

**162. Die Konstitution von Evomonosid<sup>1)</sup>.**Glykoside und Aglykone, 117. Mitteilung<sup>2)</sup>von **Ch. Tamm** und **J. P. Rosselet**.

(11. VII. 53.)

Kürzlich berichteten *Hauenstein, Hunger & Reichstein*<sup>c)</sup> über die direkte Isolierung von Evomonosid (I) aus den Samen des Pfaffenhütchens *Evonymus europaea* L. (Celastraceae). Das erhaltene Evomonosid (I) zeigte die gleichen Eigenschaften wie ein früher zuerst von *Meyrat & Reichstein*<sup>a)</sup>, dann später von *Šantavy & Reichstein*<sup>b)</sup> gewonnenes Präparat. Die Analyse des gut getrockneten Glykosids passte sehr gut auf die Formel  $C_{29}H_{44}O_8$ , diejenige des Acetats auf die Formel eines Triacetats  $C_{35}H_{50}O_{11}$ <sup>c)</sup>. Als Zuckerkomponente konnte von *Meyrat & Reichstein*<sup>a)</sup>  $\alpha$ -L-Rhamnose festgestellt werden. Dementsprechend lässt sich für das Aglykon die Formel  $C_{23}H_{34}O_4$  ableiten, wobei vermutet wurde, dass es sich um Digitoxigenin handeln könnte.

Diese Vermutung konnte nun eindeutig durch weitere Versuche bestätigt werden, über die wir im folgenden kurz berichten möchten. Zunächst versuchten wir das Digitoxigenin- $\alpha$ -L-rhamnosid- $\langle 1,5 \rangle$  durch Teilsynthese herzustellen. Dieser Stoff müsste mit Evomonosid (I) identisch sein, wenn die geäußerte Vermutung richtig ist. Die nach früheren Angaben<sup>3)</sup> durchgeführte Reaktion von Digitoxigenin (III) mit Acetobrom-L-rhamnose in Gegenwart von  $Ag_2CO_3$  ergab nach Verseifung mit  $KHCO_3$  und Chromatographie der ätherlöslichen Anteile des Verseifungsprodukts an  $Al_2O_3$  einen einzigen, zuckerhaltigen krist. Stoff, der von Evomonosid (I) verschieden war. Er liess sich in ein krist. Acetat überführen, das von Evomonosid-triacetat (II) ebenfalls stark verschieden war. Die Analysenwerte und die positive Reaktion mit Tetranitromethan sprechen für das Vorliegen von Anhydrodigitoxigenin-L-rhamnosid (V) und dessen Acetat VI. Da bei der *Königs-Knorr*-Synthese<sup>4)</sup> nach *Fletcher & Hudson*<sup>5)</sup> unabhängig von der Konfiguration der Acetohalogenose an C-1 vorwiegend dasjenige Glykosid entsteht, bei dem die funktionellen

<sup>1)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

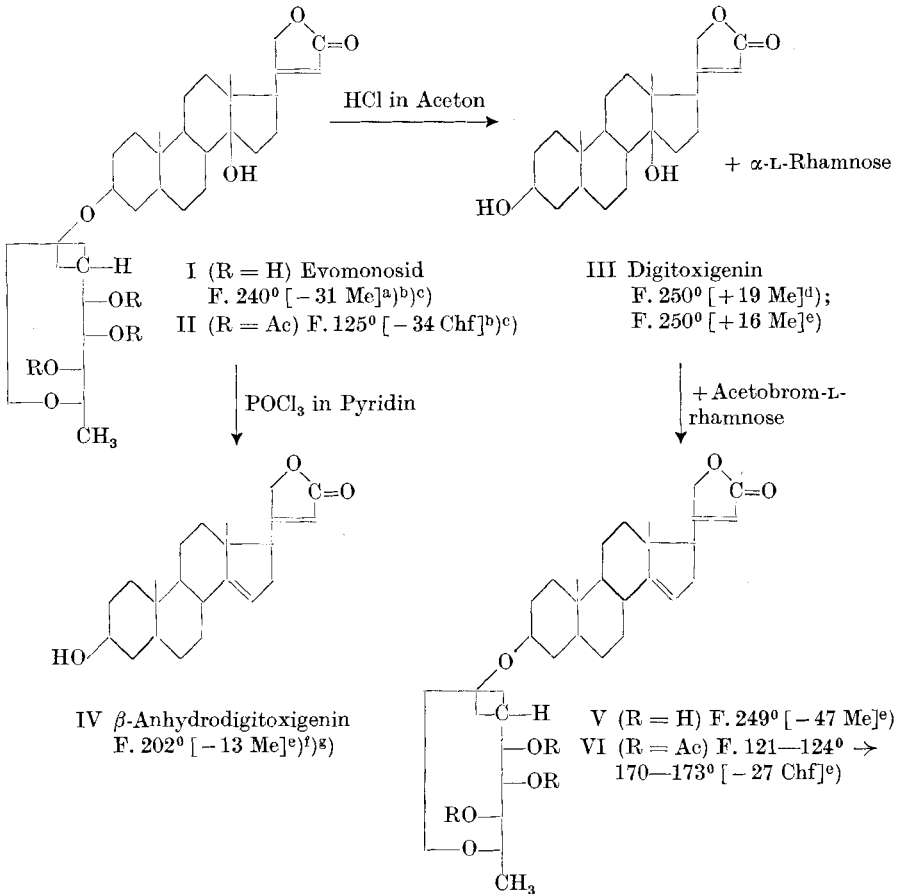
<sup>2)</sup> 116. Mitteilung: *S. Pataki, Kuno Meyer & T. Reichstein*, Helv. **36**, 1295 (1953).

<sup>3)</sup> *K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein*, Helv. **33**, 1541 (1950); *K. Reyle & T. Reichstein*, Helv. **35**, 98 (1952).

<sup>4)</sup> *W. Königs & E. Knorr*, Sitzungsber. der Bayr. Akad. Wiss. München **30**, 103 (1900); B. **34**, 957 (1901).

<sup>5)</sup> *H. G. Fletscher Jr. & C. S. Hudson*, Am. Soc. **72**, 4173 (1950); vgl. auch *H. G. Fletscher Jr., R. K. Ness & C. S. Hudson*, Am. Soc. **73**, 3698 (1951).

Gruppen an C-1 und C-2 des Zuckeranteils in trans-Stellung zueinander stehen, dürfte es sich bei V um das  $\alpha$ -L-Rhamnosid eines Anhydrodigitoxigenins handeln. Der Vergleich der molekularen Drehungen nach *Klyne*<sup>1)</sup> spricht für diese Annahme (vgl. Tabelle I). Bei der Hydrierung von V mit  $\text{PtO}_2$  in Eisessig wurden 1,91 Mol Wasserstoff aufgenommen, so dass höchstwahrscheinlich die relativ leicht



Ac =  $\text{CH}_3\text{CO}$ —. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Chf = Chloroform, Me = Methanol.

a) *A. Meyrat & T. Reichstein*, Pharm. acta Helv. **23**, 135 (1948).

b) *F. Santavy & T. Reichstein*, Helv. **31**, 1655 (1949).

c) *H. Hauenstein, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **36**, 87 (1953).

d) *A. Windaus & G. Stein*, B. **61**, 2436 (1928).

e) Experimenteller Teil dieser Arbeit.

f) *S. Smith*, Soc. **1935**, 1050.

g) *H. M. E. Cardwell & S. Smith*, Soc. **1953**, im Druck. Wir danken den Autoren für eine Kopie des Manuskripts, die sie uns vor der Publikation zugesendet haben.

1) *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 288th Meet. Biochem. J. **47**, xli (1950).

hydrierbare Doppelbindung in 14,15-Stellung vorliegt<sup>1)</sup>. Der Versuch, dasselbe Acetat VI aus Evomonosidtriacetat (II) durch Wasserabspaltung mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin zu bereiten, lieferte nicht dieses gesuchte Anhydroprodukt VI, sondern überraschenderweise als einziges kristallisierbares Produkt in geringer Ausbeute einen Stoff, der ungesättigt war, sich aber als zuckerfrei erwies. Er war nach Smp. und Drehung identisch mit  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenin (IV)<sup>2)</sup>.

Da diese Reaktion keinen eindeutigen Konstitutionsbeweis für Evomonosid (I) lieferte, griffen wir auf die Spaltung mit HCl in Aceton nach *Mannich & Siewert*<sup>3)</sup> zurück. Aus den chloroformlöslichen Anteilen erhielten wir nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in relativ guter Ausbeute als Hauptprodukt krist. Digitoxigenin (III), das sich in allen Eigenschaften mit authentischem Material als identisch erwies. Aus den leichter eluierbaren Anteilen wurde in ganz geringer Menge ein weiteres Kristallinat erhalten, das mit Tetranitromethan positiv reagierte. Es dürfte sich um ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenin handeln. Schon *Meyrat & Reichstein*<sup>4)</sup> hatten Evomonosid (I) nach *Mannich & Siewert* gespalten und aus den chloroformlöslichen Anteilen in geringer Menge drei von I verschiedene krist. Stoffe isoliert, die als „Substanzen C, D und E“ bezeichnet worden waren. Es ist sehr wahrscheinlich, dass „Substanz C“ mit  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenin (IV) und „Substanz E“ mit Digitoxigenin (III) identisch sind. Dies ist damals infolge von Analysefehlern nicht erkannt worden.

Tabelle I.

Substanz	$[\text{M}]_{\text{D}}^{20}$ <sup>4)</sup>
Evomonosid (I) <sup>a)</sup> . . . . .	$-161^0 \pm 10^0$ (Me)
Digitoxigenin (III) <sup>e)</sup> . . . . .	$+60^0 \pm 8^0$ (Me)
$\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin-L-rhamnosid<1,5> (V) <sup>e)</sup> . . . . .	$-236^0 \pm 10^0$ (Me)
$\beta$ -Anhydrodigitoxigenin (IV) <sup>f)</sup> . . . . .	$-47^0 \pm 7^0$ (Me)
I—III: Drehungsbeitrag der L-Rhamnose in I . . . . .	$-221^0 \pm 18^0$ (Me)
V—IV: Drehungsbeitrag der L-Rhamnose in V . . . . .	$-189^0 \pm 17^0$ (Me)
$\alpha$ -Methyl-L-rhamnosid-<1,5>; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -62,5^0$ (W) <sup>5)</sup> . . . . .	$-112^0$ (W)
$\beta$ -Methyl-L-rhamnosid-<1,5>; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +95,4^0$ (W) <sup>6)</sup> . . . . .	$+170^0$ (W)

<sup>1)</sup> Über die Hydrierbarkeit von Doppelbindungen in 8,14- bzw. 14,15-Stellung vgl. *H. M. E. Cardwell & S. Smith*<sup>5)</sup>.

<sup>2)</sup> Zur Bildung von  $\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigeninacetat ( $\beta$ -Anhydrodigitoxigeninacetat) aus Digitoxigeninacetat mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin vgl. *F. Hunziker & T. Reichstein*, *Helv.* **28**, 1472 (1945); siehe auch *Cardwell & Smith*<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> *C. Mannich & G. Siewert*, *B.* **75**, 737 (1942).

<sup>4)</sup> Me = Methanol, W = Wasser.

<sup>5)</sup> *E. Fischer*, *B.* **27**, 2985 (1894); *B.* **28**, 1158 (1895).

<sup>6)</sup> *E. Fischer, M. Bergmann & A. Rabe*, *B.* **53**, 2362 (1920).

Der Vergleich der molekularen Drehungen nach der von *Klyne*<sup>1)</sup> angegebenen Methode ergibt die in Tab. I angegebenen Werte.

Die L-Rhamnose ist somit mit III  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft, so dass dem Evomonosid (I) die Struktur von Digitoxigenin- $\alpha$ -L-rhamnosid zukommt.

Wir danken Herrn Prof. *T. Reichstein* für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Ratschläge.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* zur Verfügung, für die auch hier bestens gedankt sei.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in hier benützter Ausführungsform bis 200° etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse 3—5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über  $P_2O_5$  (mit Einwaage im Schweinchen). „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther oder Chloroform, Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Zuckerprobe nach früheren Angaben<sup>2)</sup>, der Chromatographien an alkalifreiem  $Al_2O_3$ <sup>3)</sup> nach der Durchlaufmethode<sup>4)</sup>.

$\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin-L- $\alpha$ -rhamnosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V) aus Digitoxigenin (III). 500 mg Digitoxigenin (III) vom Smp. 256—258° wurden in wenig Chloroform gelöst und durch Abdampfen mit 10 cm<sup>3</sup> Toluol im Vakuum bei 80° gründlich getrocknet, dann in 15 cm<sup>3</sup> frisch bereitetem abs. Dioxan gelöst, mit 1,2 g frisch bereitetem und über  $P_2O_5$  getrocknetem  $Ag_2CO_3$  und mit 20 cm<sup>3</sup> abs. Benzol versetzt. Es wurde eine früher beschriebene Apparatur verwendet<sup>5)</sup>. Unter kräftigem Rühren wurden bei 105—110° Badtemperatur 15 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel abdestilliert, dann während 3 Std. die Lösung von 1,2 g frisch bereiteter Acetobrom-L-rhamnose<sup>6)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Benzol zugetropft unter gleichzeitigem Abdestillieren der gleichen Menge Lösungsmittel. Nach Abfiltrieren und Nachwaschen der violetten Silbersalze mit Chloroform wurden nach Eindampfen der vereinigten Filtrate 1,7 g Rohprodukt erhalten, die sofort in 250 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und nach Versetzen mit einer Lösung von 2 g  $KHCO_3$  in 90 cm<sup>3</sup> Wasser 10 Tage bei 18° stehengelassen wurden. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum bei 30° und Einengen auf 80 cm<sup>3</sup> wurde nacheinander je dreimal mit Portionen von je 250 cm<sup>3</sup> Äther, Chloroform, Chloroform-Alkohol (9:1)<sup>7)</sup> und Chloroform-Alkohol (2:1)<sup>7)</sup> ausgeschüttelt. Alle Extrakte passierten 2 Scheidetrichter mit je 50 cm<sup>3</sup> Wasser. Nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Eindampfen im Vakuum wurden erhalten: 970 mg Ätherextrakt, 95 mg Chloroformextrakt, 160 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt und 125 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

*Ätherextrakt*: 970 mg roher Extrakt wurden an 40 g  $Al_2O_3$  chromatographiert: Fraktionen 1—8 (eluiert mit Benzol, Benzol-Chloroform (4:1) und (3:7)<sup>7)</sup> gaben wenig Öl (verworfen). Fraktionen 9—14 (eluiert mit Benzol-Chloroform (3:7) und Chloroform) (570 mg) gaben aus Methanol-Äther-Petroläther 395 mg rohes  $\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin- $\alpha$ -L-rhamnosid (V) vom Smp. 243—245°. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Wasser Nadeln vom Smp. 249—252°;  $[\alpha]_D^{22} = -46,9^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,080$  in Methanol).

10,89 mg Subst. zu 1,0015 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{22} = -0,51^\circ \pm 0,02^\circ$

1) *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 288th Meet. Biochem. J. **47**, xli (1950).

2) *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1750 (1951).

3) Bereitet nach *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292, Fussnote 2 (1944), aber bei 180—190° reaktiviert.

4) *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Discussions Faraday Soc. Nr. 7, 305 (1949).

5) *K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein*, Helv. **33**, 1541 (1950).

6) *E. Fischer, M. Bergmann & A. Rabe*, B. **53**, 2362 (1920).

7) Verhältnis der Volumina.

4,230 mg Subst. gaben 10,704 mg CO<sub>2</sub> und 3,210 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

Mikrohydrierung: 5,928 mg Subst. nahmen 0,565 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> auf.

(21,2°; 733 mm)<sup>1</sup>) (A.P.)

C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub> (502,63) Ber. C 69,29 H 8,42% Gef. C 69,06 H 8,49%

Doppelbindungszahl: 1,91

*Legal*-Reaktion und Zuckerprobe waren positiv, mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung.

Fraktionen 15–19 (eluiert mit Chloroform und Chloroform 1–20% Methanol enthaltend) gaben 295 mg amorphes Material. Fraktion 19 wurde acetyliert; doch konnten bisher keine Kristalle erhalten werden. *Chloroform-Extrakt*, *Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt* und *Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt* gaben sowohl nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch nach Acetylierung bisher keine Kristalle.

$\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin-L- $\alpha$ -rhamnosidtriacetat (VI) aus V. 100 mg  $\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin-L- $\alpha$ -rhamnosid (V) vom Smp. 243–245° wurden mit 2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> trockenem Acetanhydrid 16 Std. bei 32° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 110 mg Rohprodukt, das an 4 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Benzol und Benzol-Chloroform (4:1) eluierten Anteile gaben aus Äther-Petroläther 87 mg rohes  $\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin-L- $\alpha$ -rhamnosidtriacetat (VI) vom Smp. 137–140°. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther Nadeln vom Smp. 121–124° → 170–173°;  $[\alpha]_D^{20} = -27,1^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 1,100 in Chloroform).

11,01 mg Subst. zu 1,0015 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{20} = -0,33^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,039 mg Subst. gaben 9,905 mg CO<sub>2</sub> und 2,804 mg H<sub>2</sub>O (A.P.)

C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>10</sub> (628,73) Ber. C 66,86 H 7,69% Gef. C 66,92 H 7,77%

*Legal*-Reaktion und Zuckerprobe positiv, mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung.

$\beta$ -Anhydrodigitoxigenin (IV) aus II. 100 mg Evomonosidtriacetat (II) vom Smp. 124–127° wurden in 1,2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,8 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem POCl<sub>3</sub> und 0,01 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, 1 Std. bei 0°, dann 20 Std. bei 20° stehengelassen. Nach 10 Min. begann die Abscheidung von Pyridinhydrochlorid. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei 35° im Vakuum stark eingengt, mit 4 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt und bei 0° das überschüssige POCl<sub>3</sub> durch vorsichtige Zugabe von Eis zersetzt. Die übliche Aufarbeitung mit Äther-Chloroform (4:1) gab 76 mg Rohprodukt, das an 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Chloroform (4:1) bis (1:1) eluierten Anteile gaben aus Methanol-Äther zusammen 26 mg rohes  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenin (IV). Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther schmolz das Produkt bei 201–204°;  $[\alpha]_D^{20} = -14,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 1,016 in Methanol).

10,17 mg Subst. zu 1,0015 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{20} = -0,173^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

*Legal*-Reaktion positiv, Zuckerprobe negativ, mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung.

Spaltung von Evomonosid (I) mit HCl und Aceton: Digitoxigenin (III).

301 mg Evomonosid (I) vom Smp. 232–235° wurden in 50 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst, mit 0,5 cm<sup>3</sup> konz. HCl versetzt und 10 Tage bei 25° stehengelassen. Die klare, gelbe Lösung wurde mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, im Vakuum bei 30° zur Entfernung des Acetons stark eingengt, dann mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und nochmals auf 60 cm<sup>3</sup> eingengt. Nach Zugabe von 60 cm<sup>3</sup> Methanol wurde 25 Min. am Rückfluss gekocht, das Methanol im Vakuum entfernt, dann dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge gaben nach Waschen mit Wasser, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen 277 mg Rohprodukt, die an 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurden. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierbaren Fraktionen (11 mg) gaben aus Methanol-Äther 8 mg Kristalle vom Smp. 178–186°. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther Würfelchen vom Smp. 179–188°. Tetranitromethan gab eine starke Gelbfärbung. Der geringen

<sup>1</sup>) Hydrierung in Eisessig mit PtO<sub>2</sub>. Das Gesamtvolumen war nach rund 5 Min. aufgenommen. Bei weiterer Hydrierung während 5,5 Std. blieb das Volumen unverändert (A.P.)

Menge wegen wurde dieses Kristallisat nicht weiter untersucht. Die folgenden, mit Chloroform und Chloroform, das 0,5% Methanol enthält, eluierten Fraktionen (80 mg) gaben aus Methanol-Äther 60 mg rohes Digitoxigenin (III) vom Smp. 232—245°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther Prismen vom Smp. 250—254°;  $[\alpha]_D^{21} = +15,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,427$  in Methanol).

14,36 mg Subst. zu 1,0061 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = +0,225^\circ \pm 0,02^\circ$

4,445 mg Subst. gaben 12,049 mg CO<sub>2</sub> und 3,712 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,97 H 9,34%

Die Mischprobe eines stark zerriebenen Präparates vom Smp. 250—253° mit authentischem Digitoxigenin vom Smp. 246—252° schmolz bei 245—253°. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren genau gleich. Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils im Mikroanalytischen Laboratorium *A. Peisker* (*A. P.*), Brugg, durchgeführt.

### Zusammenfassung.

Evomonosid (I) aus den Samen von *Evonymus europaea* L. gibt bei der Spaltung mit HCl in Aceton als Hauptprodukt Digitoxigenin (III). I ist demnach Digitoxigenin-L-rhamnosid, wobei den molekularen Drehungswerten entsprechend  $\alpha$ -glykosidische Verknüpfung vorliegt. Der Versuch, I aus III und Acetobrom-L-rhamnose nach *Königs* und *Knorr* zu bereiten, lieferte nur krist.  $\Delta^{14}$ -Anhydrodigitoxigenin- $\alpha$ -L-rhamnosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V), das durch ein krist. Triacetat VI charakterisiert wurde. Evomonosid-triacetat (II) gab mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin nicht das erwartete VI, sondern krist.  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenin (IV).

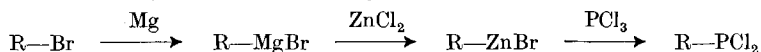
Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

## 163. Über Aryl-dichlorphosphine II

von *Th. Weil*, *B. Prijs* und *H. Erlenmeyer*.

(11. VII. 53.)

In einer ersten Mitteilung über Aryl-dichlorphosphine<sup>1)</sup> beschrieben wir deren Synthese nach folgendem Reaktionsschema:



Wir stellten nun noch eine Anzahl von bereits bekannten aromatischen und aliphatischen Dichlorphosphinen (Tab. 1, I–VII, IX, X) sowie das bisher unbekannte Cyclohexyl-dichlorphosphin (Tab. 1, VIII) nach dieser Methode dar und hydrolysierten diese Verbindungen zu den entsprechenden phosphinigen Säuren (Tab. 2), von denen einige noch durch ihre Salze mit Anilin charakterisiert wurden

<sup>1)</sup> Helv. **35**, 1412 (1952).