

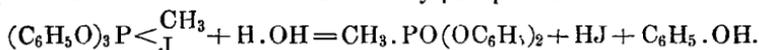
176. A. Michaelis und B. Kaehne:  
 Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen.  
 Phosphorigsäureester oder *O*-Phosphine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Resultate liessen es nicht uninteressant erscheinen, auch das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester zu erforschen, d. h. zu denjenigen Derivaten des Phosphortrichlorides, in denen die Chloratome durch Oxyalkyle oder Phenolreste ersetzt sind, Verbindungen, für die ich schon früher die Bezeichnung *O*-Phosphine vorgeschlagen habe<sup>1)</sup>.

Es hat sich ergeben, dass bei längerem Erhitzen des Phenol-*O*-phospins,  $(C_6H_5O)_3P$ , oder der entsprechenden *p*- oder *m*-Kresolverbindung mit Jodmethyl im Wasserbade, letzteres addirt wird, indem eine *O*-Phosphoniumverbindung, z. B.  $(C_6H_5O)_3P < \underset{J}{CH_3}$ , als fester krystallinischer Körper entsteht, der sehr leicht veränderlich ist, indem er in Berührung mit Wasser bezw. Feuchtigkeit allmählich, mit verdünnter Natronlauge sofort Jodwasserstoffsäure und Phenol abspaltet und den Phenolester der Methylphosphinsäure liefert:



Jodäthyl reagirte bei weitem träger, sodass auch bei höherer Temperatur (200°) eine reine *O*-Phosphoniumverbindung nicht erhalten werden konnte. Dagegen bildet das Phenol-*O*-phosphin mit Benzylchlorid ein dickflüssiges Phosphoniumchlorid,  $(C_6H_5O)_3P < \underset{Cl}{CH_2.C_6H_5}$ , das mit Alkali den festen, schön krystallisirenden Ester,



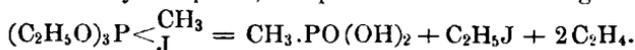
liefert.

Auch das *O*-Phosphin des Pseudocumenols,  $[(CH_3)_3C_6H_2O]_3P$ , vereinigt sich leicht mit Jodmethyl zu einer Phosphoniumverbindung, welche mit Alkali den festen Pseudocumenolester der Methylphosphinsäure,  $CH_3.PO[OC_6H_2(CH_3)_3]_2$ , bildet (Jedamski), und ebenso hat Hr. Rocholl gezeigt, dass das *O*-Phosphin des *p*-Monochlorphenols eine feste, gut krystallisirende Phosphoniumverbindung liefert. Die Reaction ist also eine allgemeine.

Durch Erhitzen aliphatischer *O*-Phosphine, wie z. B. des Aethylphosphorigsäureesters,  $(C_2H_5O)_3P$ , mit Jodmethyl konnte eine Phosphoniumverbindung nicht erhalten werden, doch ergaben die erhalte-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2557.

nen Reactionsproducte, dass sich wahrscheinlich zunächst eine solche bildet, dass sich diese aber sogleich weiter in Methylphosphinsäure, Jodäthyl und Aethylen spaltet, entsprechend der Gleichung:



Es gelang, die Methylphosphinsäure in dieser Weise rein und krystallisirt zu erhalten.

### Experimenteller Theil.

Triphenolmethyl-*O*-phosphoniumjodid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{array} \right.$ .

13 g Phenolphosphorigsäureester,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ , (1 Mol.), das nach der Methode von Anschütz und Emery<sup>1)</sup> dargestellt war, wurden mit 8 g Jodmethyl (1 Mol.) unter Abkühlung mit der Vorsicht eingeschmolzen, dass sich in der Capillare kein Jod ausschied und das Rohr 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es hatte sich dann eine dunkelbraune, dicke Flüssigkeit gebildet, welche sich in trockenem Aether nur theilweise löste. Dieselbe wurde im Scheidetrichter wiederholt mit ganz trockenem (wasser- und alkohol-freiem) Aether ausgeschüttelt, bis dieser sich kaum noch färbte, wobei die immer consistenter werdende Flüssigkeit allmählich krystallinisch erstarrte. Da die erhaltene feste Verbindung ausserordentlich hygroscopisch war, wurde zur Analyse ein Theil in ein Wägeröhrchen gebracht, hierin nochmals mit Aether ausgeschüttelt, dann ersterer abgegossen und durch Erwärmen im Vacuum völlig entfernt. Eine Jodbestimmung ergab alsdann, dass 1 Mol. Jodmethyl addirt war.



Bei einer zweiten Darstellung wurde das Gemisch 48 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Diesmal erstarrte der dickflüssige Rohrinhalt in einer Kältemischung fast vollständig und beim Ausschütteln mit Aether wurde eine fast farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten. Die Jodbestimmung ergab wieder auf obige Formel stimmende Zahlen:



Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich in der That der Phosphorigsäurephenolester mit Jodmethyl zu einer *O*-Phosphoniumverbindung vereinigt. Der Schmelzpunkt derselben lag, so gut er bei der leicht veränderlichen Natur der Verbindung bestimmt werden konnte, bei 70–75°.

An der Luft zerfliesst die *O*-Phosphoniumverbindung zu einem braunen Oel, ebenso unter Wasser; durch Schütteln mit Natronlauge wird dieses Oel farblos, indem gleichzeitig in der alkalisch-wässrigen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 96; 239, 309

Flüssigkeit Jodnatrium und Phenol gelöst sind. Das wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelte Oel wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether verdunstet. Der Rückstand wurde dann im Vacuum destillirt, wobei zwischen 190° und 195° unter 11 mm Druck eine farblose Flüssigkeit überging. Dieselbe ergab bei der Analyse auf die Formel  $C_{13}H_{13}PO_3$  stimmende Zahlen:

Ber. C 62.90,	H 5.24.	P 12.50.
Gef. » 63.41, 62.64, 62.90,	» 5.95, 5.44, 5.33,	» 12.49.

Bezüglich der Phosphorbestimmung ist zu bemerken, dass der Phosphor in der Verbindung sehr fest gebunden ist. Beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° wurde nur wenig Phosphorsäure gebildet; eine quantitative Bestimmung ergab nur 4.40 pCt. Phosphor. Erst durch Glühen der Verbindung mit Kalk im Sauerstoffstrom nach der Methode von Brügelmann gelang es, die Gesamtmenge des Phosphors zu bestimmen. Die Substanz reducirte ferner nicht mehr eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid (wie der Phosphorigsäureester) und wurde durch alkoholisches Kali in Phenol und Methylphosphinsäure gespalten, welch' letztere in Form ihres Silbersalzes isolirt wurde. Danach lag der Phenolester der Methylphosphinsäure vor:



der aus der Phosphoniumverbindung nach der Gleichung:

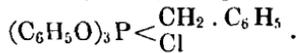


gebildet war.

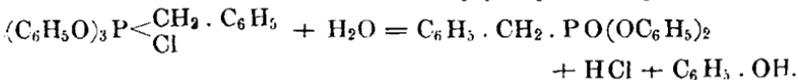
Der Phenolester der Methylphosphinsäure, der nach dieser Methode leicht erhalten werden kann, ist, wie schon angegeben, zunächst ein farbloses Oel, das auch beim Abkühlen nicht erstarrte; nach eingetretener Winterkälte bildeten sich jedoch beim Aufbewahren in dem Oel kleine Krystalle und beim Umschütteln erstarrte nun die ganze Masse. Dieselbe schmolz nach dem Abpressen auf der Thonplatte bei 36—37° und zeigte genau dieselbe Zusammensetzung wie oben. Der Ester ist also ein fester Körper, der, einmal geschmolzen, nur langsam wieder erstarrt. Ebenso wie durch alkoholisches Kali wird derselbe auch durch Eingiessen in rauchende Salpetersäure verseift, indem Methylphosphinsäure und Dinitrophenol entstehen.

Jodäthyl wirkt auf den Phosphorigsäurephenolester bei weitem schwerer ein. Beim Erhitzen des Gemisches auf 200° entstand wohl ein in Aether unlösliches Oel, das jedoch nicht krystallinisch erstarrte, und aus dem durch Natronlauge reiner Aethylphosphinsäurephenolester nicht zu erhalten war.

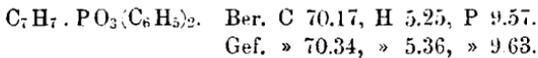
Unter Anwendung von Benzylchlorid erhielten wir dagegen leicht das  
Triphenol-benzyl-*O*-phosphoniumchlorid,



Erhitzt man gleiche Moleküle Phenolphosphorigsäureester (15 g) und Benzylchlorid (6 $\frac{1}{2}$  g) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so findet noch keine Einwirkung statt. Auch beim Erhitzen auf 150°, 160°, 170° erfolgte nur geringe Reaction; erst bei 175° nahm das Product eine syrupartige Consistenz an und war in Aether nur theilweise löslich. Durch Ausschütteln mit demselben entstand eine dicke gelbliche Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch erstarrte und deswegen auch nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte. Das Verhalten derselben zeigte jedoch, dass ein Benzyl-*O*-phosphoniumchlorid vorlag. Mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, spaltete sich dieselbe genau wie die Methylphosphoniumverbindung in Chlorwasserstoffsäure, Phenol und Benzylphosphinsäurephenolester:



Das Phenol liess sich leicht aus der alkalischen Lösung ab-scheiden und als solches nachweisen. Der Benzylphosphinsäureester wurde mit Aether ausgeschüttelt und schied sich beim Verdunsten des-selben krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Petroläther erwies sich derselbe als rein.



Der Ester bildet kleine weisse Krystalle, die bei 60° schmelzen und in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich sind.

Tri-*p*-Kresol-*O*-phosphoniumjodid,  $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{array} .$

Das Tri-*p*-Kresol-*O*-phosphin,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ , (oder der *p*-Kresylphosphorigsäureester) wurde in ähnlicher Weise wie die Phenol-*o*-phosphinverbindung durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphortrichlorid auf 3 Moleküle *p*-Kresol dargestellt. Bei der Destillation ging der Ester unter 10 mm Druck bei 250--255° über.



Der Ester bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche alkoholische Sublimatlösung schon in der Kälte stark reducirt, in Aether, Benzol, Alkohol u. s. w. leicht löslich ist und durch Kochen mit Wasser in phosphorige Säure und *p*-Kresol zerfällt.

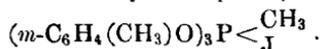
Durch Erhitzen dieses Esters (15 g) mit Jodmethyl (6 g) während 12 Stunden im Wasserbad bildete sich eine dunkle syrupdicke Flüssigkeit, die zwar in einer Kältemischung erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmolz und auch durch Schütteln mit Aether,

in welchem sie unlöslich war, nicht fest wurde. Es liess sich deshalb auch hier die Phosphoniumverbindung nicht analysenrein erhalten. Mit Alkali zersetzte sie sich entsprechend den schon beschriebenen *O*-Phosphoniumverbindungen in *p*-Kresol, Jodwasserstoffsäure und Methylphosphinsäure-*p*-kresylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ :

Ber. P 11.23. Gef. P 11.18.

Der Ester bildet eine bei  $220-225^\circ$  unter 12 Druck siedende Flüssigkeit, die auch beim Aufbewahren (bis jetzt) nicht erstarrte.

Tri-*m*-kresolmethyl-*O*-phosphoniumjodid,



Das *m*-Kresol-*o*-phosphin,  $(\text{m-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ , entsprechend der *p*-Verbindung erhalten, bildet eine bei  $235-238^\circ$  unter 7 mm (bei  $240-243^\circ$  unter 10 mm) Druck siedende, farblose Flüssigkeit.

Ber. P 8.81. Gef. P 8.87.

Dieses *O*-Phosphin verbindet sich besonders leicht mit Jodmethyl. Erhitzt man gleiche Moleküle dieser Verbindungen im Wasserbad, so ist die Reaction schon nach fünf Stunden beendet. Die gebildete, dunkelbraune, ölige Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen sofort der ganzen Menge nach krystallinisch. Da diese feste Substanz jedoch sehr hygroskopisch war, so wurde zur Analyse ein Theil derselben in ein Wäggläschen gebracht, in diesem mit trockenem Aether mehrmals ausgeschüttelt und das dann erhaltene, fast farblose, krystallinische Pulver von noch anhaftendem Aether durch Verdunsten im Vacuum, zuletzt unter Erwärmen, befreit.

Ber. J 25.63. Gef. J 25.37.

Der übrige Theil der mit Aether gereinigten Phosphoniumverbindung wurde in bekannter Weise mit Natronlauge zersetzt. Der so erhaltene Methylphosphinsäure-Kresylester bildete eine farblose, bei  $200-205^\circ$  unter 7 mm Druck siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen nur dickkölig wurde, ohne krystallinisch zu erstarren.

Ber. P 11.23. Gef. P 11.21.

Jodäthyl wirkt bei  $115-120^\circ$  auf das *m*-Kresol-*O*-phosphin ein, ohne dass es jedoch gelang, eine reine Phosphoniumverbindung oder einen reinen Aethylphosphinsäureester zu erhalten.

Das Pseudocumenol-*O*-phosphin,  $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{O})_3\text{P}$ , das am Besten durch Erhitzen des primären *O*-Chlorphosphins mit Pseudocumenol erhalten wird, bildet eine dicke, bei  $270-274^\circ$  unter 16 mm Druck siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei  $17^\circ$  1.097 beträgt.

Ber. P 7.11. Gef. P 7.42.

Dasselbe verbindet sich mit dem Jodmethyl beim Erhitzen im Wasserbade leicht zu einer dickflüssigen, nicht erstarrenden Phosphoniumverbindung. Diese liefert mit Natronlauge den Methylphos-

phinsäure-Pseudocumenolester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{PO}[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2$ , als feste Substanz, die aus Aether schön krystallisirt.

Ber. C 68.67, H 7.53.

Gef. » 69.26, 69.11, » 7.54, 7.81.

Der Ester schmilzt bei  $79-90^\circ$ .

Das *p*-Chlorphenol-*O*-phosphin,  $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ , das nach den Untersuchungen des Hrn. Rocholl durch Erhitzen von 1 Molekül Phosphortrichlorid mit 3 Molekülen *p*-Cl. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  auf  $150^\circ$  im Oelbad erhalten wird, bildet eine farblose Krystallmasse, die bei  $49^\circ$  schmilzt und bei  $290-297^\circ$  unter 15 mm Druck siedet.

Ber. Cl 25.66, P 7.50.

Gef. » 25.35, » 7.79.

Mit Jodmethyl verbindet sich dasselbe leicht zu einer festen Phosphoniumverbindung, die durch Reinigen mit Aether in gelbweissen Kryställchen erhalten wird.

Ber J 22.86. Gef. J 23.44.

Dieses *O*-Phosphoniumjodid schmilzt bei  $71^\circ$  und hält sich im verschlossenen Gefäß beim Aufbewahren unverändert.

Der daraus erhaltene Methylphosphinsäure-*p*-chlorphenolester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ , ist flüssig und siedet unter 20 mm Druck bei etwa  $245^\circ$ .

Ber. Cl 22.39. Gef. Cl 22.78.

#### Jodmethyl und Triäthylphosphorigsäureester.

Jodäthyl wirkt nach Jaehne<sup>1)</sup> auf Aethylphosphorigsäureester garnicht ein. Bei  $230^\circ$  wurde vielmehr nur der Ester für sich zersetzt und zwar nach der früher von Zimmermann<sup>2)</sup> aufgestellten Gleichung:



Die angewandte Menge Jodäthyl wurde durch Destillation zurück erhalten.

Wir hofften unter Anwendung des bei weitem reactionsfähigeren Jodmethyls zu wesentlich anderen Resultaten zu gelangen.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und des genannten Esters im Wasserbade erfolgte keine Einwirkung, ebenso nicht als wir das Gemisch successive auf  $110^\circ$ ,  $125^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $175^\circ$ ,  $200^\circ$  erhitzen. Bei 12-stündigem Erhitzen auf  $220^\circ$  zeigte der Rohrinhalt jedoch deutliche Veränderung, indem sich eine untere helle und dünnflüssige und eine obere milchige und syrupartige Schicht gebildet hatte. Beim Oeffnen des Rohres zeigte dasselbe sehr starken Druck durch ausströmendes brennbares Gas. Die untere dünnflüssige Schicht ergab sich bei der Destillation als reines, bei  $72^\circ$  siedendes Jodäthyl; die obere milchige Schicht erstarrte entweder beim Oeffnen des Rohres

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 274.

<sup>2)</sup> Dasselbst 175, 18.

sogleich, oder doch beim Abkühlen zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Untersuchung derselben ergab, dass dieselbe phosphorige Säure, Phosphorsäure und eine organische Verbindung, wahrscheinlich Methylphosphinsäure, enthielt. Um diese, wenn vorhanden, von den anorganischen Säuren zu trennen, wandten wir eine von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> angegebene Methode an.

Die ganze Menge der festen Substanz wurde danach in Salpetersäure gelöst und unter Zusatz von rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wodurch alle phosphorige Säure sicher in Phosphorsäure übergeführt wurde. Der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von in Wasser aufgeschlemmtem Bleioxyd behandelt. Das Gemisch der gebildeten Bleisalze wurde nun mit einer genügenden Menge von Essigsäure versetzt, welche das überschüssige Bleioxyd und etwa vorhandenes methylphosphinsaures Blei löste, während das phosphorsaure Blei zurückblieb. Es wurde dann das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade die Essigsäure entfernt. Es hinterblieb eine reichliche Menge einer weisslichen, krystallinischen, wallrathähnlichen Masse, die eine phosphorhaltige organische Säure darstellte und ganz der Beschreibung der Methylphosphinsäure durch Hofmann entsprach. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag nach völligem Austrocknen im Vacuum-Exsiccator bei 100–101°, während der der Methylphosphinsäure nach Hofmann bei 105° liegt. Auch war die Verbindung wie die genannte Säure unzersetzt flüchtig.

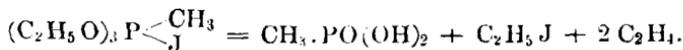
Zur Analyse wurde die Säure in das Silbersalz übergeführt, indem die wässrige Lösung derselben genau mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Silbernitrat versetzt wurde. Das Salz schied sich dann als weisser Niederschlag aus, dessen Silberbestimmung nach dem Trocknen zu der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{PO}_3 \text{Ag}_2$  führte.

Ber. Ag 69.62. Gef. Ag 68.67, 69.17, 69.41.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in der That Methylphosphinsäure vorlag.

Es war also ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas (wahrscheinlich Aethylen), Jodäthyl und Methylphosphinsäure gebildet, neben kleinen Mengen von phosphoriger Säure und Phosphorsäure, die augenscheinlich secundär erzeugt waren.

Danach ist es am wahrscheinlichsten, dass zuerst eine *O*-Phosphoniumverbindung entstanden war und sich diese unter Bildung der angegebenen Substanzen zersetzt hatte:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 105.

Man kann diese Reaction zur Darstellung der sonst schwer zu erhaltenden Methylphosphinsäure benutzen.

Die *O*-Phosphine verbinden sich nicht allein mit Jodmethyl, sondern noch leichter mit Chlor, mit Sauerstoff und Schwefel, wie dies z. B. Anschütz und Emery<sup>1)</sup> bei der Phenolverbindung gezeigt haben. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen *O*-Phosphine, z. B. das des Pseudocumenols. Besonders leicht addirt das schon oben erwähnte *O*-Phosphin des *p*-Chlorphenols. Dieses verbindet sich auch bei 24-stündigem Erhitzen mit Selen zu einem aus Alkohol leicht krystallisirenden Selenid,  $(C_6H_4ClO)_3PSe$ .

Ber. Se 17.35. Gef. Se 17.05.

Dasselbe bildet sehr beständige, glänzende, rein weisse Nadeln, die bei 88° schmelzen.

Die *O*-Phosphine verhalten sich also, ebenso wie die *N*-Phosphine, ganz analog den früher allein bekannten *C*-Phosphinen.

Rostock, April 1898.

**177. J. H. Ransom: Ueber die Reduction von Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat und über *o*-Oxyphenylurethan.**

[Vorläuf. Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wird Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat nach den Angaben Bender's<sup>2)</sup> durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure reducirt, so scheiden sich aus der verdünnten sauren Lösung weisse Krystalle (Schmp. 95° nach Bender) aus, deren Zusammensetzung der Formel



entsprechend gefunden wurde. Bender legte dann auch der Verbindung diese Constitution bei, und sie hat sich als solche in der Literatur eingebürgert, trotz des auffallenden Mangels an Basicität. Dieser Mangel bei einer so einfachen Aminoverbindung führte Hr.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **239**, 312.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **19**, 2268.