

Menge wegen wurde dieses Kristallinat nicht weiter untersucht. Die folgenden, mit Chloroform und Chloroform, das 0,5% Methanol enthielt, 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 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0,225^\circ \pm 0,02^\circ$

4,445 mg Subst. gaben 12,049 mg CO₂ und 3,712 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₄O₄ (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. H₂SO₄ 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 α -glykosidische Verknüpfung vorliegt. Der Versuch, I aus III und Acetobrom-L-rhamnose nach *Königs* und *Knorr* zu bereiten, lieferte nur krist. Δ^{14} -Anhydrodigitoxigenin- α -L-rhamnosid- $\langle 1,5 \rangle$ (V), das durch ein krist. Triacetat VI charakterisiert wurde. Evomonosid-triacetat (II) gab mit POCl₃ in Pyridin nicht das erwartete VI, sondern krist. β -Anhydrodigitoxigenin (IV).

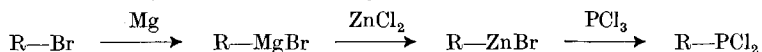
Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

163. Über Aryl-dichlorphosphine II

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

(11. VII. 53.)

In einer ersten Mitteilung über Aryl-dichlorphosphine¹⁾ 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 unbekanntes 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

¹⁾ Helv. **35**, 1412 (1952).

(Tab. 2, XI, XIII, XVIII). Die von uns ermittelten Konstanten dieser Verbindungen stimmen mit den Literaturangaben¹⁾ überein bis auf die des p-Bromphenyl-dichlorphosphin (Tab. 1, V); dieses zeigte den Smp. 55–60°, während das in der Literatur²⁾ beschriebene und ebenfalls als p-Bromphenyl-dichlorphosphin bezeichnete Reaktionsprodukt aus Brombenzol, PCl₃ und AlCl₃ flüssig ist, was wohl auf Verunreinigung durch die bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion meist auftretenden Isomeren zurückzuführen ist. Dass auch das von *W. J. Jones et al.*²⁾ beschriebene Produkt vorwiegend das p-Isomere enthält, zeigt die Übereinstimmung der Eigenschaften der aus beiden Präparaten als Hydrolysenprodukte zu erhaltenden phosphinigen Säuren.

Tabelle 1.
Dichlorphosphine R—PCl₂.

	R	Smp. °C	Sdp. °C/mm	Dichte (20°)	n _D ²⁰	Ausb. %
I	Phenyl . . .		99—101/11	1,356	1,603	32
II	p-Tolyl . . .	24	116,5/12		1,591	22
III	o-Tolyl . . .		127—129/12	1,317	1,598	38
IV	p-Äthylphenyl		85/0,4	1,239	1,584	17
V	p-Bromphenyl	55—60	65/0,8			8
VI	α-Naphtyl . .	55	135—137/0,5			17
VII	β-Naphtyl . .	41—45	110/0,2			9
VIII	Cyclohexyl . .		93—94,5/12	1,173	1,519	34
IX	Butyl		74/33	1,167	1,488	44
X	Benzyl. . . .		118—119/12	1,300	1,586	42

Tabelle 2.
Phosphinige Säuren R—P(OH)₂.

	R	Smp. °C	Anilinsalz Smp. °C	Absorptionsmaxima mμ	Spektrum Fig.
XI	Phenyl . . .	82	101	265; 272	1
XII	p-Tolyl . . .	104—106		263; 273,5	2
XIII	o-Tolyl . . .		94		
XIV	p-Äthylphenyl	62		262,8; 273,8; 312; 315; 323,5	3
XV	p-Bromphenyl	143		265,5; 276,5	4
XVI	α-Naphtyl . .	122—124		288; 318,5	5
XVII	β-Naphtyl . .	137		277,5; 310,5; 324,5	6
XVIII	Cyclohexyl . .		106—110		
XIX	Benzyl. . . .	Öl			

¹⁾ Vgl. *G. M. Kosolapoff*, *Organophosphorus Compounds*, New York 1950.

²⁾ *W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, W. E. Davis & L. H. Thomas*, Soc. **1947**, 1447.

Die Darstellung der beiden isomeren naphthyl-phosphinigen Säuren (Tab. 2, XVI und XVII) gab uns noch Gelegenheit, die etwas unbestimmten Literaturangaben über die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion zwischen Naphthalin und Phosphortrichlorid einer Nachprüfung zu unterziehen.

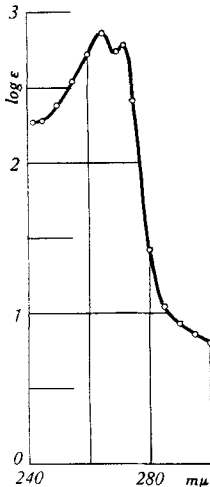


Fig. 1.

Phenyl-phosphinige Säure

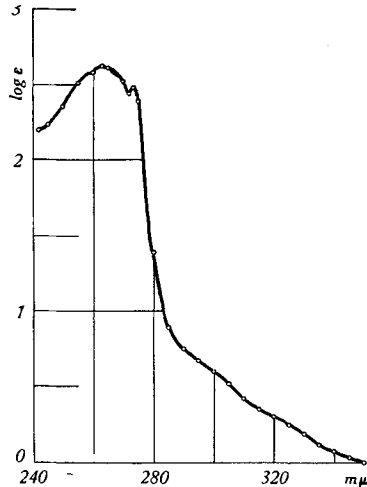


Fig. 2.

p-Tolyl-phosphinige Säure

Über die naphthyl-phosphinigen Säuren finden sich folgende Angaben: *W. Kelbe*¹⁾, der die α -naphthyl-phosphinige Säure aus α -Bromnaphthalin über die Hg-Verbindung darstellte, fand für diese Säure den Smp. 125—126°. *J. Lindner & M. Strecker*²⁾ stellten für das analog dargestellte β -Isomere den Smp. 106—108° fest³⁾. Für die in Gegenwart von AlCl_3 aus Naphthalin und PCl_3 nach Hydrolyse des Reaktionsprodukts gewonnene Säure fanden letztere Autoren hingegen den Smp. 137°; sie vermuteten auf Grund dieser Differenz, dass bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion das α -Isomere entsteht.

Bei unseren Versuchen stellten wir fest, dass der primär aus Naphthalin, PCl_3 und AlCl_3 sich bildende Komplex sehr stabil ist und sich nicht einfach durch Zusatz von Wasser oder POCl_3 in äquivalenter Menge zerlegen lässt⁴⁾. Wir fanden ferner, dass die Hydrolyse mit einem Überschuss an Wasser unter Oxydation zu einer Phosphonsäure führt. Diese Schwierigkeiten konnten wir jedoch durch Verwendung einer katalytischen Menge von AlCl_3 umgehen. Wir erhielten so in mässiger Ausbeute eine naphthylphosphinige Säure vom Smp. 138°.

¹⁾ B. 9, 1052 (1876); B. 11, 1501 (1878).

²⁾ M. 53/54, 274 (1929).

³⁾ *W. M. Pletz*, J. obšč. Ch. 7, 84 (1937); C. 1938 I, 4594, gibt für das auf anderem Wege erhaltene β -Isomere den Smp. 175° an. Es ist uns jedoch nicht gelungen, die Verbindung nach der von *Pletz* angegebenen Methode darzustellen. Vgl. auch *G. M. Kosolapoff*, l. c., S. 142.

⁴⁾ *B. Buchner & L. B. Lockhardt*, Am. Soc. 73, 755 (1951).

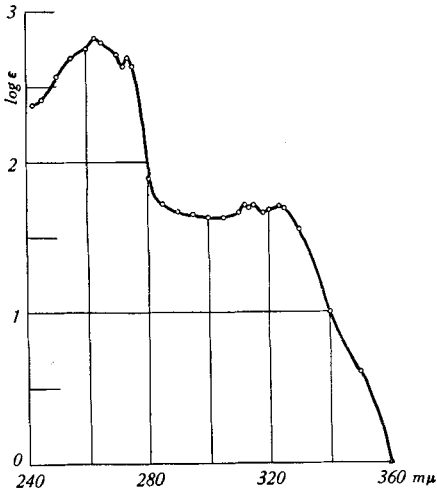


Fig. 3.
p-Äthylphenyl-phosphinige Säure.

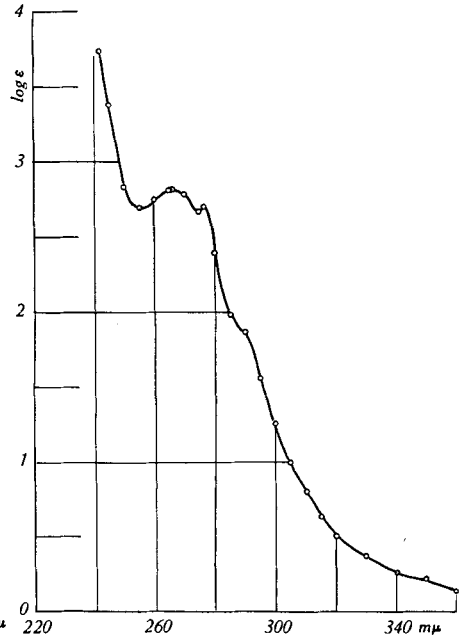


Fig. 4.
p-Bromphenyl-phosphinige Säure.

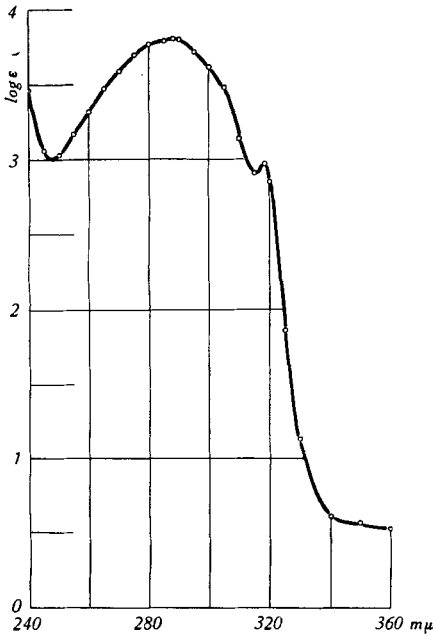


Fig. 5.
α-Naphtyl-phosphinige Säure.

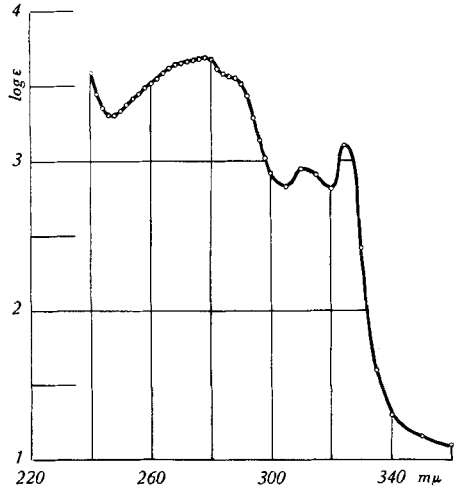


Fig. 6.
β-Naphtyl-phosphinige Säure.

Sie erwies sich als identisch mit der nach unserer Methode aus β -Bromnaphtalin über die *Grignard*-Verbindung erhaltenen β -naphtyl-phosphinigen Säure (XVII) vom Smp. 137°.

Die Substitution bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion ist folglich in β -Stellung des Naphtalinkerns erfolgt, im Gegensatz zur Vermutung von *Lindner & Strecker*¹⁾, deren über die Hg-Verbindung gewonnenes Präparat von β -naphtyl-phosphiniger Säure offenbar unrein war.

Wie wir feststellten, ist die beschriebene Modifikation der *Friedel-Crafts*'schen Methode bei der Darstellung von Dichlorphosphinen unter Verwendung katalytischer Mengen AlCl_3 auch bei Toluol an Stelle von Naphtalin als Reaktionskomponente anwendbar. Mit Benzol hingegen fand unter diesen Bedingungen keine Umsetzung statt.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien: Soweit die benötigten Bromide im Handel erhältlich waren, wurden sie durch einmalige Destillation gereinigt. Brombenzol wurde durch scharfe Fraktionierung mit einer *Widmer*-Kolonne vom p-Dibrombenzol abgetrennt. o- und p-Bromtoluol wurden nach einer von *W. Longuine*²⁾ gegebenen Methode — Bromierung von Toluol und anschliessende Trennung der Isomeren — dargestellt. p-Bromäthylbenzol gewannen wir aus p-Bromacetophenon durch *Clemmensen*-Reduktion (*Martin*-Modifikation) in 46-proz. Ausbeute³⁾. β -Bromnaphtalin stellten wir nach der Vorschrift von *D. A. Shirley*⁴⁾ dar.

Die Dichlorphosphine und die phosphinigen Säuren wurden nach der in der 1. Mitteilung⁵⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Anilinsalze der phosphinigen Säuren wurden durch Umsatz äquivalenter Mengen der Säure mit Anilin in Essigester als Lösungsmittel gewonnen und aus Essigester oder Alkohol umkristallisiert.

Cyclohexyl-dichlorphosphin (VIII). Die *Grignard*-Verbindung aus 30 g Cyclohexylbromid und 4,47 g Magnesium wurde mit 35 g ZnCl_2 (Überschuss) in Äther und anschliessend mit 40 cm³ PCl_3 umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir 11,6 g Cyclohexyl-dichlorphosphin (Tab. 1, VIII).

β -Naphtyl-phosphinige Säure nach der *Friedel-Crafts*-Methode: 10 g Naphtalin, 3 g AlCl_3 und 50 cm³ PCl_3 wurden 24 Std. in einem Ölbad von 110° am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der flüssige Anteil sorgfältig vom festen abdekantiert. Der flüssige Anteil wurde durch Destillation von PCl_3 befreit und der Rückstand sorgfältig unter Kühlung hydrolysiert. Die ausgefallene Säure wurde durch Umkristallisieren aus Wasser sowie aus Benzol gereinigt und zeigte den Smp. 138°. Eine Mischprobe mit β -naphtyl-phosphiniger Säure vom Smp. 137°, welche aus β -Bromnaphtalin über die *Grignard*-Verbindung dargestellt worden war (XVII), zeigte keine Smp.-Depression.

Die β -naphtyl-phosphinige Säure zeigt im Gegensatz zum α -Isomeren im UV.-Licht starke Fluoreszenz.

Die mit den von uns bereiteten Präparaten ermittelten Eigenschaften der Dichlorphosphine und der entsprechenden phosphinigen Säuren sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die UV.-Spektren der Verbindungen XI, XII und XIV—XVII⁶⁾ finden sich in Fig. 1—6.

1) M. 53/54, 274 (1929).

2) B. 4, 517 (1871).

3) Vgl. auch *P. Karrer, E. Schlittler, K. Pfäehler & F. Benz*, Helv. 17, 1516 (1934).

4) Preparation of organic intermediates, New York 1951, S. 52.

5) Helv. 35, 1412 (1952).

6) Aufgenommen in Chloroform von Dr. *P. Zoller* an der Organisch-Chemischen Anstalt mit einem *Unicam*-Spektrophotometer Modell SP 500.

Analysenresultate¹⁾.

Verbindung	Summenformel	Ber. %			Gef. %		
		C	H	N	C	H	N
II	C ₇ H ₇ Cl ₂ P	43,55	3,65		42,92	3,38	
IX	C ₄ H ₉ Cl ₂ P	30,21	5,70		29,68	5,60	
X	C ₇ H ₇ Cl ₂ P	43,55	3,65		43,54	3,74	
XIa ²⁾	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ NP			5,95			6,04
XII	C ₇ H ₉ O ₂ P	53,84	5,81		54,09	6,41	
XIIIa ²⁾	C ₁₃ H ₁₆ O ₂ NP	62,63	6,47	5,62	62,26	6,58	5,84
XIV	C ₈ H ₁₁ O ₂ P	56,46	6,52		55,82	7,06	
XV	C ₆ H ₆ O ₂ BrP	32,60	2,74		32,61	2,92	
XVI	C ₁₀ H ₉ O ₂ P	62,49	4,72		62,52	4,99	
XVII	C ₁₀ H ₉ O ₂ P	62,49	4,72		62,75	4,91	
XVIIIa ²⁾	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ NP	59,73	8,35	5,81	59,16	8,69	5,67

SUMMARY.

The preparation of some dichlorophosphines by the method given earlier is described.

It is shown that the reaction of naphthalene with PCl₃ and AlCl₃ leads to β-naphthyldichlorophosphine.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

164. Zur Konstitution von Demecolcin (Substanz F) aus *Colchicum autumnale* L.

Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate 35. Mitteilung³⁾

von F. Šantavý, R. Winkler und T. Reichstein.

(18. VII. 53.)

Aus den Zwiebeln der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale* L.) ist zuerst von Šantavý⁴⁾⁵⁾ ein neuer Stoff isoliert und als Substanz F bezeichnet worden. Derselbe Stoff konnte später auch aus den Blüten⁶⁾, Blättern⁷⁾ und Samen⁸⁾⁹⁾ von *Colchicum autumnale*

¹⁾ Die Analysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel). ²⁾ Anilinsalz.

³⁾ 34. Mitteilung. Chem. Listy **47**, Nr. 8 (1953) im Druck.

⁴⁾ F. Šantavý, Chem. Listy **42**, 177 (1948); Chem. Abstr. **44**, 9518 (1950).

⁵⁾ F. Šantavý, Pharm. acta Helv. **25**, 248 (1950); C. **1952**, 3844.

⁶⁾ F. Šantavý, Coll. Trav. Chim. Tchecoslov. **15**, 552 (1950); Chem. Abstr. **46**, 126 (1952).

⁷⁾ F. Šantavý, J. Lípova & E. Coufalík, Československá farmacie **1**, 239 (1952); Chem. Abstr. **46**, 10545i (1952).

⁸⁾ F. Šantavý & T. Reichstein, Helv. **33**, 1606 (1950).

⁹⁾ F. Šantavý & M. Talaš, Chem. Listy **47**, 232 (1953).