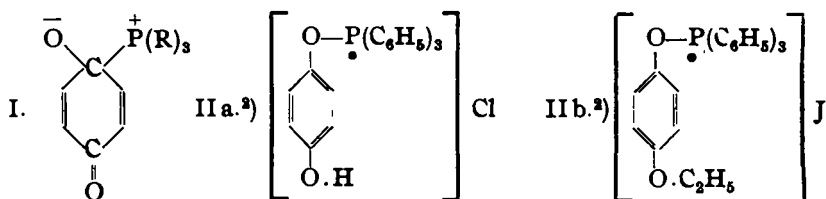


**197. Alexander Schönberg und Robert Michaelis:
Über das Benzochinon-triphenylphosphin (I. Mitteil. über Chinon-
phosphine).**

[Aus d. Institut für medizin. Chemie d. Universität Edinburgh.]
(Eingegangen am 26. Februar 1936.)

W. C. Davies und W. P. Walters¹⁾ haben vor wenigen Wochen berichtet, daß *p*-Benzochinon sich leicht mit organischen tertiären Phosphinen (sie erwähnen Triäthyl-, Tri-*n*-butyl- und *p*-Tolyl-dimethyl-phosphin) umsetzt. Die Reaktionsprodukte sind farbige Substanzen, eine von ihnen ist als leicht zersetzlich beschrieben; über ihr chemisches Verhalten liegen keine Angaben vor. Die englischen Forscher teilen den in Rede stehenden Verbindungen die Formel I zu, diese Annahme wird jedoch nur durch die Ergebnisse der Analyse und der Molekulargewichts-Bestimmung und nicht durch chemische Reaktionen gestützt.



Im Zusammenhang mit den Untersuchungen des einen von uns über die Reaktionen des Triphenyl-phosphins²⁾ haben wir schon vor längerer Zeit diese Verbindungen in Benzol-Lösung in der Wärme mit *p*-Benzochinon umgesetzt. Als Reaktionsprodukt konnten wir nach kurzer Einwirkung eine Verbindung in Krystallen isolieren, welche durch Zusammenretzen von Triphenyl-phosphin und Benzochinon im Verhältnis ihrer Molekulargewichte entstanden war. Es handelt sich um eine recht beständige, gelbliche Substanz, welche durch kurzes Behandeln mit wäßrigem Alkali in Triphenyl-phosphinoxyd (IV) und Hydrochinon gespalten wird.

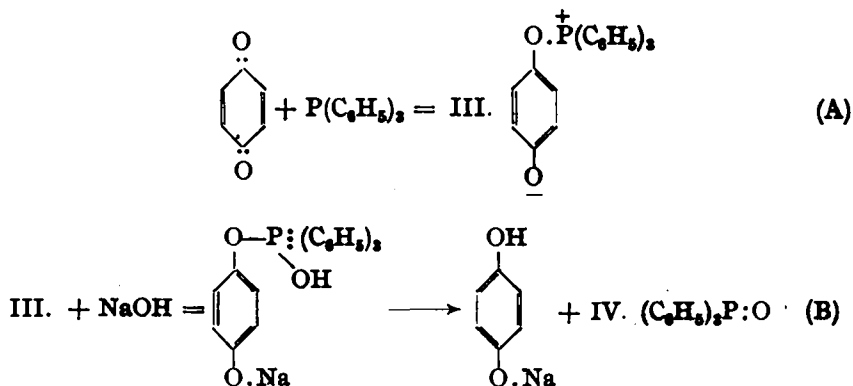
Was ihre Konstitution angeht, so haben wir Bedenken, ihr die Formel I ($R = C_6H_5$) zuzuteilen. Hält man mit W. C. Davies und W. P. Walters Formel I für die Umsetzungsprodukte aus *p*-Benzochinon und tertiären Phosphinen für richtig, so muß man annehmen, daß bei der Bildung der Additionsprodukte eine neue C—P-Bindung geknüpft wird, und daß diese (wenigstens im Falle $R = C_6H_5$) durch Alkali leicht gesprengt wird. Wegen dieser leichten Verseifbarkeit halten wir es für wahrscheinlicher, daß eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung zerrissen wird.

Wir schlagen daher für das Umsetzungsprodukt von Triphenyl-phosphin und Benzochinon Formel III vor und formulieren seine Bildung bzw. Hydrolyse nach A und B; dem schwach gelben Hydrochlorid von III teilen wir die Formel IIa, dem Jodäthylat die Formel IIb zu.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1786.

²⁾ In den Formeln IIa und IIb ist das Zentralatom des Ions durch einen dicken Punkt hervorgehoben (Schreibweise von W. Dilthey und seiner Schule).

³⁾ A. Schönberg, B. 68, 15 [1935].



Beschreibung der Versuche.

p-Benzochinon-triphenylphosphin (III).

Zu einer Lösung von 1.7 g Benzochinon in 30 ccm warmem Benzol gab man eine Lösung von 4.1 g Triphenyl-phosphin in 15 ccm Benzol von 15—20°. Die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich nach kurzer Zeit rotbraun, und es schieden sich feine, gelbe Krystalle ab. Man erwärmte 20 Min. auf dem siedenden Wasserbade, ließ über Nacht stehen und isolierte dann den krystallinen Niederschlag. So wurde Verbindung III in gelben Krystallen erhalten, welche in heißem Methyl- oder Äthylalkohol sowie in Eisessig löslich, in kaltem Benzol fast unlöslich sind. Die Krystalle wurden mehrmals mit warmem Benzol digeriert und hierauf mit Äther gewaschen. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 270° unter Schwarzfärbung; sie wird durch Alkali leicht verseift und bildet ein krystallines Hydrochlorid.

Zur Analyse wurde sie in einem Exsiccator getrocknet, welcher sowohl mit konz. Schwefelsäure, als auch mit Stangenkali beschickt war. Ausbeute 86% d. Th.

4.810 mg Subst.: 13.620 mg CO₂, 2.400 H₂O.

C₃₄H₁₈O₂P. Ber. C 77.80. H 5.17. Gef. C 77.23, H 5.58.

Alkalische Verseifung von Benzochinon-triphenyl-phosphin (III).

3 g von III wurden mit 25 ccm 50-proz. Kalilauge rückfließend gekocht; nach wenigen Minuten färbte sich die alkalische Schicht braun. Nach 25 Min. Kochen wurde dieses unterbrochen, man beobachtete ein graues Öl, welches auf der alkalischen Schicht schwamm; dieses erstarrte in der Kälte zu Krystallen. Nachdem man den Kolben-Inhalt mit 30 ccm Wasser versetzt hatte, wurde nach 30 Min. die feste Phase von der flüssigen Phase (A) abfiltriert; erstere erwies sich als aus Triphenyl-phosphinoxid (IV) bestehend (Ausbeute 60%; Mischprobe).

Die flüssige Phase (A) wurde salzsauer gemacht; es fiel ein geringer Niederschlag, welcher teilweise aus Hydrochinon bestand. Man filtrierte ab und ätherte die salzsaure Schicht gründlich aus. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen abgetrennt, der Äther verjagt und der Rückstand (0.5 g) sublimiert. Er erwies sich als Hydrochinon.

Hydrochlorid des Benzochinon-triphenyl-phosphins (II).

0.6 g von III wurde mit 20 ccm 2-n. Salzsäure übergossen und 5 Min. gekocht. Hierauf fügte man unter weiterem Erwärmen so viel Methanol hinzu, bis ein (fast) homogenes System entstand. Man filtrierte von geringen ungelösten Anteilen ab und ließ das Filtrat bei 15—20° stehen; nach 12 Stdn. hatten sich schwach gelbe Krystalle des Hydrochlorids II abgeschieden in einer Ausbeute von 70% d. Th. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unscharf bei 290—300° unter Schwarzfärbung, sie ist löslich in Methanol, aber praktisch unlöslich in Benzol.

Zur Analyse wurde II mit verd. Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

8.310 mg Sbst.: 2.855 mg AgCl. — 16.150 mg Sbst.: 81.780 mg Ammon. γ hos. Molybdat.

$C_{24}H_{20}O_2PCl$. Ber. Cl 8.72, P 7.63. Gef. Cl 8.49, P 7.36.

Jodäthylat des Benzochinon-triphenylphosphins (IIb).

Benzochinon-triphenylphosphin wurde in der nötigen Menge Äthylalkohol in der Wärme gelöst und ein Überschuß von Jodäthyl hinzugefügt. Nach 24-stdg. Stehen bei Raumtemperatur wurde der Alkohol und das überschüssige Jodäthyl im Vakuum verjagt und der Rückstand mit Petroläther 80/100° verrieben. Die feste Phase wurde isoliert, in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommen und mit Äther bis zur Trübung versetzt. Es schieden sich allmählich schwach gelbe Krystalle von IIb ab. Schmp. bei etwa 235° unt. Zers. Leicht löslich in Chloroform. Schwer löslich in Äther.

15.231 mg Sbst.: 6.900 mg AgJ.

$C_{28}H_{24}O_2PJ$. Ber. J 24.12, gef. 24.49.

198. Ernst Späth und Luigi Mamoli: Eine neue Synthese des *d,l*-Anabasins (VII. Mitteil. über Tabak-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 6. April 1936.)

Die Formel I eines 2-(3'-Pyridyl)-piperidins, welche übrigens auch für das Nicotin zeitweise in Betracht gezogen worden ist, schrieb A. Pictet¹⁾ einem von ihm aus Roh-nicotin isolierten Nebenalkaloid des Tabaks, dem Nicotimin, zu. Der gleichen Konstitutionsformel entsprach ein vor einigen Jahren von M. Ehrenstein²⁾ gleichfalls aus Tabaklauge isoliertes linksdrehendes Alkaloid. Dieser Autor hat durch Versuche belegt, daß das Pictet'sche Nicotimin mit seiner Base nicht identisch sein kann, und daß daher dem Nicotimin keinesfalls die Konstitution I zukommt. Schon vor Ehrenstein hatten Orechhoff und Menschikoff³⁾ in einer interessanten Arbeit aus *Anabasis aphylla* L. eine Base isoliert, die sie Anabasin nannten und der sie auf Grund eindeutiger Abbaureaktionen die Formel I zuweisen

1) A. Pictet u. A. Rotschy, B. **34**, 696 [1901].

2) M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. **269**, 625 [1931].

3) A. Orechhoff u. G. Menschikoff, B. **64**, 266 [1931].