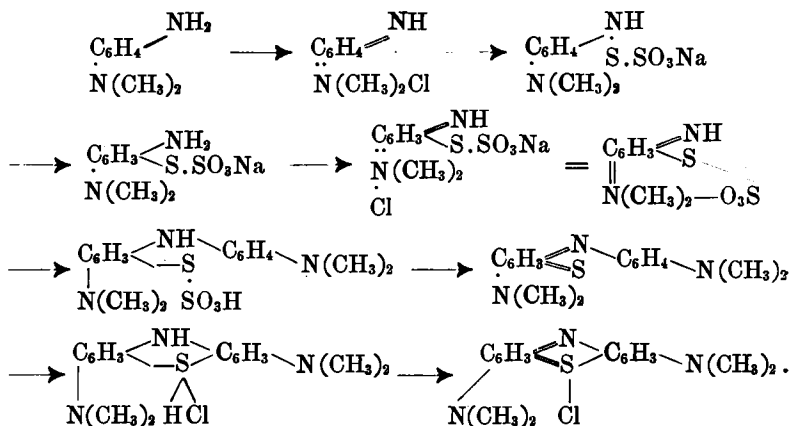
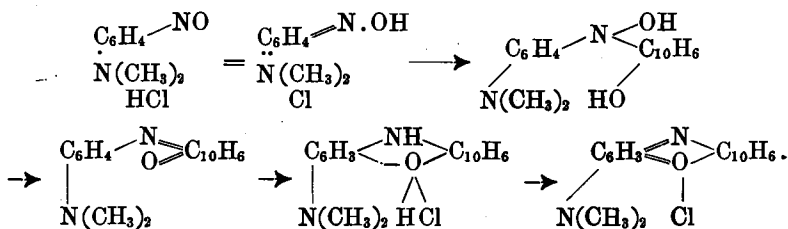


1. Methylenblau:



Bei der Methylenblausynthese tritt die Analogie mit der Safraninbildung noch deutlicher zutage, falls man den durch die Phasen Indamin, Indaminthiosulfonsäure, Thiazin gekennzeichneten Weg einschlägt.

2. Meldolablauf:



Dresden, den 28. Juni 1907.

483. A. Michaelis und G. Linus Linke: Über das Thio-phenol-S-chlorphosphin und dessen Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostok.]

(Eingegangen am 17. Juli 1907.)

Von den verschiedenen möglichen Chlorphosphinen und Oxychlorphosphinen sind die S-Chlorphosphine (nach der Nomenklatur von Michaelis¹⁾) R.S.PCl₂ und R.S.POCl₂ am wenigsten untersucht, indem nur zwei Derivate des letzteren, das Tri-thiophenol-

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 194; 326, 136.

S-phosphinoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_3\text{PO}$, und das Tri-thiophenol-*S*-phosphinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_3\text{PS}$, bekannt sind. Diese wurden von Schwarze¹⁾ darzustellen versucht und sind auch von Autenrieth und Hildebrandt²⁾ erhalten. Wir haben diese Verbindungen einer genauen Untersuchung unterworfen.

Thiophenol-*S*-chlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{PCl}_2$.

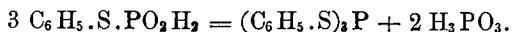
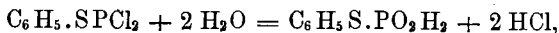
Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man 30 g Thiophenol (1 Mol.-Gew.) mit 50 g Phosphortrichlorid (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) in einem an einen Rückflußkühler angeschmolzenen Kolben (da alle Dichtungen sehr leicht angegriffen werden), wobei sogleich unter Gelbfärbung und Entwicklung von Salzsäure Reaktion erfolgt. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man den Kolbeninhalt 3 Stunden im Wasserbade und destilliert dann denselben aus einem Fraktionierkolben, bis das Thermometer 130° zeigt, wodurch das überschüssige Phosphortrichlorid fast ganz entfernt wird. Alsdann destilliert man im luftverdünnten Raum bei 10 mm Druck unter Zutritt von trockener Kohlensäure durch die Capillare weiter, bis die Temperatur auf 125° gestiegen ist, wechselt darauf die Vorlage und fängt nun das Thiophenol-*S*-chlorphosphin auf, das zwischen 125° und 140° übergeht. Dasselbe wird durch nochmalige Destillation unter 10 mm Druck ganz rein erhalten.

0.2440 g Sbst.: 0.3070 g CO_2 , 6.0695 g H_2O . — 0.3148 g Sbst.: 0.4281 g AgCl. — 0.2705 g Sbst.: 0.1421 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Ber. C 34.12, H 2.37, Cl 33.65, P 14.69.

Gef. » 34.30, » 2.84, » 33.62, » 14.68.

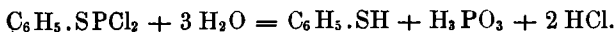
Das Thiophenol-*S*-chlorphosphin bildet eine wasserhelle, beim Aufbewahren gelblich werdende, etwas dickliche Flüssigkeit, welche bei 125° unter 10 mm Druck siedet und das spezifische Gewicht 1.2560 gegen Wasser von 15° besitzt. Es raucht an der Luft und besitzt einen unangenehmen Geruch. Wird das Chlorphosphin in einem offenen Schälchen 24 Stunden der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so bildet sich unter Entweichen von Salzsäure eine krystallinische Masse, die aus dem tertiären Thiophenol-*S*-phosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{P}$, und phosphoriger Säure besteht. Wahrscheinlich bildet sich zuerst die *S*-phosphinige Säure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{PO}_2\text{H}_2$, die aber gleich weiter in das genannte Phosphin und phosphorige Säure zerfällt:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 10, 234.

²⁾ Diese Berichte 31, 1014, 2111 [1898].

Bringt man die Verbindung dagegen mit Wasser zusammen, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung eine milchige Flüssigkeit, in der Salzsäure, phosphorige Säure und Thiophenol enthalten sind:



Es ist dies dadurch bedingt, daß unter diesen Umständen das tertiäre Phosphin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{P}$ in phosphorige Säure und Thiophenol übergeht.

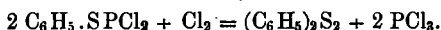
Eine *S*-phosphinige Säure läßt sich also nicht erhalten. Ebenso wenig ließen sich Ester derselben darstellen. Durch absoluten Alkohol wurde das *S*-Chlorphosphin so zersetzt, daß Thiophenol, Triäthyl-*O*-phosphin und Salzsäure entstanden



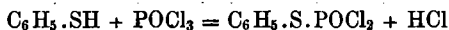
während sich bei Anwendung von Natriumalkoholat das tertiäre *S*- und *O*-Phosphin neben Chlornatrium bildeten:



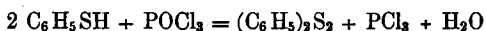
Nach der Analogie des Phenol-*O*-chlorphosphins¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OPCl}_2$, hätte sich erwarten lassen, daß das *S*-Chlorphosphin mit Chlor ein Tetrachlorid bilden würde. Das geschieht jedoch nicht, sondern es entsteht durch die Wirkung des Chlors immer sofort Phenyldisulfid und Phosphortrichlorid:



Auch ein *S*-Oxychlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{POCl}_2$ ließ sich nicht erhalten und zwar weder durch Einwirkung von chloresurem Kalium auf das *S*-Chlorphosphin noch durch Wechselwirkung von Thiophenol und Phosphoroxychlorid. Hierbei fand nicht eine Umsetzung nach der Gleichung:



statt, sondern es bildete sich Phosphortrichlorid, Phenyldisulfid, Salzsäure und Phosphorsäure. Wahrscheinlich fand die Einwirkung zunächst entsprechend der Gleichung:



statt und es setzte sich dann das Wasser mit dem im Überschuß vorhandenen Phosphoroxychlorid zu Salzsäure und Phosphorsäure um.

Dagegen gelang leicht die Darstellung von

Thiophenol-*S*-sulfochlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{PSCl}_2$.

Zu diesem Zweck wurden 5 g des *S*-Chlorphosphins mit 0.75 g Schwefel im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 120° erhitzt (nicht höher!) und das Reaktionsprodukt im luftverdünnten Raum oder mit Wasserdämpfen destilliert.

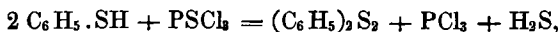
0.3854 g Subst.: 0.7565 g BaSO_4 .

Ber. S 26.33. Gef. S 26.27.

Das Sulfochlorid bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, siedet bei 168—170° unter 16 mm Druck und

¹⁾ Anschütz und Emery, Ann. d. Chem. **239**, 310.

wird von Wasser fast gar nicht angegriffen. Die Verbindung bildet sich nicht durch Erhitzen von Thiophenol mit überschüssigem Phosphorsulfochlorid am Rückflußkühler, sondern hierbei entsteht nur Phenyl-disulfid und Phosphortrichlorid:



während beim Erhitzen der entsprechenden Menge von Thiophenol und Phosphorsulfochlorid im Einschmelzrohr das unten beschriebene tertiäre *S*-Phosphinsulfid gebildet wird.

Tri-thiophenol-*S*-phosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{S})_3\text{P}$.

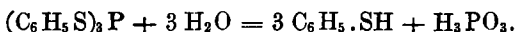
Diese Verbindung bildet sich immer als Nebenprodukt bei der Darstellung des Thiophenol-*S*-chlorphosphins und ist in dem über 140° unter 10 mm Druck siedenden Anteil des Rohproduktes enthalten. Fast quantitativ entsteht das *S*-Phosphin, indem man 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid mit 3 Mol.-Gew. Thiophenol oder 2 Mol.-Gew. Thiophenol-*S*-chlorphosphin mit 2 Mol.-Gew. Thiophenol im Ölbad auf 150° am Rückflußkühler erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird auf porösem Ton abgepreßt und der Rückstand aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert.

0.3104 g Sbst.: 0.6886 g CO_2 , 0.1240 g H_2O . — 0.2240 g Sbst.: 0.3354 g BaSO_4 . — 0.2815 g Sbst.: 0.0840 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Ber. C 60.36, H 4.19, S 26.81, P 8.66.

Gef. » 60.40, » 4.05, » 26.56, » 8.31.

Das tertiäre Thiophenol-*S*-phosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{S})_3\text{P}$, krystallisiert aus Äther in kurzen monoklinen Säulen¹⁾ mit scharf ausgeprägten Flächen und Winkeln, aus Alkohol in weißen, spießigen Krystallen mit unentwickelten Kanten und Flächen ohne Erkennbarkeit des Systems. Es schmilzt bei 76—77° und löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig und ist unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird es rasch zersetzt, indem Thiophenol und phosphorige Säure entstehen. Kochendes Wasser und siedender Alkohol greifen das Phosphin weniger leicht an, erhitzt man es aber mit diesen Substanzen im Einschmelzrohr einige Stunden auf 180°, so wird es ebenfalls vollständig in Thiophenol und phosphorige Säure übergeführt:

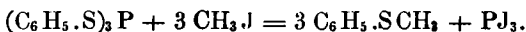


¹⁾ Über die Winkel der Krystalle ist näheres angegeben in der Dissertation des Hrn. Linus Linke: Über die Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf Thiophenol. Rostock 1902.

Das Thiophenol-*S*-phosphin hat zu den Elementen der Sauerstoffgruppe große Affinität, so daß es sich leicht in ein Oxyd, Sulfid und Selenid überführen läßt. Die Halogene dagegen werden nicht addiert, sondern spalten dasselbe, indem Halogenverbindungen des Phosphors und Phenyldisulfid entstehen.



Ebenso ist es bis jetzt nicht gelungen, analog dem Triphenol-*O*-phosphin ein Jodmethylat zu erhalten; es bildeten sich vielmehr auch hier Spaltungsprodukte, indem die Einwirkung gemäß der Gleichung verlief:



Tri-thiophenol-*S*-phosphinoxid, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_3\text{PO}$.

Man erhält diese Verbindung am besten aus dem Phosphin, indem man es fein gepulvert in 30-prozentiger Wasserstoffsuperoxyd (Merck) einträgt und das Ganze erwärmt. Es tritt dann eine lebhafte Reaktion ein, die mit einem plötzlichen Erstarren des vorher geschmolzenen Phosphins endigt. Die vom Wasser getrennte Masse wird dann auf porösem Ton abgepreßt und aus Äther umkrystallisiert. Man kann die Oxydation des Phosphins auch in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat ausführen, doch geht sie dann nicht so glatt von statten, indem neben dem Phosphinoxid auch immer etwas Phenyldisulfid und Phosphorsäure gebildet werden.

0.3150 g Sbst.: 0.6656 g CO_2 , 0.1170 g H_2O . — 0.2622 g Sbst.: 0.0753 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Ber. C 57.75, H 4.01, P 8.28.

Gef. » 57.62, » 4.12, » 8.27.

Das Trithiophenol-*S*-phosphinoxid oder der Phenolester der Trithiophosphorsäure bildet prachtvolle, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystalle des monoklinen Systems und schmilzt bei 115°. Es löst sich leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Wasser. Durch Kochen mit Wasser wird das Phosphinoxid in Thiophenol und Phosphorsäure gespalten.

Die früher von Schwarze durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Thiophenol erhaltene Verbindung, die er als Triphenyltrithiophosphat bezeichnet, bestand wahrscheinlich aus fast reinem Phenyldisulfid, da er den Schmelzpunkt zu 72° angibt und meinen Beobachtungen zufolge, wie schon oben angegeben, in der Tat so nur Phenyldisulfid entsteht. Dagegen wird das Phosphinoxid leicht erhalten, indem man zu 3 Mol.-Gew. in Äther suspendiertem Thiophenolnatrium 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid hinzufügt und einige Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem ätherischen

Filtrat krystallisiert die reine Verbindung. Autenrieth und Hildebrandt erhielten dieselbe durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Thiophenol mit Phosphoroxychlorid.

Tri-thiophenol-*S*-phosphinsulfid, $(C_6H_5.S)_3PS$.

Zur Darstellung dieses Körpers ist es nur nötig, die der Formel entsprechenden Mengen des tertiären Phosphins und Schwefels in etwas Schwefelkohlenstoff zu lösen und diese Lösung 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 120° zu erhitzen. Der beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand wird einige Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.2580 g Sbst.: 0.6094 g $BaSO_4$.

Ber. S 32.82. Gef. S 32.86.

Das Sulfid bildet meist blättrige Krystalle und schmilzt bei 86° . Es entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf in Äther oder Benzol suspendiertes Thiophenolnatrium oder durch Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Thiophenol im Einschmelzrohr auf 120 – 180° .

In ähnlicher Weise wurde es früher von Schwarze erhalten, während es Autenrieth und Hildebrandt durch Schütteln einer alkalischen Thiophenollösung mit dem Sulfochlorid gewannen.

Tri-thiophenol-*S*-phosphinselenid, $(C_6H_5.S)_3PSe$.

Diese Verbindung wird ganz ähnlich wie die vorhergehende aus dem Komponenten erhalten. Man verreibt 1 Teil Selen mit 3 Teilen des Thiophenol-*S*-phosphins in einer Porzellanschale innigst und erhitzt die mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff befeuchtete Masse 12 Stunden auf 200° . Der Versuch ergab, daß die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs die Vereinigung begünstigt, während ohne Zusatz desselben leicht Selen in rotbraunen Flocken ausgeschieden wurde. Der Rohrinhalt wurde mit Äther ausgezogen, das Filtrat verdunstet und der Rückstand nochmals aus Äther umkrystallisiert.

Zur Selenbestimmung wurde die Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört und aus dem Rohrinhalt das Selen nach der Methode von Michaelis abgeschieden.

0.4288 g Sbst.: 0.0688 g Se.

Ber. Se 18.08. Gef. Se 17.19.

Das Thiophenol-*S*-phosphinselenid krystallisiert in schönen, meßbaren, hellgelben, monoklinen Tafeln, schmilzt bei 95° und ist ohne Zersetzung in wasserfreiem Äther oder Schwefelkohlenstoff löslich. Wasserhaltige Lösungsmittel verändern die Verbindung. An der Luft färbt sie sich rotbraun.

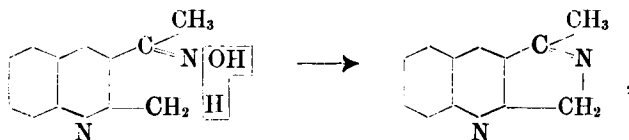
Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Thiophenol je nach den Versuchsbedingungen entweder ein primäres Chlorphosphin oder ein tertiäres *S*-Phosphin entsteht, während ein sekundäres Chlorphosphin nicht isoliert werden konnte. Das tertiäre *S*-Phosphin verhielt sich in mancher Beziehung ganz wie ein gewöhnliches oder *C*-Phosphin, z. B. wie Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, indem es sich ganz wie dieses leicht in ein Oxyd, Sulfid oder Selenid überführen ließ.

484. O. Stark: Über 3-Amido-2-methylchinolin.

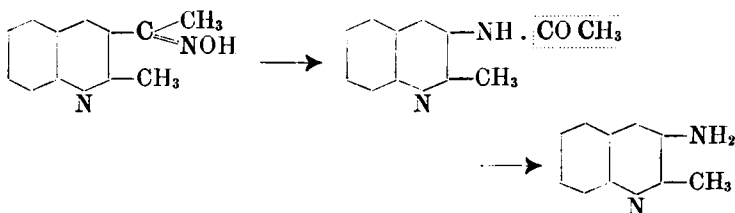
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1907.)

Bei Versuchen, aus dem Oxim des 2-Methyl-3-acetylchinolins durch Wasserabspaltung ein Methyl-chinolinpseudindol zu erhalten,



hatte ich das Oxim auch mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und, da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung überhaupt nicht eintrat, auf 180° erhitzt. Hierbei erhielt ich einen Körper, der sich durch eine auffallend schöne Fluorescenz seiner sauren Lösungen auszeichnete. Der Körper, den ich anfänglich für das gewünschte Indol hielt, hat sich bei genauer Untersuchung als das 2-Methyl-3-amidochinolin erwiesen, entstanden durch Beckmannsche Umlagerung des Oxims



und Abspaltung des Acetylrestes. Diesen Reaktionsverlauf habe ich nun bewiesen. Es gelang mir, die Beckmannsche Umlagerung auch auf andere Weise zu bewerkstelligen und das ursprüngliche Umlagerungsprodukt, die Acetylverbindung, zu isolieren. Letztere war nun