

**42. Gerhard Grüttner und Erich Krause:  
Neue heterocyclische Systeme. II.**

**Pyrrolidin-Analogue, in denen das Stickstoffatom durch  
Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt ist.**

[Aus dem Anorgan. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 21. Januar 1916.)

Vor einiger Zeit haben Grüttner und Wiernik gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut das Stickstoffatom im Piperidinring ersetzen können. Wir haben diese Untersuchung jetzt auf das nächst niedrige Ringsystem ausgedehnt, und es hat sich ergeben, daß sich die phosphor-, arsen- und antimonhaltigen Analogen des Pyrrolidins mit derselben Leichtigkeit bilden. Beim Phosphor und Arsen scheint das Zustandekommen des 5-Ringes sogar noch etwas glatter zu verlaufen als das des 6-Ringes.

Als beste Arbeitsweise hatte sich bei den Piperidin-Analogen die Umsetzung von Aryl-dichlor-phosphinen usw. mit der Magnesiumverbindung des 1.5-Dibrom-pentans erwiesen. Genau entsprechend bildeten sich bei der Einwirkung jener Verbindung auf die Magnesiumverbindung des 1.4-Dibrom-butans die Analogen des Pyrrolidins; diese können von den höher molekularen Verbindungen, die ihr Entstehen der synthetischen Wirkung des Magnesiums verdanken, durch fraktionierte Destillation im Vakuum leicht getrennt werden.

Siedepunkte, Molekulargewichte und Eigenschaften lassen keinen Zweifel darüber, daß tatsächlich die monomolekularen 5-gliedrigen Ringsysteme vorliegen. Die physikalischen Konstanten dieser Verbindungen und ihrer höheren Ringhomologen zeigen sehr weitgehende Gesetzmäßigkeiten, auf die später besonders eingegangen werden wird.

**Experimentelles.**

Cyclotetramethylen-phenyl-phosphin,  $(\text{CH}_2)_4 > \text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

In die Magnesiumverbindung aus 50 g 1.4-Dibrombutan<sup>2)</sup> in 200 ccm absolutem Äther wurden 25 g Phosphenylchlorid, mit dem dreifachen Volumen Äther verdünnt, unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln langsam eingetragen. Unter lebhafter Reaktion entstand

<sup>1)</sup> Grüttner und Wiernik, B. 48, 1413 [1915].

<sup>2)</sup> Zur Darstellung des 1.4-Dibrom-butans gingen wir aus von 1 kg Trimethylenbromid und 1 kg Trimethylenchlorbromid. Ersteres wurde uns von der Firma J. D. Riedel kostenfrei überlassen, letzteres von den mir aus der Leo-Gans-Stiftung gütigst zur Verfügung gestellten Mitteln beschafft. Ich spreche an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus. Grüttner.

ein weißer Niederschlag, der beim Umschwenken wieder in Lösung ging. Gegen Ende der Reaktion wurde der Kolbeninhalt durch ausgeschiedenes Magnesiumsalz dicklich. Darauf wurde der Äther im trocknen Wasserstoffstrom abdestilliert und die zurückbleibende, grauweiße, poröse Masse in Wasserstoff bei etwa 20 mm Druck der Destillation aus einem Metallbade unterworfen, bis bei einer Badtemperatur von 340—350° nichts Nennenswertes mehr überging.

Das nur schwach gelbgefärbte Destillat, das deutlich mehrere Schichten erkennen ließ, wurde bei vermindertem Druck im Kohlensäurestrom fraktioniert. Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 130°, dann folgte zwischen 135° und 136° die Hauptmenge und bis 145° noch ein kleiner Nachlauf des Phosphins. Im Kolben verblieb ein schwach gelbgefärbter, klarer, dickflüssiger Rückstand, dessen Menge etwa gleich der des überdestillierten Phosphins war<sup>1)</sup>. Die Fraktion 135—145° wurde noch einmal unter Kohlensäure destilliert. Dabei gingen nach ganz geringem Vorlauf 7—8 g analysenreines Cycлотetramethylen-phenyl-phosphin von 131—134° größtenteils schon beim richtigen Sdp.<sub>16—18 mm</sub> 132—133° über. Im Kolben blieben nur wenige Tropfen Rückstand.

Cycлотetramethylen-phenyl-phosphin ist ein farbloses Öl von sehr starkem charakteristischem Phosphingeruch; es raucht nicht und oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam an der Luft. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser; reduziert energisch neutrale und schwach salpetersaure Silbernitratlösungen.

0.3594 g Sbst.: 0.9606 g CO<sub>2</sub>, 0.2585 g H<sub>2</sub>O. — 0.2135 g Sbst.: 0.1439 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>P (164.14). Ber. C 73.11, H 7.98, P 18.91.

Gef. » 72.89, » 8.05, » 18.79.

0.4410 g Sbst. in 17.6 g C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>: 0.788° Gefrierpunktniedrigung<sup>2)</sup>.

Mol.-Gew. Ber. 164. Gef. 162.

$d_4^0 = 1.0502$ ;  $d_4^{10} = 1.0429$ ;  $d_4^{20} = 1.0354$ ;  $d_4^{30} = 1.0281$ ;  $d_4^{40} = 1.0208$ ;  $d_4^{22.5} = 1.0335$ ;  $n_D^{22.5} = 1.5894$ ;  $n_C^{22.5} - n_C^{22.5} = 0.02163$ .

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: Fällt beim Zusammengeben von verdünnt benzolischer Phosphinlösung mit einer solchen von Quecksilberchlorid als weißer Niederschlag aus. Prachtvoll ausgebildete, stark doppelbrechende und farbenzerstreuende Rhomboeder aus heißem Benzol, die nach geringem Sintern bei 143—144° unter Zersetzung schmolzen.

<sup>1)</sup> Über die Untersuchung dieses Rückstandes vgl. weiter unten.

<sup>2)</sup> Um jeden Fehler durch etwaige Oxydation zu vermeiden, wurde die Molekulargewichtsbestimmung im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther, spielend löslich in Pyridin und Homologen. Vor der Analyse wurde im Vakuum bei 60° über  $P_2O_5$  getrocknet.

0.4434 g Sbst.: 0.4460 g  $CO_2$ , 0.1226 g  $H_2O$ . — 0.4915 g Sbst.: 0.1219 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.3935 g Sbst.: 0.2556 g AgCl. — 0.3638 g Sbst.: 0.1930 g HgS.  $C_{10}H_{13}PHgCl_2$  (435.66). Ber. C 27.54, H 3.01, P 7.13, Cl 16.28, Hg 46.04. Gef. » 27.43, » 3.09, » 6.91, » 16.07, » 45.73.

Die Entstehung dieses Additionsproduktes und zahlreicher anderer, z. B. mit Schwefelkohlenstoff, Schwefel, Platinchlorwasserstoffsäure bei tertiären Alkyl-aryl-phosphinen, die bereits von Michaelis<sup>1)</sup> beobachtet wurde, zeigt, daß genannte Verbindungen noch keineswegs gesättigt sind, sondern noch sehr starke Nebenvalenzen betätigen. Das Gleiche konnte in neuester Zeit Ehrlich<sup>2)</sup> für Arsine und Arsenverbindungen nachweisen. Nach unseren Beobachtungen ist mit den dargestellten Verbindungen das Gültigkeitsbereich der Additionsreaktion noch lange nicht erschöpft. Cyclotetramethylen-phenyl-phosphin lieferte u. a. Additionsverbindungen mit Tetrachlorkohlenstoff,<sup>3)</sup> Hexachloräthan, Arsenrichlorid, Antimonrichlorid, Wismuttribromid, Siliciumtetrachlorid, Phenyldichlorarsin, Diphenylchlorarsin, Triäthylsiliciumchlorid, Zinntetrabromid, Diphenylzinndibromid. Diese Verbindungen zeichnen sich durch sehr geringe Löslichkeit aus.

Auch das Cyclotetramethylen-phenyl-arsin verbindet sich mit einer großen Anzahl der oben genannten Körper zu charakteristischen schwer löslichen Additionsprodukten. Mit der genaueren Untersuchung dieser interessanten Verbindungen sind wir zurzeit beschäftigt.

Alkyl-cyclotetramethylen-phenyl-phosphoniumjodide.

Jodmethylat: Unverdünntes Phosphin reagierte mit unverdünntem Jodmethyl bei Zimmertemperatur mit explosionsartiger Heftigkeit, auch in starker Verdünnung noch fast augenblicklich. Hierbei wurde ein farbloses Öl erhalten, das noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Jodäthylat: Das unverdünnte Phosphin reagierte bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Jodäthyl. Bei kurzem Erwärmen im Wasserbad erstarrte alles rasch zu einem weißen Krystallkuchen. Die nach dem Verjagen des überschüssigen Jodäthyls fast trockne, weiße Masse wurde mit Äther angerieben und aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Öfteres Umkrystallisieren ist unzumutbar, da sich auch bei Zusatz von

<sup>1)</sup> A. 181, 355 u. a. a. O.

<sup>2)</sup> B. 48, 1634 [1915].

<sup>3)</sup> B. 40, 1508 [1907].

etwas Jodalkyl zum Krystallisationsmittel die anfangs schneeweißen Salze gelb färben.

Weißes bis blaßgelbes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther und Petroläther. Schmp.  $122^{\circ}$  (unkorr.).

0.3612 g Sbst.: 0.1250 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.2535 g Sbst.: 0.1850 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{PJ}$  (320.1). Ber. P 9.70, J 39.65.

Gef. » 9.65, » 39.54.

Jod-*prim.*-propylat: Darstellung und Reinigung wie beim Jodäthylat. Ausbeute quantitativ. Schneeweißes flimmerndes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop zeigten sich durchsichtige, schön ausgebildete Tafeln. Schmp.  $153\text{--}154^{\circ}$  (unkorr.) bei raschem Erhitzen; bei langsamem Erhitzen zersetzte sich die Substanz kurz vor dem Schmelzen, so daß kein scharfer Schmelzpunkt erhalten wurde.

0.3461 g Sbst.: 0.5919 g  $\text{CO}_2$ , 0.1899 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4988 g Sbst.: 0.1650 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.2235 g Sbst.: 0.1550 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{PJ}$  (334.12). Ber. C 46.69, H 6.03, P 9.29, J 37.99.

Gef. » 46.64, » 6.14, » 9.22, » 37.49.

Jod-*sek.*-propylat: Weiße bis blaßgelbe, anscheinend etwas hygroskopische Krystalle, die auch nach mehrmaligem Umfällen stets etwas klebrig blieben und deshalb keine scharfen Schmelzpunkte zeigten.

Bei 2-stündigem Erhitzen im Wasserbade wurden auch Isoamyljodid und Äthylenbromid unter Bildung von gelblichen Ölen addiert, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Cyclotetramethylen-phenyl-arsin,  $(\text{CH}_2)_4\text{As.C}_6\text{H}_5$ .

In die Magnesiumverbindung<sup>9</sup> aus 70 g 1.4-Dibrom-butan in 300 ccm absolutem Äther wurden 65 g Phenylchlorarsin, mit der doppelten Menge absoluten Äthers verdünnt, unter Umschwenken und Kühlen eingetropft. Unter gelindem Sieden des Äthers bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder auflöste. Gegen Ende der Reaktion wurde der Kolbeninhalt durch ausgeschiedenes Magnesiumsalz dicklich. Nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbade wurde mit Wasser zersetzt, die Schichten ohne Ansäuern getrennt und die Ätherlösung zweimal mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Der Äther wurde im Kohlensäurestrom über Chlorcalcium abdestilliert, das zurückbleibende, fast ganz farblose Öl durch Glaswolle filtriert und in Kohlensäure fraktioniert.

Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer auf  $123^{\circ}$ , und jetzt ging unter 12—14 mm Druck die Hauptmenge des Arsins zwischen  $125^{\circ}$  und  $128^{\circ}$ , dann noch wenige Tropfen bis  $135^{\circ}$  über. Im Kolben verblieb ein sehr erheblicher Rückstand. Das von  $123\text{--}135^{\circ}$  Übergangene wurde noch einmal unter vermindertem Druck in Kohlen-

säure destilliert. Dabei gingen von 128—132° 17 g analysenreines Arsin, zum allergrößten Teil beim Sdp.<sub>15–16 mm</sub> 128.5° (unkorr.) als völlig farbloses Öl über. Im Kolben hinterblieb kein Rückstand.

Cyclotetramethylen-phenyl-arsin ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl von schwachem, nicht angenehmem Geruch. Es oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft und bleibt auch am Lichte monatelang unverändert. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.3305 g Sbst.: 0.6970 g CO<sub>2</sub>, 0.1875 g H<sub>2</sub>O. — 0.7347 g Sbst.: 0.5433 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>As (208.06). Ber. C 57.67, H 6.30, As 36.03.  
Gef. » 57.51, » 6.35, » 35.73.

0.2638 g Sbst. in 17.52 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.386° Gefrierpunktserniedrigung. —  
0.3445 g Sbst. in 17.52 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.496° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 208. Gef. 199, 202.

$d_4^{20} = 1.2997$ ;  $d_4^{10} = 1.2896$ ;  $d_4^{20} = 1.2794$ ;  $d_4^{30} = 1.2694$ ;  $d_4^{17} = 1.2824$ ;  
 $n_D^{17} = 1.6768$ ;  $n_F - n_C^{17} = 0.02434$ .

Chlorid: In eine Lösung des Arsins in absolutem Tetrachlorkohlenstoff wurde sorgfältig getrocknetes Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Das Chlorid schied sich bald in schönen farblosen Prismen ab, deren Menge sich beim Einengen der Lösung im Vakuum über Phosphorpentoxyd noch vermehrte. Diese wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Prachtvoll schneeartig verästelte Krystalle. Schmolzen scharf bei 120.5° (unkorr.) zu völlig klarem Öl. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol unter Zersetzung.

0.3525 g Sbst.: 0.5532 g CO<sub>2</sub>, 0.1550 g H<sub>2</sub>O. — 0.2847 g Sbst.: 0.1567 g As. — 0.2440 g Sbst.: 0.2495 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>AsCl<sub>2</sub> (278.98). Ber. C 43.01, H 4.70, As 26.87, Cl 25.42.  
Gef. » 42.80, » 4.92, » 26.60, » 25.30.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: Das Additionsprodukt entsteht beim Eingießen von verdünnter ätherischer Quecksilberchloridlösung in eine ebensolche des Arsins als feinpulveriger weißer Niederschlag. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, spielend löslich in Pyridin. Aus viel heißem Chloroform krystallisieren schöne, sehr regelmäßig ausgebildete, sechsseitige Blättchen. Schmp. 160—162° (unkorr.).

0.3685 g Sbst.: 0.1765 g HgS. — 0.3542 g Sbst.: 0.2098 g AgCl. —  
1.2545 g Sbst.: 0.4042 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

$C_{10}H_{13}AsHgCl_2$  (479.58). Ber. Hg 41.84, Cl 14.79, As 15.63.  
Gef. » 41.29, » 14.65, » 15.57.

Alkyl-cyclotetramethylen-phenyl-arsoniumjodide.

Jodmethylat: Beim Lösen des Arsins in überschüssigem Jodmethyl erfolgt nach einigen Augenblicken Ausscheidung eines schwach gelblichen Öles, dessen Menge beim Kochen noch zunimmt. In der Kälte erstarrte es langsam zu federförmigen Krystallen. Zur Reinigung wurde mit Äther angerieben, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung unter kräftigem Schütteln in viel kaltem Äther eingetropft, wobei sich die Substanz als weißes oder nur ganz blaßgelbliches Krystallpulver ausschied. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther. Schmp. 135–136° (unkorr.).

0.7200 g Sbst.: 0.9882 g  $CO_2$ , 0.3124 g  $H_2O$ . — 0.3622 g Sbst.: 0.1572 g  $As_2S_3$ . — 0.6682 g Sbst.: 0.4450 g AgJ.

$C_{11}H_{16}AsJ$  (350.01). Ber. C 37.71, H 4.61, As 21.42, J 36.26.  
Gef. » 37.43, » 4.86, » 20.97, » 36.00.

Jodäthylat: Beim einstündigen Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade als schwachgelbes, rasch erstarrendes Öl erhalten. Wie das Jodmethylat gereinigt. Blaßgelbes Krystallpulver. Schmp. 85–86° (unkorr.).

0.3845 g Sbst.: 0.2461 g AgJ. — 0.7340 g Sbst.: 0.3112 g  $As_2S_3$ .

$C_{12}H_{18}AsJ$  (364.02) Ber. J 34.87, As 20.60.

Gef. « 34.60, « 20.48.

Jod-*prim*-propylat: Wie das Jodäthylat dargestellt. Krystallisiert am schönsten aus viel heißem Propyljodid. Feine weiße Nadeln. Schmp. 123–124° (unkorr.). Die Schmelze erstarrte in schönen federförmigen Krystallen.

0.4462 g Sbst.: 0.6732 g  $CO_2$ , 0.2151 g  $H_2O$ . — 0.3955 g Sbst.: 0.1598 g  $As_2S_3$ . — 0.2797 g Sbst.: 0.1726 g AgJ.

$C_{13}H_{20}AsJ$  (378.04). Ber. C 41.27, H 5.33, As 19.83, J 33.57.

Gef. » 41.15, » 5.40, » 19.52, » 33.36.

Jod-*sek*-propylat: Nur ganz schwach gelbliches Krystallpulver. Schmelzpunkt nach Sintern 113–114° (unkorr.) unter Zersetzung.

0.3096 g Sbst.: 0.1918 g AgJ.

$C_{13}H_{20}AsJ$  (378.04). Ber. J 33.57. Gef. J 33.49.

*n*-Butyljodid und *iso*-Butyljodid wurden gleichfalls addiert. Die Verbindungen konnten noch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Cyclotetramethylen-phenyl-stibin,  $(CH_2)_4 > Sb.C_6H_5$ .

Zu der Magnesiumverbindung aus 50 g 1.4-Dibrom-butan in 200 ccm absolutem Äther wurden 40 g rohes<sup>1)</sup> Phenyldichlorstibin,

<sup>1)</sup> Dargestellt durch 70-stündiges Erhitzen von 60 g Triphenylstibin, 100 g Antimontrichlorid und 100 ccm Xylol auf 250°. Vergl. auch B. 48, 1759 [1915].

gelöst in der dreifachen Menge absoluten Äthers, unter Umschwenken und Kühlen langsam zugegeben. Die Weiterverarbeitung geschah wie beim Arsin, mit der Abänderung, daß die Operationen von Anfang an wegen der leichten Oxydierbarkeit des Stibins unter sorgfältigem Ausschluß von Luft im Wasserstoff- bzw. Kohlensäurestrom vorgenommen und das Ausschütteln mit Kalilauge unterlassen wurde. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende ölige Rückstand wurde unter 20—22 mm Druck im Kohlensäurestrom destilliert, bis bei 220° Badtemperatur nichts Nennenswertes mehr überging. Das Destillat wurde noch einmal unter gleichen Bedingungen fraktioniert. Hierbei gingen unter 20—22 mm Druck zwischen 154° und 160° etwa 15 g Cytotetramethylen-phenyl-stibin größtenteils schon beim richtigen Sdp.<sub>20–22 mm</sub> 156—158° (unkorr.) über.

Völlig farbloses, etwas dickliches Öl von unangenehmem Geruch. Trübt sich schon durch Spuren von Sauerstoff. Aus diesem Grunde wurde die Molekulargewichtsbestimmung bei Derivaten ausgeführt.

0.6123 g Sbst.: 1.0520 g CO<sub>2</sub>, 0.2853 g H<sub>2</sub>O. — 0.6308 g Sbst.: 0.3846 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Sb (253.3). Ber. C 47.37, H 5.17, Sb 47.45.

Gef. » 46.85, » 5.21, » 47.06.

$$n_D^{23} = 1.6313, n_F - n_C^{23} = 0.02737.$$

Chlorid: Beim Einleiten von trockenem Chlor in die Lösung des Stibins in Tetrachlorkohlenstoff und Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbleibt das Chlorid als farblose, bald krystallinisch erstarrende Masse. Zur Reinigung wurde mit Äther angerieben und aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Prächtig ausgebildete, reinweiße, stark doppelbrechende Rauten. Schmp. 150° (unkorr.).

0.5564 g Sbst.: 0.7538 g CO<sub>2</sub>, 0.2032 g H<sub>2</sub>O. — 0.6138 g Sbst.: 0.2848 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 0.4202 g Sbst.: 0.3703 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>SbCl<sub>2</sub> (324.22). Ber. C 37.01, H 4.04, Sb 37.07, Cl 21.87.

Gef. » 36.95, » 4.09, » 36.64, » 21.80.

Bromid: Zu einer Lösung des Stibins in Tetrachlorkohlenstoff wurde eine ebensolche von Brom zugetropft, bis die Bromfarbe eben beständig blieb. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das Bromid in schönen Krystallen, die mit Äther angerieben und aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert bei 149° (unkorr.) schmolzen. Farblose, zu Kreuzen und Sternen vereinigte Nadeln von starker Doppelbrechung.

0.1047 g Sbst. in 9.22 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 0.070° Siedepunkterhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 413. Gef. 422.

0.2261 g Sbst.: 0.2426 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.4435 g Sbst.: 0.1622 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 0.1976 g Sbst.: 0.1783 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>SbBr<sub>2</sub> (413.14). Ber. C 29.05, H 3.17, Sb 29.10, Br 38.69.

Gef. » 29.26, » 3.41, » 28.88, » 38.40.

## Untersuchung der höher siedenden Rückstände.

Die oben erwähnten, höher siedenden Verbindungen entstehen in allen Fällen in sehr erheblicher Menge. Wir hatten Ähnliches bereits bei der Darstellung der Piperidin-Analogen beobachtet, aber noch nicht eingehender untersucht. Ihre Entstehung verdanken sie offenbar nicht allein der synthetischen Wirkung des Magnesiums, denn auch wenn die Magnesiumverbindungen unter den von Hilpert und Grüttner<sup>1)</sup> angegebenen Vorsichtsmaßregeln bereitet wurden, war ihre Menge etwa doppelt so groß wie die des abdestillierenden monomolekularen Ringkörpers. Es scheint also, daß auch die normale Magnesiumverbindung des 1,4-Dibrom-butans und 1,5-Dibrom-pentans in komplizierterer Weise mit Phosphenylchlorid usw. reagiert.

Obwohl sich ein erheblicher Teil der Rückstände bisweilen im Hochvakuum unzersetzt destillieren ließ, war auf diese Weise eine Trennung der Bestandteile nicht zu erzielen. Wir mußten uns deshalb mit einer qualitativen Aufklärung der Natur dieser Produkte begnügen.

Der Rückstand vom Cyclotetramethylen-phenyl-phosphin bildete ein reichlich von festen Bestandteilen durchsetztes, dickflüssiges, klares Öl von dem unangenehmen Geruch der tertiären Alkyl-aryl-phosphine. Er addierte in lebhafter Reaktion Brom, Jodalkyl und Quecksilberchlorid. Letzteres Additionsprodukt krystallisierte. Ein Phosphinoxid dürfte demnach nicht vorliegen. Analoge Eigenschaften zeigten die Rückstände vom Arsin und Stibin. Wie die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunkterniedrigung in Benzol ergaben, handelt es sich um ziemlich hochmolekulare Produkte, die uns kein weitergehendes Interesse bieten und auf deren Untersuchung daher verzichtet wurde.

---

<sup>1)</sup> B. 47, 177 [1914].