, in Salpetersäure und Ammoniak lösliche Krystallfasern.

C₉H₈O₃ClPAg₂. Ber. Ag 48.4. Gef. Ag 48.0.

Bei der Behandlung der Säure (3.5 g) mit (80 ccm) heißer 5-proz. Kalilauge wurde 1 g Benzyl-acetylen durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit isoliert und durch die charakteristischen Reaktionen identifiziert — vielleicht ein Grund mehr, die Formel X für die chlor-haltige Phosphinsäure jeder anderen vorzuziehen. Im übrigen wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen und nach dem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure durch Analyse identifiziert.

Heptin-(I) (XI) und Phosphorpentachlorid.

2.4 g Heptin²⁸⁾ wurden mit 10.4 g Phosphorpentachlorid in 120 ccm Benzol 2 Tage reagieren gelassen. Dann wurde mit Wasser zersetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. So erhielt man ein Öl, das nicht krystallisieren wollte, auch nicht, als ihm durch Ausäthern seiner soda-alkalischen Lösung 3 g Heptin entzogen worden waren (die durch den Sdp.₁₄ 100⁰ und die üblichen Acetylen-Reaktionen identifiziert werden konnten). Daß Säure XII vorlag, wurde durch die nachstehenden Versuche gezeigt.

Bleisalz: 3 g der öligen Säure gaben in 20 ccm Alkohol mit einer Lösung von 5 g Bleiacetat in 30 ccm 50-proz. Alkohol einen weißen, gallert-artigen Niederschlag, der nach 12-stdg. Stehen abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

C₇H₁₂O₃ClPPb²⁹⁾. Ber. H 2.9, Pb 49.6, P 7.4. Gef. H 3.1, Pb 49.4, P 7.1³⁰⁾.

Diäthylester: 4 g feingepulvertes Bleisalz wurden mit 10 g Jodäthyl im Rohr 16 Stdn. auf 160⁰ erhitzt (bei 100⁰ trat noch keine Reaktion ein). Dem Produkt wurde der Ester durch Ausäthern entzogen. Farbloses, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp.₁₇ 152⁰.

C₁₁H₂₂O₃ClP. Ber. C 50.0, H 8.2. Gef. C 50.4, H 8.6.

Bei den negativen Additionsversuchen wurde stets das Ausgangsmaterial in fast quantitativer Ausbeute wiedergewonnen und identifiziert (Tolan, Diphenyl-

²⁸⁾ Heptin stand uns durch die Liebenswürdigkeit der Agfa-Berlin zur Verfügung.

²⁹⁾ Eine Kohlenstoff-Bestimmung erwies sich als unmöglich.

³⁰⁾ Carius; der Phosphor wurde im Filtrat vom Bleisulfat gefällt.

diacetylen, *p*-Nitrophenyl-acetylen, Phenyl-äthyl-acetylen). — Die Darstellung des Phenyl-äthyl-acetylens erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Truchet²¹⁾: Zu der aus 2 g Natrium-Draht in 50 ccm Benzol und 8.5 g Phenyl-acetylen in 10 ccm Benzol erhaltenen Masse setzt man portionsweise 22 g *p*-Toluol-sulfonsäure-äthylester, kocht 5 Stdn. und gießt in Wasser. Die erhaltenen 6 g Phenyl-äthyl-acetylen vom Sdp.₁₈ 87—90° enthalten noch geringe Mengen des Isomeren $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH$ mit endständiger Acetylen-Bindung. Man entfernt sie am besten durch Stehenlassen mit der 3-fachen Menge Phosphorpentachlorid in Benzol, Eingießen der Masse in Eiswasser, Abtrennen, Entsäuern, Trocknen und Eindampfen der Benzol-Schicht und Vakuum-Destillation des Rückstandes: das β -Phenäthyl-acetylen reagiert sehr viel schneller mit dem Phosphorpentachlorid als das Phenyl-äthyl-acetylen.

54. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids, IV. Mitteil.¹⁾: Weitere Versuche über die Einwirkung auf Äthylene.

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

1) Zugunsten des von uns angegebenen Reaktionsschemas: $R \cdot CH : CH_2 \rightarrow R \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot PCl_4 \rightarrow R \cdot CH : CH \cdot PO_3H_2$ sind in der voranstehenden Arbeit einige Argumente mitgeteilt worden. Es gelang, chlor-haltige Phosphinsäuren zu isolieren. Die diesbezüglichen Versuche waren allerdings in der Acetylen-Reihe gemacht worden, und so erschien es uns als wünschenswerte Bestätigung unserer Auffassung, daß wir auch in der Äthylen-Reihe einen analogen Befund erheben konnten: Isobutylen reagiert mit Phosphorpentachlorid unter Bildung der Säure I. Erwartungsgemäß tendiert auch sie zur Abspaltung von Chlorwasserstoff, aber die Neigung dazu ist, infolge der Belastung mit rein aliphatischen Resten, nicht so groß wie bei den Derivaten der bisher untersuchten aromatischen Äthylene. Die Fähigkeit des Isobutylens, PCl_5 zu addieren, ist schon deswegen bemerkenswert, weil sie zeigt, daß nicht etwa aromatische Substitution Voraussetzung ist für die Additionsfähigkeit gegenüber dem genannten Chlorid, sondern — wie schon früher betont — eine Asymmetrie des Molekülbaus.

2) Im Zusammenhang mit letzterem Problem sind die folgenden Beobachtungen bemerkenswert: Im Gegensatz zum α -Chlor-styrol addieren 1-Methyl-1-chlor-äthylen und 1-Benzyl-1-brom-äthylen nicht PCl_5 . Offensichtlich sind zwei Alkyle (Isobutylen), nicht aber ein Alkylrest und ein Halogenatom ausreichend, um die in Rede stehende Addition zu ermöglichen. Daß ω -Brom-styrol sich passiv erweist, war nach unseren bisherigen Erfahrungen zu erwarten.

3) Bei unseren Versuchen über die konstitutionelle Bedingtheit der Phosphorpentachlorid-Reaktion haben wir an Kern-Substitutionsprodukten des *asymm.* Diphenyl-äthylens die Regelmäßigkeit festgestellt, daß Methoxygruppen die Reaktion hemmen oder verhindern, Halogenatome hingegen sie unbeeinflusst lassen oder sogar beschleunigen — wenn sie nicht in *ortho*-Stellung zur additionsfähigen Doppelbindung stehen. Daß es sich letzterenfalls um einen sterischen Effekt handelt, schlossen wir aus

²¹⁾ Ann. Chim. Phys. [10] 16, 397 [1931].

¹⁾ III. Mitteil. voranstehend.