

in Benzin vorgenommen, so kam die Absorption infolge von Wasserabscheidung schnell zum Stillstehen. Das Hydrierungsprodukt war ziemlich zäh und fast farblos; d_4^{20} 1.0348, n_D^{20} 1.47047.

$C_{19}H_{34}O_5$ (342.5) Ber. C 66.61 H 10.01 Gef. C 67.01, 66.84 H 9.91, 9.89.

O₄-Stufe des Linolensäure-methylesters: 30 g Linolensäure-methylester, der über das Hexabromid aus Leinöl gewonnen war, nahmen bei 25° in 95 Stdn. 3 g Sauerstoff auf, wurden dann bei weiterer Behandlung schnell zäh und schäumten stark. Nach 115 Stdn. waren 4.1 g Sauerstoff absorbiert. Das gelbe, zähe Reaktionsprodukt (d_4^{20} 0.9928, n_D^{20} 1.47780) wurde mit Petroläther in einen unlöslichen, sehr zähen, gelben (15 g) und einen löslichen, schwächerviscosen (19 g) Anteil geschieden. Petrolätherunlöslicher Anteil: d_4^{20} 1.0698, n_D^{20} 1.48362.

$C_{19}H_{32}O_6$ (356.4) Ber. C 64.02 H 9.05 Gef. 63.72, 64.23 H 8.91, 9.12.

Hydrierung der O₄-Stufe: a) 3.56 g ($1/100$ Mol) absorbierten in 35 ccm reinem Aceton i. Ggw. von 0.4 g Palladiumschwarz 250 ccm Wasserstoff. Das zähe Reduktionsprodukt („Dihydrid“) schied aus Jodwasserstoff schnell Jod ab.

$C_{19}H_{34}O_6$ (358.5) Ber. C 63.66 H 9.56

Gef. „ 64.03, 64.05, 63.92 „ 9.35, 9.28, 9.73.

b) 3.58 g ($1/100$ Mol) des Dihydrids $C_{19}H_{34}O_6$ nahmen bei der weiteren Hydrierung unter den gleichen Bedingungen innerhalb 69 Stdn. nochmals 250 ccm Wasserstoff auf. Das Reduktionsprodukt zeigte keine peroxydischen Reaktionen mehr; d_4^{20} 1.0387, n_D^{20} 1.4686.

$C_{19}H_{34}O_5$ (342.5) Ber. C 66.61 H 10.01

Gef. „ 66.23, 66.42 „ 9.97, 9.82.

81. Hans Schmidt: Über eine neue Gruppe von organischen Phosphorverbindungen.

[Aus dem Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium der Bayer-Forschungsstätten Wuppertal-Elberfeld.]

(Eingegangen am 15. August 1947.)

Aus Aminen, Ketonen bzw. Aldehyden und Unterphosphoriger Säure entsteht eine bisher unbekannte Gruppe von organischen Phosphorverbindungen, die α -Alkyl(aryl)amino-alkyl-phosphinigen Säuren $R \cdot NH \cdot C(R')(R'') \cdot PH(O) \cdot OH$.

Beim Verfolgen einer zufälligen Beobachtung, die ich bei Arbeiten über Phosphorverbindungen machte, kam ich zur Auffindung einer neuen Reaktion, welche die leichte Einführung des Phosphorrestes in eine große Anzahl von organischen Verbindungen ermöglicht¹⁾. Die neuen Verbindungen bilden sich, wenn man Unterphosphorige Säure, primäre Amine und Ketone oder Aldehyde aufeinander einwirken läßt. Man kann die drei Komponenten zusammenbringen und stehen lassen oder erwärmen, oder zunächst das unterphosphorigsaure Salz des Amins herstellen und dieses mit dem Keton bzw. Aldehyd in Reaktion bringen. Im Falle des Einsatzes eines Aldehyds ist es mitunter auch zweckmäßig, zunächst die Schiffsche Base mit dem Amin herzustellen und dann auf diese Unterphosphorige Säure einwirken zu lassen. Präparativ am leichtesten sind die Verbindungen der Ketone zugänglich; besonders Aceton eignet sich sehr gut.

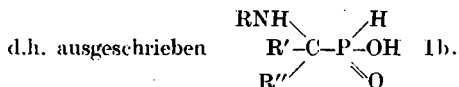
Von den unterphosphorigsauren Salzen der Amine sind die Produkte dadurch unterschieden, daß sie durch Alkalilauge nicht unter Abscheidung des

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A. G., Dtsche. Pat.-Anm. J 71284 u. J 71713 IVc/12o vom 8.1.1942 u. 6.3.1942.

Amins zerlegt werden. Die sonstigen Eigenschaften wechseln je nach der Art des verwendeten Amins oder Ketons bzw. Aldehyds. Die Derivate aromatischer Amine sind meistens in Wasser unlöslich oder wenig löslich mit saurer Reaktion, lösen sich aber leicht in 1 Äquivalent Alkalilauge unter Bildung neutraler Salze. Die Derivate stärker basischer, aliphatischer Amine dagegen sind häufig in Wasser leicht und mit neutraler oder schwach saurer Reaktion löslich und ihre Alkalisalze reagieren mehr oder weniger alkalisch.

Nach den analytischen Befunden bilden sich die neuen Verbindungen durch Zusammentritt von je 1 Mol. der 3 Komponenten unter Austritt von 1 Mol. H_2O^3 .

Was die Deutung der Reaktion und die Konstitution anbelangt, so sprechen, wie sich im folgenden ergeben wird, viele Gründe dafür, eine Anlagerung in folgender Form anzunehmen:

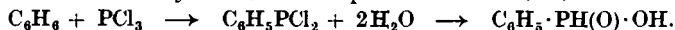


Als Bezeichnung schlage ich vor α -Alkyl(Aryl)amino-alkyl-phosphinige Säuren. R kann Alkyl oder Aryl sein^{2a}). R' und R'' Wasserstoff. Alkyl oder Aryl.

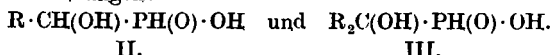
Als Zwischenstufe kann man eine Schiff'sche Base mit N:C-Doppelbindung aus Amin und Carbonylverbindung annehmen. Dafür spricht der Befund, daß die Verbindungen auch durch Einwirkung von Unterphosphoriger Säure auf Schiff'sche Basen erhalten werden können, ferner daß nur primäre, nicht aber sekundäre Amine die Reaktion eingehen. Zwar ist das Vorliegen einer bereits gebildeten N:C-Doppelbindung keine Vorbedingung, ja nicht einmal eine Erleichterung für die Reaktion. Diese tritt sogar in solchen Fällen leicht ein, in denen die Carbonylverbindung und das Amin schwer miteinander reagieren, wie bei den Ketonen. Aber es ist offensichtlich so, daß der Zusammenschluß von CO und NH_2 durch die Mitwirkung von Unterphosphoriger Säure erleichtert wird.

Die Verbindungen bilden eine neue Gruppe von Alkylphosphinigen Säuren, für welche die α -ständige RNH -Gruppe besonders charakteristisch ist. Der Phosphorrest geht bei dieser Einführungsmethode in eine höhere Oxydationsstufe über, aus der Unterphosphorigen Säure wird eine Alkylphosphinige Säure, ein Derivat der Phosphorigen Säure; als Korrelat dieser Oxydation ist die Reduktion der N:C-Doppelbindung anzusehen.

Diese Einführung des Phosphinigsäurerestes ist in ihrem Anwendungsbereich wesentlich einfacher als das von Michaelis zur Darstellung von Phosphinigen Säuren angewendete, nicht mit einer Oxydation des Phosphorrestes verbundene Verfahren:



Verwandt mit unserer neuen Reaktion ist die bereits bekannte Einwirkung von Unterphosphoriger Säure auf Aldehyde und Ketone. Nach J. Ville³) und C. Marie⁴) entstehen dabei die Verbindungen:



^{2a}) Einzelne der Verbindungen binden 1 oder 2 Mol. H_2O als Krystallwasser, das leicht i. Vak. oder beim Erhitzen abgegeben wird.

^{2b}) R kann jedoch auch eine substituierte NH -Gruppe sein wie in Formel IX und X.

³) Ann. chim. [6] 23, 289 [1891]; vergl. a. B. Siegfried A.G., Schweiz. Pat. 220211 (1942).

⁴) Ann. chim. [8] 3, 335 [1904].

Offenbar findet, analog der in unserem Falle angenommenen Anlagerung von H_3PO_2 an N : C, hier eine Anlagerung von H_3PO_2 an die C : O-Gruppe statt unter Bildung einer α -OH-substituierten Phosphinigen Säure. Ville hat die Verbindung II ursprünglich in vorläufigen Veröffentlichungen „acide phosphineux“ genannt, später aber diesen Namen verworfen und sie von der „acide hypophosphoreux“ abgeleitet⁵⁾. Die letztgenannte Auffassung ist m.E. unrichtig; auch hier geht der Phosphorrest in die höhere Oxydationsstufe der Phosphinigen Säure über. Die ursprüngliche Bezeichnung von Ville ist daher als die richtige anzusehen⁶⁾.

Bemerkenswert ist, daß nach Marie⁴⁾ die Anlagerung von Unterphosphoriger Säure an Ketone erheblich schwerer geht als an Aldehyde. In unserem Falle verläuft dagegen, wie oben erwähnt, die Anlagerung an die N:C-Doppelbindung besonders leicht, wenn man von Ketonen, wie z.B. Aceton, ausgeht.

Es ist mir nicht gelungen, durch Einwirkung von Aminen auf II und III zu den neuen Verbindungen I zu gelangen. Doch war dies nach den Formelbildern auch schwerlich zu erwarten.

In ihrem Verhalten, besonders gegen oxydierende Reagenzien, sind die neuen Phosphinigen Säuren als Derivate der Phosphorigen Säure charakterisiert. Mit Silbernitrat-Lösung geben sie nicht sofort Silberabscheidung wie Unterphosphorige Säure, sondern erst beim Erwärmen wie Phosphorige Säure selbst und die bekannten Phosphinigen Säuren. Mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung tritt die charakteristische Reaktion der Unterphosphorigen Säure (in der Kälte sofortige Fällung von Quecksilber(I)-chlorid, beim geringen Erwärmen sogleich Quecksilber-Abscheidung) nicht ein; erst bei energischerem, fortgesetztem Erwärmen scheidet sich Quecksilber(I)-chlorid ab wie bei Phosphoriger Säure. Ferner bleibt die Abscheidung von Schwefel beim Einleiten von Schwefeldioxyd aus, die bei einer Lösung von Unterphosphoriger Säure sofort eintritt.

Durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure werden die Verbindungen unter Rückbildung der drei Komponenten Amin, Carbonylverbindung und Unterphosphoriger Säure, die sämtlich nachgewiesen wurden, gespalten.

Die aus Aminoguanidin und aus Aminoantipyrin erhaltenen Phosphinigen Säuren (IX und XXI⁷⁾) geben schon ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure eine nur geringe (Verzögerung der Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid beim Erwärmen, was wohl auf eine leichtere Spaltbarkeit zurückzuführen ist.

Eine gewisse Ähnlichkeit haben unsere neuen Verbindungen mit den Anlagerungsverbindungen von Schwefliger Säure an Schiffsche Basen wie die α -Anilino-benzylsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H^8$), auch in der praktischen Auswirkung der Gewinnung von wasserlöslichen oder leicht in Form ihrer Salze löslich zu machenden Derivaten von Aminen. Doch bestehen in den Einführungsbedingungen und in den Eigenschaften, dem Unterschied zwischen Phosphor und Schwefel entsprechend, erhebliche Verschiedenheiten.

Tabellarische Übersicht einiger hergestellter α -Alkyl(aryl)amino-alkyl-phosphinigen Säuren.

α -Phenylamino-isopropyl-phosphinige Säure	Schmp. ⁹⁾ 214 ⁰
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot PH(O) \cdot OH$ IV.	

⁵⁾ Ann. chim. [6] 23, 290, 358, Fußnoten [1891].

⁶⁾ In Beilsteins Handb. der Organ. Chemie I, 651 und VII, 232, sind beide Bezeichnungen nebeneinander aufgeführt.

⁷⁾ Die nach den Verbindungen in Klammern stehenden römischen Zahlen weisen auf die Nummern in der tabellarischen Übersicht auf S. 479/480 hin.

⁸⁾ Beilsteins Handb. der Organ. Chemie, Ergw. I, XII, 169.

⁹⁾ Die aufgeführten Phosphinigen Säuren zersetzen sich allgemein beim Schmelzen mehr oder weniger stark unter Gasentwicklung (Geruch nach Phosphorwasserstoff); daher sind die Angaben über die Schmelzpunkte nur als ungefähre zu betrachten.

α -[4-Acetamino-phenylamino]-isopropyl-phosphinige Säure	216 ^o
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O V.}$	
α -Propylamino-isopropyl-phosphinige Säure	227 ^o
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH VI.}$	
α -[4-Amidosulfon-phenylamino]-isopropyl-phosphinige Säure	200 ^o
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH VII.}$	
α -[4-Amidosulfon-benzylamino]-isopropyl-phosphinige Säure	232 ^o
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O VIII.}$	
α -Aminoguanidino-isopropyl-phosphinige Säure	186 ^o
$\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH IX.}$	
α -Phenylhydrazino-isopropyl-phosphinige Säure	165 ^o
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH X.}$	
α -Phenylamino-äthyl-phosphinige Säure	190 ^o
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH XI.}$	
α -Benzylamino-2-oxy-benzyl-phosphinige Säure	225 ^o
$\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{NH})\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH XII.}$	
α -Phenylamino-benzyl-phosphinige Säure	150 ^o
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH XIII.}$	
Dinatriumsalz des Bis-[α -phenylamino-äthyl-phosphinigsäure]-sulfons	—
$[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{PH}(\text{O})\cdot\text{ONa})]_2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O XIV.}$	
α -[3-Chlor-4-acetamino-phenyl]-amino]-isopropyl-phosphinige Säure	200 ^o
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O XV.}^{10)}$	
α -[4-Acetyl-amino-phenylamino]- α -methyl-propyl-phosphinige Säure	142 ^o
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O XVI.}$	
α -Cyclohexylamino-isopropyl-phosphinige Säure	217 ^o
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH XVII.}$	
α -[4-Äthoxy-phenylamino]-isopropyl-phosphinige Säure	189 ^o
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH XVIII.}$	
α -[4-Äthoxy-phenylamino]- α -phenyl-äthyl-phosphinige Säure	167 ^o
$[\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{ONa}]_2\text{XX.}$	
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH}$	$\text{HC}\text{---}\text{S}$
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{N}\quad\text{CO}$	$\text{HC}\text{=}\quad\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PH}(\text{O})\cdot\text{OH}$
N	N
XXI, Schmp. 185 ^o .	XXII, Schmp. 184 ^o .
C_6H_5	

Hrn. Dr. F. Richter (Beilstein-Institut), mit dem ich den Vorzug hatte, die Konstitutions- und Nomenklaturfragen diskutieren zu können, bin ich für den Hinweis auf die vorgeschlagene Konstitutionsformel sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.⁷⁾

α -Phenylamino-isopropyl-phosphinige Säure (IV): Durch Vereinigen von Anilin und Unterphosphoriger Säure in molekularen Mengen in alkohol. Lösung

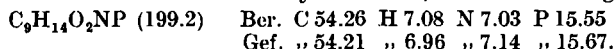
¹⁰⁾ Die Phosphinigen Säuren XV–XXII wurden nach Art der im Versuchsteil für IV–XIV gegebenen Vorschriften hergestellt.

und Ausfällen mit Äther stellt man das unterphosphorigsaure Salz des Anilins her. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt etwa 115°; sehr leicht löslich in Wasser. Aus der wäbr. Lösung scheidet stärkere Natronlauge Anilin ab.

10 g dieses Salzes werden in 70 ccm Aceton unter Erwärmen gelöst und unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit beginnt die neue Verbindung auszukristallisieren. Man kühlt nach 1–2-stdg. Kochen, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und reinigt durch Waschen mit Aceton und Wasser. Ausb. 8 g; weiße Krystalle vom Schmp. gegen 214° unter Gasentwicklung.

Die gleiche Verbindung scheidet sich ab, wenn man äquimol. Mengen von Anilin und Unterphosphoriger Säure in Aceton löst und stehen läßt oder kurze Zeit erwärmt.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aceton fast unlöslich, in Eisessig beim Erwärmen löslich. Aus viel Wasser läßt sie sich umkristallisieren; die wäbr. Lösung reagiert sauer.

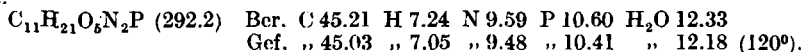


Leicht löslich in verd. Natronlauge; die Lösung bleibt auch auf Zusatz von stärkerer Natronlauge klar. Verd. Salzsäure fällt die Phosphinige Säure wieder aus; ein großer Überschuß an Salzsäure löst wieder auf. Natriumnitrit färbt die saure Lösung gelb; diese Lösung kuppelt nicht mit alkal. R-Salz-Lösung.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wurde — offenbar unter weitgehender Umwandlung — eine Verbindung mit sehr viel niedrigerem Phosphorgehalt erhalten.

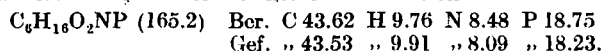
Zur Spaltung wurden 10 g mit 50 ccm Salzsäure (d 1.15) 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde Unterphosphorige Säure nachgewiesen durch die als bald einsetzende weiße Fällung mit Quecksilber(II)-chlorid und Schwarzfärbung beim Erwärmen; mit Schwefeldioxyd trat sogleich Abscheidung von Schwefel ein (die Phosphinige Säure selbst gibt diese Reaktionen nicht, s. o.). Beim Durchblasen von Dampf wurde Aceton übergetrieben, das als 4-Nitro-phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Der Kolbenrückstand wurde mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Es wurde Anilin in fast theoretischer Menge erhalten und als Acetanilid identifiziert.

α -[4-Acetamino-phenylamino]-isopropyl-phosphinige Säure (V): 22 g Unterphosphorige Säure (d 1.274) werden in 70 ccm Methanol mit 30 g 4-Aminoacetanilid vereinigt. Unter schwacher Erwärmung bildet sich das unterphosphorigsaure Salz des 4-Aminoacetanilids, das in Lösung bleibt. Man setzt 250 ccm Aceton hinzu und erhitzt sogleich unter Rückfluß zum Kochen. Das mitunter gallertig ausfallende Hypophosphit¹¹⁾ geht dann bald wieder in Lösung; dagegen beginnt die neue Verbindung auszukristallisieren. Nach mehrstdg. Kochen wird abgekühlt, abgesaugt, mit Aceton und dann mit Wasser gewaschen. Ausb. etwa 33 g (weitere Mengen aus der Mutterlauge); Schmp. 216°. Sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; in Eisessig beim Erwärmen löslich. Man reinigt durch Umlösen aus verd. Natronlauge und Salzsäure.



Das Verhalten gegen Alkalien, Säuren und Nitrit ist das gleiche wie bei der vorherbeschriebenen Verbindung. Durch Lösen in 1 Mol. 2n NaOH und Zusatz von Aceton läßt sich ein neutrales, leicht in Wasser lösliches Natriumsalz gewinnen.

α -Propylamino-isopropyl-phosphinige Säure (VI): 6 g n Propylamin werden in 100 ccm Aceton mit 7 g wasserfreier Unterphosphoriger Säure¹²⁾ unter Rückfluß gekocht. Bald setzt die Krystallisation ein, die man durch mehrstdg. Kochen vervollständigt; Ausb. über 12 g. Man reinigt durch Lösen in wenig warmem Wasser und Ausfällen mit Aceton; Schmp. 227° unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Weiße Krystalle; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.



α -[4-Amidosulfon-phenylamino]-isopropyl-phosphinige Säure (VII): 34 g p-Amino-benzol-sulfonamid und 22 g Unterphosphorige Säure (d 1.274) wer-

¹¹⁾ $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_2$; Schmp. 178°.

¹²⁾ $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{P}$ (216.2) Ber. N 12.96 P 14.33 Gef. N 12.77 P 14.75.

Sehr leicht in Wasser löslich; verd. Natronlauge scheidet 4-Aminoacetanilid aus dieser Lösung ab.

¹²⁾ Vielfach wird, wie im obigen Fall, zweckmäßig wasserfreie Unterphosphorige Säure verwendet; sie kann aus dem Handelsprodukt (d 1.274) durch Abdestillieren des Wassers i. Vak. auf dem Wasserbad hergestellt werden.

den in 200 ccm Aceton gelöst und die Lösung bei gewöhnl. Temperatur stehengelassen; bald beginnt die Krystallisation der neuen Verbindung. Nach mehreren Tagen oder kurzem Kochen wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. etwa 34 g; farblose Krystalle vom Schmp. etwa 200° unter Gasentwicklung. Aus der Mutterlauge kann eine weitere Menge gewonnen werden. Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Natronlauge; kann aus dieser Lösung durch verd. Salzsäure wieder ausgefällt werden.

$C_9H_{15}O_4N_2SP$ (278.2) Ber. C 38.85 H 5.44 N 10.07 S 11.52 P 11.16
Gef. „ 38.55 „ 5.58 „ 10.22 „ 11.92 „ 11.08.

Natriumsalz: Man löst in 1 Mol. 2 n NaOH und bringt durch Zusatz von viel Aceton zur Krystallisation. Farbloses Pulver, das sich leicht und mit neutraler Reaktion in Wasser löst.

α -[4-Amidosulfon-benzylamino]-isopropyl-phosphinige Säure (VIII): 44 g *p*-Aminomethyl-benzol-sulfonamid-hydrochlorid werden mit 160 ccm Methylalkohol und 20 g wasserfreier Unterphosphoriger Säure versetzt. Man gibt 400 ccm Aceton dazu und kocht unter Rückfluß. Nach etwa 1 Stde. ist Lösung eingetreten; bald danach fängt die neue Verbindung an auszukrystallisieren. Nach Beendigung der Abscheidung läßt man erkalten und saugt die Krystallmasse ab. Man rührt diese mit Wasser an, worin sich die Verbindung (vermutlich ein Hydrochlorid) einen Augenblick löst; gleich darauf setzt eine neue dichte Krystallisation ein. Man saugt ab und reinigt durch Umkrystallisieren aus Wasser, oder Lösen in verd. Natronlauge und Wiederausfällen mit verd. Salzsäure; weißes Pulver vom Schmp. 232°.

$C_{10}H_{19}O_5N_2SP$ (310.2) Ber. C 38.72 H 6.17 N 9.03 S 10.34 P 9.99 H₂O 5.8
Gef. „ 38.56 „ 5.87 „ 9.17 „ 10.40 „ 9.81 „ 6.0 (Vak.).

Die Verbindung bildet ein leicht lösliches Natriumsalz.

α -Aminoguanidino-isopropyl-phosphinige Säure (IX): 52 g Aminoguanidincarboxylat werden in 200 ccm Alkohol suspendiert, 28 g wasserfreie Unterphosphorige Säure zugesetzt und zur Vervollständigung der Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert, setzt 200 ccm Aceton zu und erwärmt kurze Zeit weiter. Beim Stehenlassen krystallisiert die Verbindung in guter Ausbeute in schönen farblosen Krystallen aus, die gegen 186° schmelzen und in Wasser leicht und mit neutraler Reaktion löslich sind; die Verbindung kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

$C_4H_{13}O_2N_4P$ (180.1) Ber. C 26.67 H 7.28 N 31.11 P 17.20
Gef. „ 26.05 „ 7.20 „ 30.91 „ 17.49.

α -Phenylhydrazino-isopropyl-phosphinige Säure (X): 50 g Phenylhydrazinhypophosphit — erhalten durch Vereinigen der äther. Lösung von Phenylhydrazin mit Unterphosphoriger Säure unter Köhlen und Abtrennen des ausgefallenen Salzes — werden in 200 ccm Aceton durch kurzes Erwärmen gelöst. Beim Stehenlassen dieser Lösung krystallisiert die Säure in fast farblosen Krystallen aus. Aus Alkohol Schmp. etwa 165°; färbt sich an der Luft bräunlich.

$C_9H_{15}O_3N_2P$ (214.2) Ber. N 13.08 P 14.46 Gef. N 13.22 P 14.88.

Die Säure löst sich nur schwer in Wasser mit schwach saurer Reaktion, bildet aber leicht lösliche Salze mit Alkalien und Aminen.

α -Phenylamino-äthyl-phosphinige Säure (XI): 16 g Anilinhypophosphit werden mit 50 ccm Alkohol und 10 g Paraldehyd¹³⁾ unter Rückfluß gekocht. Es tritt bald Lösung, bei längerem Kochen eine Abscheidung ein; beim Köhlen erstarrt die Flüssigkeit. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert aus verd. Alkohol um; Schmp. 190° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Natronlauge; eine freie Aminogruppe ist durch Diazotieren und Kuppeln nicht nachweisbar.

$C_8H_{12}O_2NP$ (185.2) Ber. C 51.88 H 6.53 N 7.56 P 16.73
Gef. „ 51.55 „ 6.51 „ 7.58 „ 16.90.

α -Benzylamino-2-oxy-benzyl-phosphinige Säure (XII): 10.7 g Benzylamin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und 7 g wasserfreie Unterphosphorige Säure zugesetzt. Dann gibt man 12.2 g 2-Oxy-benzaldehyd hinzu und kocht unter Rückfluß im Kohlendioxidstrom. Nach etwa 1½ Stdn. beginnt die Ausscheidung des Kondensationsprodukts; 15.5 g farbloses Pulver vom Schmp. 225°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in verd. Natronlauge.

$C_{14}H_{16}O_3NP$ (277.2) Ber. C 60.66 H 5.82 N 5.05 P 11.18
Gef. „ 60.05 „ 5.83 „ 5.03 „ 11.60.

¹³⁾ Mit dem monomeren Acetaldehyd geht die Reaktion schlecht; auch Paraformaldehyd eignet sich für die Reaktion.

α -Phenylamino-benzyl-phosphinige Säure (XIII): 36 g Benzalanilin werden in 100 ccm Methanol gelöst und zu der gelben Lösung 14 g wasserfreie Unterphosphorige Säure zugefügt. Die Lösung wird zunächst rot, aber beim Kochen auf dem Wasserbad bald hellgelb. Nach 6–8-stdg. Kochen unter Rückfluß (zweckmäßig im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom) beginnt eine Krystallisation, die sich beim Stehenlassen in Eis vermehrt; Ausb. 23 g. Fast farbloses Pulver, das im Schmelzpunktsrohr gegen 150° sintert; es wird aus Alkohol umgelöst. Fast unlöslich in Wasser, löslich in verd. Natronlauge, in Alkohol beim Erwärmen.

$C_{13}H_{14}O_2NP$ (247.2) Ber. C 63.16 H 5.71 N 5.67 P 12.53
Gef. „ 63.18 „ 6.09 „ 5.59 „ 12.87.

Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn man Anilinhypophosphit mit Benzaldehyd in alkohol. Lösung erwärmt.

Dinatriumsalz des Bis-[(α -phenylamino-äthyl)-phosphinigsäure]-sulfons (XIV): 25 g 4.4'-Diamino-diphenyl-sulfon werden mit 80 ccm Alkohol, 14 g wasserfreier Unterphosphoriger Säure und 9.2 g Paraldehyd im Kohlendioxydstrom unter Rückfluß gekocht. In kurzer Zeit tritt Lösung ein. Nach mehrstgd. Kochen wird mit 40 ccm 5 n NaOH neutralisiert, filtriert und zur Trockne eingengt. Der Eindampfdruckstand, das Natriumsalz der neuen Phosphorverbindung, wird gepulvert; man erhält so ein blaßgelbliches Pulver (etwa 50 g), das sich leicht und neutral in Wasser löst. Eine freie Aminogruppe ist nicht nachweisbar.

$C_{16}H_{24}O_8N_2SP_2Na_2$ (512.3) Ber. N 5.47 P 12.09 Gef. N 5.22 P 12.77.

Wurden sekundäre Basen wie Diäthylamin und Methylanilin mit Aceton oder Aldehyden und Unterphosphoriger Säure behandelt, so konnten keine Phosphinigen Säuren isoliert werden.

α -Oxy-benzyl-phosphinige Säure (II, R = C_6H_5) gab mit Anilin in alkohol. Lösung ein Anilinsalz vom Schmp. gegen 158°; eine Verbindung vom Typ I konnte nicht erhalten werden, ebensowenig mit anderen Aminen. Auch von der α -Oxy-isopropyl-phosphinigen Säure (III, R = CH_3) konnte mit Anilin nur ein Anilinsalz, jedoch keine Verbindung vom Typ I erhalten werden.

Hrn. Dr. K. Tettweiler bin ich für die Analysen sehr zu Dank verpflichtet.

82. Otto Kruber und Ludwig Rappen: Zur Kenntnis der Basen des Steinkohlenteer-Schweröls (II. Mittel.)*).

[Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 7. Juni 1948.)

Der Nachweis und die Kennzeichnung von 8 Basen aus dem höher siedenden Teil des Steinkohlenteer-Schweröls werden beschrieben. Die sauren Begleitstoffe der Basen werden untersucht.

Die bis 265° siedende Fraktion der Chinolinbasen des Steinkohlenteers wurde vor einer Reihe von Jahren von E. Jantzen¹⁾ eingehend durchforscht. Wir untersuchten nun zunächst die gleich daran anschließende, um 270° siedende Fraktion etwas näher, in welcher zuletzt das 7-Aza-indol aufgefunden worden war. Zwei auch bei Tiefkühlung flüssige Basen nehmen hier einen größeren Raum ein, das 2.4-Dimethyl-chinolin (I) und das 2-Phenyl-pyridin (II). In kleinerer Menge kommen darin auch das schön krystallisierende 2.3-Dimethyl-chinolin (III) und das ein wenig höher siedende, flüssige 6.8-Dimethyl-chinolin (IV) vor. In den Nachläufen dieser Basen wurden noch

* I. Mittel.: O. Kruber, B. 76, 128 [1943].

¹⁾ Dechema-Monographien, Bd. 5 [1932].