

punktserniedrigung zeigte. Es war also im wesentlichen das Chromanon-Derivat entstanden.

Isobut enyl-*p*-kresyl-keton, das Pyrazolin-Derivat und das Nitro-phenylhydrazon des Trimethyl-chromanons blieben bei stundenlangem Kochen mit Eisessig sämtlich unverändert.

Marburg, Chemisches Institut.

124. Wilhelm Steinkopf und Kurt Buchheim: Über die Einwirkung von Bromcyan auf Triphenyl-phosphin.

[Aus dem Organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 8. März 1921.)

Es hat sich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Arsine¹⁾ sich bei völligem Feuchtigkeitsausschluß Arsinsbromcyanide bilden, die außerordentlich leicht zu Oxybromiden hydrolysiert werden, während sie im Gegensatz zu den zwar nicht isolierten, aber intermediär offenbar entstehenden Bromcyaniden tertiärer Amine²⁾ Bromalkyl erst bei höherer Temperatur abgeben. Der Phosphor nimmt hinsichtlich seines Charakters eine Mittelstellung zwischen dem metallischen Arsen und dem metalloiden Stickstoff ein. Es war daher für uns von besonderem Interesse, die Bromcyan-Reaktion auf tertiäre Phosphine auszudehnen.

Daß bei diesen überhaupt Reaktion eintritt, haben schon Hantzsch und Hibbert³⁾ gezeigt, die aus Triäthyl-phosphin und Jodcyan bzw. Bromcyan unbeständige, nicht näher untersuchte Produkte erhalten haben. Wir haben, um die Reaktion nicht durch die starke Autoxydationsfähigkeit aliphatisch substituierter tertiärer Phosphine zu komplizieren, zunächst das Verhalten des Triphenyl-phosphins untersucht, nachdem wir festgestellt hatten, daß dieses lebhaft mit Bromcyan reagiert, im Gegensatz zu di- und triphenylierten tertiären Aminen, denen gegenüber Bromcyan auch bei höherer Temperatur völlig wirkungslos ist⁴⁾. Schon in diesem Verhalten liegt also ein Unterschied zwischen tertiären Aminen und Phosphinen.

Bringt man unter Bedingungen, bei denen hier ganz besonders subtil jede Spur von Feuchtigkeit auszuschließen ist, Bromcyan und

¹⁾ Steinkopf und Müller, B. 54, 841 [1921]; Steinkopf und Wolfram, B. 54, 848 [1921].

²⁾ Siehe die Zusammenstellung der Arbeiten J. v. Brauns in B. 54, 841 [1921].

³⁾ Hantzsch und Hibbert, B. 40, 1513 [1907].

⁴⁾ J. v. Braun, B. 33, 1438 [1900].

Triphenyl-phosphin in molekularem Verhältnis in Petroläther-Lösung zusammen, so erhält man wie bei den tertiären Arsinen das Triphenyl-phosphin-bromcyanid, $(C_6H_5)_3P(CN).Br$, als schneeweissen, amorphen Körper, der aber derartig empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, daß er nur in petroläther-feuchtem Zustande analysiert und seine Zusammensetzung nur aus dem Verhältnis von CN:P:Br ermittelt werden konnte. An der Luft raucht er stark und schmilzt in wenigen Sekunden zu einem harzigen Produkt zusammen. Die beiden negativen Radikale sind äußerst beweglich und lassen sich der Reihe nach — die Cyangruppe wie bei den Arsinbromcyaniden am leichtesten — durch Hydroxyl austauschen, so daß schließlich quantitativ Triphenylphosphin-dihydroxyd, $(C_6H_5)_3.P(OH)_2$, entsteht. Aus diesem Verhalten ergibt sich auch die Konstitution; wie bei den Dihalogeniden tertiärer Phosphine, befinden sich die beiden negativen Radikale unmittelbar am Phosphor im Gegensatz zu den Aminen, deren Formulierung nach Hantzsch¹⁾ im Sinne Werners als $[(R)_3NBr].CN$ bzw. $[(R)_3N(CN)]Br$ zu erfolgen hätte.

Stehen dem Triphenyl-phosphin-bromcyanid unzureichende Mengen Feuchtigkeit zur Verfügung, so tritt nur partielle Hydrolyse ein. Während aber beim Triäthylarsin-bromcyanid²⁾ und beim Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-bromcyanid³⁾ unter den gleichen Bedingungen nur die entsprechenden Oxybromide erhalten werden konnten, wurden hier eine ganze Reihe von Zwischenprodukten je nach der Art, in der wir die Komponenten mit einander reagieren ließen, erhalten oder doch nachgewiesen. Dabei stellten sich der Isolierung oder der Untersuchung der einzelnen Körper dadurch besondere Schwierigkeiten in den Weg, daß es oft kaum möglich war, die Reaktion so zu leiten, daß nicht mehrere Umsetzungen gleichzeitig nebeneinander verliefen.

Bringt man über Chlorecalcium destilliertes Bromcyan (zur Darstellung des Bromcyanids muß das Bromcyan, wie früher angegeben⁴⁾, sorgfältig über Natrium destilliert werden) und Triphenylphosphin in Äther, der in der üblichen Weise getrocknet ist, zusammen, so erhält man kein Bromcyanid, sondern, je nach dem Grade der Trockenheit der Reagenzien in wechselnden Mengen, einen unlöslichen und einen im Äther gelösten Körper. Der letztere ist Triphenyl-phosphin-oxyd, stellt also das Produkt einer totalen Hydrolyse vor. Der erstere hat die Zusammensetzung $C_{36}H_{32}O_2BrP_2$,

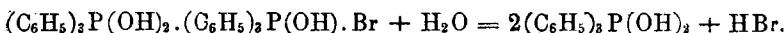
¹⁾ Hantzsch, B. 38, 2161 [1905].

²⁾ Steinkopf und Müller, a. a. O.

³⁾ Steinkopf und Wolfram, a. a. O.

⁴⁾ Steinkopf, Buchheim und Schwen, B. 54, 846 (Fußnote) [1921].

er muß also durch Zusammentritt zweier Triphenyl-phosphin-Moleküle unter Weghydrolyse von nur einem Bromatom entstanden sein. Wir fassen ihn daher als basisches Triphenyl-phosphin-oxybromid, $(C_6H_5)_3P(OH)_2 \cdot (C_6H_5)_3P(OH) \cdot Br$, auf, das gewisse Analogien in den Körpern hätte, wie sie im basischen Dimethyl-arsinchlorid bzw. -bromid und -jodid von Bunsen¹⁾ und im basischen Diisoamyl-arsinchlorid von Dehn und Wilcox²⁾ vorliegen. Es entsteht auch aus Triphenyl-phosphin-dibromid durch partielle Hydrolyse und zersetzt sich mit Wasser in zwei Moleküle Triphenyl-phosphin-dihydroxyd:



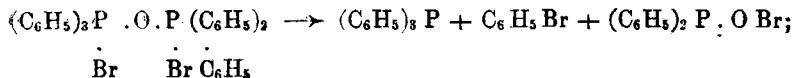
Es ist das einzige Zwischenprodukt, das luftbeständig und nicht hygroskopisch ist.

Nimmt man die Reaktion zwischen Bromcyan und Triphenyl-phosphin in der Weise vor, daß man das Phosphin in möglichst gut getrocknetem Äther löst und das über Natrium destillierte Bromcyan zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeit direkt aus dem Gläschen, aus dem es abgewogen wurde, in die Phosphinlösung hineindestilliert, so gelingt es bei der außerordentlichen Hygroskopizität des Äthers und der großen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit des Bromcyan-Additionsproduktes nur zuweilen, dieses in ziemlicher Reinheit darzustellen; es in reiner Form zu isolieren, gelingt auch so nicht. Meist erhält man dabei einen bei etwa 140—150° (Badtemperatur) schmelzenden, an der Luft stark rauchenden Körper, dessen Analysen recht gut auf die Formel eines Anhydro-[triphenyl-phosphin-oxybromids], $[(C_6H_5)_3P(Br)]_2O$, stimmen.

Da aber die prozentualen Werte dieses Körpers nur ganz unbedeutend von denen des unten erwähnten, zuweilen bei der gleichen Reaktion entstehenden abweichen, haben wir seine Konstitution durch sein Verhalten gestützt. Bei seiner Entstehung wird Blausäure frei. Erhitzt man ihn im Vakuum, so bildet sich Triphenyl-phosphin und daneben, außer einer größeren Menge von Zersetzungprodukten, in geringer Menge ein Körper, der seinem Schmelzpunkt und seinen Löslichkeitsverhältnissen nach wohl als Diphenyl-phosphinsäure angesprochen werden darf. Die Bildung dieser beiden Körper dürfte so zustande kommen, daß das Anhydrid primär in Triphenyl-phosphin, Brom-benzol (das allerdings bei den geringen Mengen nicht nachweisbar war) und Diphenyl-phosphinsäure-bromid zerfällt:

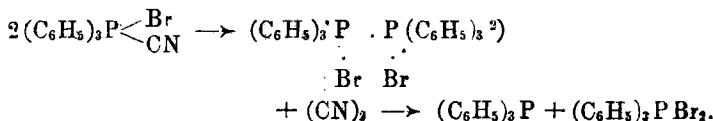
¹⁾ Bunsen, A. 37, 49, 52, 54 [1841].

²⁾ Dehn und Wilcox, Am. 35, 49 [1906].



letzteres liefert mit Feuchtigkeit dann die entsprechende Säure. Daß diese nur in geringer Menge aufzufinden war, liegt wohl daran, daß das Bromid bei der hohen Temperatur sich zum größten Teile zersetzt hat. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Hantzsch und Hibbert¹⁾ einen ganz analogen Körper in der Antimon-Reihe dargestellt haben, scheint die Konstitution des Anhydrids, das durch Wasser über das oben erwähnte basische Oxybromid in das Triphenyl-phosphin-oxyd übergeht, genügend gestützt.

Wie angegeben, gelang es zuweilen, bei der gleichen Reaktion, nämlich dann, wenn bei genügend raschem Arbeiten der nicht völlig zu vermeidende Feuchtigkeitsanteil minimal war, das erstrebte Bromcyanid fast rein darzustellen, das zwar auf diese Weise nicht isoliert wurde, dessen Bildung aber aus seinem Verhalten beim Erhitzen hervorging. Dabei entstand schon beim Abdestillieren des Äthers neben geringen Mengen Blausäure eine beträchtliche Menge von Dicyan, und es resultierte ein ebenfalls an der Luft stark rauchender Körper, dessen Analysen auf die Formel eines Hexaphenyl-diphosphonium-dibromids gut stimmten. Diese Auffassung wurde durch die bei weiterem Erhitzen im Vakuum erhaltenen Spaltprodukte — Triphenyl-phosphin und dessen Dibromid — gestützt, so daß die Reaktion folgendermaßen verlaufen sein dürfte:



Einfacher läßt sich die Cyan-Abspaltung beim Zusammenbringen von Triphenyl-phosphin und Bromcyan ohne Lösungsmittel nachweisen. Dabei tritt unter Verflüssigung und geringer Erwärmung alsbald Reaktion unter kräftiger Entwicklung von Dicyan ein, das sich auch durch seine Flammenfärbung deutlich nachweisen ließ. Mit Wasser erhält man aus dem Reaktionsprodukt nur schmierige Massen, aber kein Triphenyl-phosphin-oxyd, ebenfalls ein Beweis für die angenommene Konstitution.

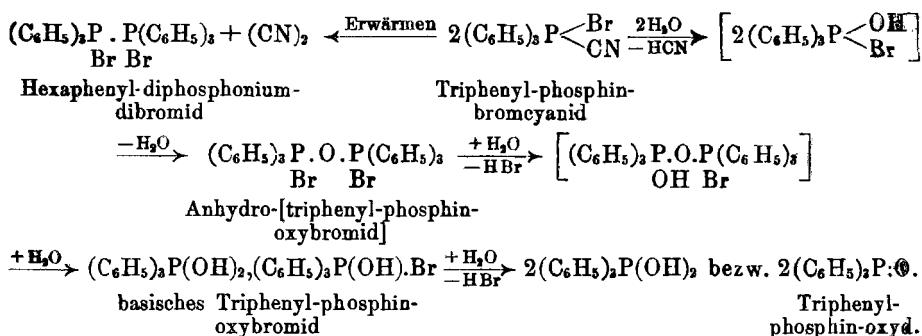
Das gewünschte Triphenyl-phosphin-bromcyanid, offenbar das Primärprodukt bei allen diesen Reaktionen, erhält man leicht, wenn man unter Bedingungen, die jede Feuchtigkeit ausschließen,

¹⁾ Hantzsch und Hibbert, B. 40, 1512 [1907].

²⁾ Steinkopf und Müller, a. a. O.

statt in dem hygroskopischen Äther in dem leichter völlig trocken zu erhaltenden Petroläther arbeitet. Das dabei erhaltene Bromcyanid war aber so feuchtigkeits-empfindlich, daß es nur in petroläther-feuchtem Zustande zur Analyse gebracht werden konnte. Daraus wie aus der Bildung von Blausäure und Triphenyl-phosphin-oxyd bei der Zersetzung mit Wasser geht seine Zusammensetzung deutlich hervor.

Die Versuche zeigen, daß Triphenyl-phosphin wie Triäthyl-arsin¹⁾ und wie Cyclopentamethylen-phenyl-arsin²⁾ mit Bromcyan ein Anlagerungsprodukt bildet, das aber noch wesentlich leichter hydrolysiert ist als die entsprechenden Verbindungen in der Arsinreihe. Brom und Cyan haften an dem negativen Phosphor derartig labil, daß schon bei schwach erhöhter Temperatur letzteres als Dicyan herausgeworfen wird. Die durchgeföhrten Umsetzungen lassen sich durch folgende Formeln verdeutlichen:

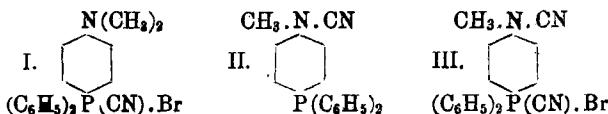


Daß die Bromcyan-Addition trotz der drei Phenylreste hier gelingt, während sie, wie oben gesagt, in der Stickstoffreihe schon bei Anwesenheit von nur zwei Phenylresten ausbleibt, liegt offenbar an dem positiveren Charakter des Phosphors im Gegensatz zum Stickstoff, der bei Beladung mit den ebenfalls, wenn auch nur schwach negativen Phenylgruppen das negative Bromcyan nicht mehr zu binden imstande ist.

In Gemeinschaft mit Irmgard Krasser haben wir auch die Einwirkung von Bromcyan auf p-Dimethylamino-triphenylphosphin, einen Körper, der zugleich tertiäres Amin und tertiäres Phosphin ist, untersucht. Hier waren drei Fälle denkbar: Bromcyan addiert sich nur an den Phosphor unter Bildung des Bromcyanids I., oder es reagiert nur mit dem tertiären Stickstoff, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung von Brommethyl Körper II. entstehen müßte. Oder es kombinieren sich beide Reaktionen, dann müßte Körper III. resultieren:

¹⁾ Steinkopf und Müller, a. a. O.

²⁾ Steinkopf und Wolfram, a. a. O.



Leider gelang es auch unter den verschiedenartigsten Bedingungen nicht ein krystallisiertes Einwirkungsprodukt zu fassen, da stets nur ölige Substanzen erhalten wurden. Indessen konnte sowohl bei Einwirkung von einem wie von zwei Molekülen Bromcyan und nachheriger Hydrolyse die Bildung des *p*-Dimethylamino-triphenyl-phosphin-oxyds nachgewiesen werden. Das zeigt, daß in beiden Fällen nur der Phosphor, offenbar unter primärer Addition und Bildung von Körper I., mit dem Bromcyan reagiert hat, ein Verhalten, das durchaus im Einklang steht mit dem Verhalten z. B. des Dimethylaminophenyl-diäthyl-phosphins gegenüber Jodmethyl, von dem sich nach Michaelis¹⁾ ebenfalls nur ein Molekül und zwar an den Phosphor anzulagern vermag.

Versuche.

Triphenyl-phosphin

ist von Michaelis und Gleichmann²⁾ aus Phosphenylchlorid bzw. Phosphortrichlorid³⁾, Brom-benzol und Natrium mit etwa 30 % Ausbeute gewonnen worden. Pfeiffer⁴⁾, sowie Auger und Billy⁵⁾ stellten es aus Phosphortrichlorid mit grignardiertem Halogen-benzol dar. Die Ausbeuten ließen auch hier zu wünschen übrig. Wir haben den letzten Gedanken insofern modifiziert, als wir erst nach dem von Pape und Gibsen⁶⁾ bzw. Grüttner und Wiernick⁷⁾ modifizierten Verfahren von Michaelis⁸⁾ Phosphenylchlorid darstellten, das wir dann mit Phenylmagnesiumbromid umsetzten. Bei der Darstellung von Phosphenylchlorid kann man das durch Abdestillieren zurückgewonnene Gemisch von Benzol und Phosphortrichlorid nach Feststellung des Gehaltes an letzterem wieder zur Reaktion verwenden. Die Gehaltsbestimmung an Phosphortrichlorid geschieht durch Zersetzen eines abgemessenen Volumens der Mischung mit Wasser, Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und Titration mit Lauge mit genügender Genauigkeit.

Zu einer Lösung von aus 300 g Brom-benzol und 47 g Magnesium hergestelltem Phenylmagnesiumbromid in 1200 g Äther wurden

¹⁾ Michaelis, A. 260, 31 [1890].

²⁾ Michaelis und Gleichmann, B. 15, 802, 1610 [1882].

³⁾ Michaelis, A. 229, 296 [1885]. ⁴⁾ Pfeiffer, B. 37, 4620 [1904].

⁵⁾ Auger und Billy, C. r. 139, 597 [1904].

⁶⁾ Pape und Gibsen, Soc. 101, 735 [1912]; C. 1912, II 428.

⁷⁾ Grüttner und Wiernick, B. 48, 1475 [1915].

⁸⁾ Michaelis, A. 212, 205 [1882].

unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 115 g Phosphenylchlorid, in 300 ccm Äther und 100 ccm Benzol gelöst, zutropfen gelassen. Unter heftigem Zischen trat Reaktion ein. Zum Schluß wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, mit Eis und Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion zersetzt, die Schichten getrennt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand im Vakuum im Kohlendioxyd-Strom destilliert. Dabei wurden 130 g = 97 % rohes Triphenyl-phosphin vom Schmp. 73° erhalten. Durch Umkristallisieren aus Äther-Alkohol wurde gereinigt, Ausbeute 95 g = 71 % reinstes Produkt vom Schmp. 79° und 15 g eines weniger reinen Produktes vom Schmp. 74—75°.

Da Triphenyl-arsin verhältnismäßig leicht zu gewinnen ist, haben wir auch die von Krafft und Neumann¹⁾ angegebene, nur in kleinstem Maßstabe durchgeführte Umsetzung des Triphenyl-arsins mit Phosphor bei 300° im Rohr zum Triphenyl-phosphin zu einer Darstellungsmethode des letzteren auszuarbeiten versucht. Indessen gelang uns dieser Umsatz sowohl im kleinen wie im großen trotz aller möglicher Abänderungen in keiner Weise. Wir erhielten stets unverändertes Arsin zurück, das seinem Schmelzpunkt nach höchstens durch Spuren Phosphins verunreinigt sein konnte. Worauf dieser Widerspruch gegenüber den Angaben von Krafft und Neumann beruht, vermögen wir nicht zu sagen.

Basisches Triphenyl-phosphin-oxybromid,
 $(C_6H_5)_3P(OH)_2, (C_6H_5)_3P(OH).Br.$

Zu einer Lösung von 8.5 g Triphenyl-phosphin in 85 g trocknem Äther wurden 3.4 g Bromcyan, in 35 g Äther gelöst, bei — 10° langsam gegeben. Jeder Tropfen erzeugt eine weiße Fällung, die sich zu einer harzartigen Masse zusammenballt, im Laufe des Versuches aber wieder zerfällt. Der weiße Körper wird abfiltriert und mit trocknem Äther gewaschen. Das Rohprodukt schmilzt bei 138°. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton oder Chloroform steigt der Schmp. auf 141.5°.

0.1295 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 0.3516 g CO₂²⁾. — 0.1107 g Sbst.: 0.2627 g CO₂²⁾. — 0.1585 g Sbst.: 0.0480 g Ag Br³⁾. — 0.2590 g Sbst. verbrauchten 7.79 ccm $\frac{1}{20}$ -AgNO₃⁴⁾. — 0.2302 g Sbst. verbrauchten 17.37 ccm $\frac{1}{20}$ -AgNO₃⁴⁾. — 0.1102 g Sbst.: 0.0366 g Mg₂P₂O₇. — 0.1437 g Sbst.: 0.0467 g Mg₂P₂O₇. — 0.1585 g Sbst.: 0.0527 g Mg₂P₂O₇.

C₃₆H₃₃O₃BrP₂. Ber. C 65.95, H 5.04,
 Gef. » 66.21, 66.10, 65.99, 65.93, » 5.10, 5.19,
 Ber. Br 12.22, P 9.46,
 Gef. » 12.89, 12.03, 12.08, » 9.25, 9.05, 9.26.

¹⁾ Krafft und Neumann, B. 34, 569 [1901]. ²⁾ Nach Messinger.

³⁾ Nach Carius. ⁴⁾ Durch Titration in der Wärme

Der Körper löst sich in Alkohol sehr leicht, in Aceton, Chloroform und Eisessig schon in der Kälte leicht, in der Wärme spielend. In Äther, Ligroin und Benzol ist er unlöslich. Er besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, so daß er zuweilen in Säulen von 2—3 cm Länge und bis zu 0.5 ccm Dicke erhalten wurde.

Aus der ursprünglichen ätherischen Mutterlauge resultierte beim Abdestillieren ein in Täfelchen krystallisierender Körper, der nach dem Krystallisieren aus Petroläther bei 153—153.5° schmolz (Misch-Schmp. ebenso), bromfrei war und sich hierdurch wie durch die Analyse als Triphenyl-phosphin-oxyd erwies.

0.1214 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₈H₁₅OP. Ber. C 78.21, H 5.95.

Gef. > 77.73, > 5.40.

Hexaphenyl-diphosphonium-dibromid, [(C₆H₅)₃PBr]₂, und Anhydro-[triphenyl-phosphin-oxybromid], [(C₆H₅)₃PBr]₂O.

In einem großen Wägegläschen, das im eingeschliffenen Deckel mit Gaszu- und -ableitungsrohr versehen war, befand sich über frisch entwässertes Chlorcalcium destilliertes Bromcyan. Das Gläschen war mit einem ebenfalls mit Gaszu- und -ableitungsrohr versehenen, etwa 3 cm weiten Reagensglas verbunden, das mit der äquimolekularen Menge Triphenyl-phosphin, in Äther gelöst, beschickt war. Der Äther war durch mehrstündigtes Kochen über Kalium-Natrium-Liegierung getrocknet. Weiter waren 2 Waschflaschen vorgeschaltet, deren erste angesäuerte Silbernitrat-Lösung, deren zweite halogenfreie Natronlauge enthielt. Das Bromcyan wurde durch einen über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoffstrom, event. unter schwachem Erwärmen, unter gleichzeitigem schwachem Saugen in die ätherische Phosphin-Lösung übergetrieben. Dabei entsteht im Äther sofort ein weißer Niederschlag. Bald nachdem der Äther zu verdunsten begonnen hat, bildet sich in der Silbernitrat-Lösung ein Niederschlag von Silbercyanid; in der Natronlauge läßt sich Cyan nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat nachweisen¹⁾. Wir versuchten, die Menge der Blausäure und des Cyans quantitativ zu bestimmen, erhielten dabei jedoch stets wechselnde Werte, deren Höhe offenbar von der Menge der vorhandenen Feuchtigkeit (über Chlorcalcium destilliertes Bromcyan ist nicht völlig trocken) abhing. Wurde wenig Blausäure gebildet, so entstand viel Dicyan, und umgekehrt. Im ersten Falle, also bei wenig Feuchtig-

¹⁾ Dicyan passiert angesäuerte Silbernitrat-Lösung, ohne damit zu reagieren. Mit Natronlauge reagiert es unter Bildung von Natriumcyanid und Natriumcyanat; vergl. Th. Wallis, A. 345, 353 [1906].

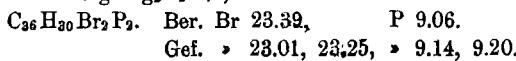
keit, überwiegt die Bildung der Diphosphoniumverbindung, im zweiten Falle, bei mehr Feuchtigkeit, die des Anhydro-oxybromids. Die folgenden, näher untersuchten Beispiele sind daher möglichst ideale Grenzfälle der Bildung des einen oder anderen Körpers, während bei zahlreichen anderen Versuchen Gemische mit mehr oder weniger des einen oder anderen Körpers erhalten wurden.

1. Sehr geringe Blausäure-Bildung, starke Bildung von Dicyan:

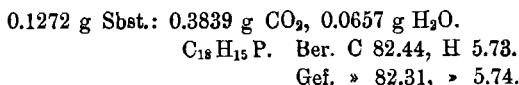
Der nach völligem Verdunsten des Äthers hinterbleibende weiße Körper raucht stark an der Luft. In Aceton löst er sich unter Bildung eines stark augenreizenden Körpers, offenbar von Brom-aceton, ein Zeichen dafür, daß er leicht unter Bromabgabe Zersetzung erleidet.

Bei der außerordentlichen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit des Körpers war es nicht möglich, zur Analyse einen Teil abzuwählen. Es wurde daher stets die ganze hergestellte Menge zur Analyse verwandt und ihre Menge durch Zurückwägen des Reaktionsgefäßes bestimmt. Auf die Ermittlung des C- und H-Gehaltes mußte dabei natürlich verzichtet werden.

0.570 g Sbst. verbrauchten 16.39 ccm "/_{10} -KOH. — 0.631 g Sbst. verbrauchten 18.54 ccm "/_{10} -KOH. — 0.1392 g Sbst.: 0.0457 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1392 g Sbst.: 0.0460 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹⁾.



Wird das Hexaphenyl-diphosphonium-dibromid im Vakuum erhitzt, so beginnt es bei etwa 210° (Bad) zu schmelzen. Bei 230° (Innentemperatur) und 20 mm Druck gingen 2.1 g eines in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Körpers über, während 4.2 g einer dunkelbraun gefärbten Substanz im Kolben zurückblieben. Der überdestillierte Körper war reines Triphenyl-phosphin vom Schmp. und Misch-Schmp. 79°



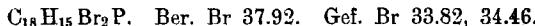
Der im Kolben verbliebene Körper raucht an der Luft stark. Durch Stehenlassen an der Luft oder durch Umkrystallisieren aus nicht getrocknetem Aceton geht er in basisches Triphenyl-phosphin-oxybromid, durch Behandeln mit Wasser in Triphenyl-phosphin-oxyd über.

0.1761 g Sbst. verbrauchten 13.47 ccm "/_{20} -AgNO₃. — 0.2357 g Sbst. verbrauchten 17.99 ccm "/_{20} -AgNO₃. — 0.3885 g Sbst.: 0.2859 g AgBr²⁾.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{P. Ber. Br } 37.92. \text{ Gef. Br } 30.59, 30.53, 31.32.$

¹⁾ Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz nach Marie C. r. 129, 766 [1899] aufgeschlossen und nach Woy (Treadwell, Analyt. Chemie II; 6. Aufl., S. 368) gefällt. ²⁾ Nach der Kalkmethode bestimmt.

Da wir trotz des zu niedrigen Bromgehaltes den Körper seinen Reaktionen nach in der Hauptsache als Triphenyl-phosphin-dibromid ansehen, haben wir dies Bromid durch Zutropfenlassen einer petrolätherischen Bromlösung zu einer solchen der berechneten Menge Triphenyl-phosphin unter Kühlung dargestellt. Wir erhielten das Bromid als schneeweissen Körper, der aber, offenbar wegen seiner starken Hygroskopizität, ebenfalls zu niedrige Bromwerte gab.

0.2485 g Sbst. verbrauchten 21.01 ccm "/_{10} -AgNO₃. — 0.1883 g Sbst.: 0.1525 g Ag Br.



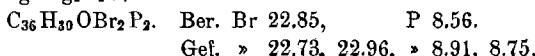
6.9 g Hexaphenyl-diphosphonium-dibromid hatten also ergeben 2.1 g = 30.43 % Triphenyl-phosphin und 4.2 g = 60.87 % Dibromid. Theorie nach der im theoretischen Teil angegebenen Formel: 38.70 % Phosphin und 61.70 % Dibromid. Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste stimmen die erhaltenen Werte mit den errechneten genügend überein.

Die Cyan-Abspaltung läßt sich noch instruktiver beim Arbeiten ohne Lösungsmittel zeigen. Überschichtet man über Natrium destilliertes Bromcyan mit völlig trocknem Triphenyl-phosphin (in geringem Überschuß, damit kein Bromcyan mit verflüchtigt wird), so tritt unter Verflüssigung und schwacher Selbsterwärmung Reaktion ein; schaltet man eine Waschflasche mit angesäuerter Silbernitrat-Lösung und eine zweite mit Äther vor, leitet durch die ganze Apparatur einen schwachen, über Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom und erwärmt im Wasserbade, so beginnt das Reaktionsprodukt bei 60—70° (Bad) aufzuschäumen. Nach kurzer Zeit hört die Gasentwicklung auf, die Schmelze erstarrt, raucht stark an der Luft und schmilzt erst wieder bei etwa 210—220°. Blausäure-Bildung tritt dabei nur in den unvermeidlichen Spuren auf; in einem Teile des Athers wurde mit Pyridin und Anilin nach W. König¹⁾ die Abwesenheit von Bromcyan und in einem anderen Teile nach dem Ausschütteln mit Alkali die Anwesenheit von viel Dicyan festgestellt. Aus dem Reaktionsprodukt ließen sich mit Wasser nur schmierige Produkte erhalten, aus denen Triphenyl-phosphin-oxyd auf keine Weise zu gewinnen war.

2. Sehr geringe Dicyan-Bildung, starke Bildung von Blausäure.

Der restierende Körper raucht ebenfalls stark und verhält sich gegen Aceton wie der erstere. In indifferenten Lösungsmitteln ist er unlöslich, mit Alkohol und Phenol tritt Reaktion ein.

0.643 g Sbst. verbrauchten 18.27 ccm "/_{10} -KOH. — 0.540 g Sbst. verbrauchten 15.50 ccm "/_{10} -KOH. — 0.1435 g Sbst.: 0.0459 g Mg₂P₂O₇. — 0.1435 g Sbst.: 0.0451 g Mg₂P₂O₇.



¹⁾ W. König, J. pr. [2] 69, 105 [1904]; 70, 19 [1905].

Das Anhydro-[triphenyl-phosphin-oxybromid] schmilzt beim Erhitzen im Vakuum unter 140—150° (Bad). Kurz darauf ist eine Gasentwicklung (Brom-benzol-Abspaltung?) zu bemerken. Bei 226° und 25 mm Druck destilliert fast reines Triphenyl-phosphin über. (Schmp. 77°, Misch-Schmp. 77.5°). Im Kolbenhals setzt sich anflugartig ein Körper ab, der den Schmp. 189—190° der Diphenyl-phosphinsäure zeigt und wie diese in Äther, Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heißem Alkohol löslich ist. Zu weiterer Untersuchung reichte der Körper nicht aus. Aus dem dunkelgefärbten, offenbar durch völlige Zersetzung entstandenen Kolbeninhalt konnte kein reiner Körper isoliert werden.

Triphenyl-phosphin-bromcyanid, $(C_6H_5)_3P(CN) \cdot Br$.

Das primär entstehende Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Triphenyl-phosphin wird nur bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit erhalten. Als Lösungsmittel wurde Petroläther verwandt, der durch mehrstündigtes Kochen über Kalium-Natrium-Legierung getrocknet war. Das Bromcyan wurde über Chlorcalcium und Natrium destilliert. Der Stickstoff passierte angesäuerte Bichromat Lösung, alkalische Pyrogallol-Lösung, Schwefelsäure und Phosphorperoxyd.

Die Darstellung geschah in nebenstehender, peinlichst trockner Apparatur. In A befindet sich die Lösung des Triphenyl-phosphins in Petroläther. Bei geschlossenen Hähnen S und D und geöffnetem Hahn C wird von B aus die berechnete Menge Bromcyan aus einem geeigneten Gläschen mit Hilfe eines trocknen Stickstoffstromes in den Petroläther hineinverdunstet. Diese Art des Arbeitens gewährleistet eine sehr gleichmäßige und langsame Zugabe und eine vorzügliche Durchmischung. Letzteres ist besonders wichtig, weil sonst außerordentlich leicht ein Zusammenballen des ausfallenden Körpers unter Bildung eines weniger reinen Produktes eintritt. Das ist z. B. bei Zugabe des Bromcyans in Petroläther-Lösung trotz Schüttelns der Fall, und das ist der Grund, weshalb der von A. Wolfram¹⁾ zur Darstellung von Bromcyaniden der Arsine angegebene Apparat für uns nicht brauchbar war. Nach völliger Zugabe wird C geschlossen und D und S geöffnet, und der voluminöse Niederschlag auf dem Filter R, dessen Anlage die gleiche ist wie bei dem Apparat von Wolfram, gesammelt, wobei etwa eintretende Stauungen mit Hilfe des verschiebbaren Glasstabes N, der durch die Öffnung von Hahn S paßt, beseitigt werden

¹⁾ A. Wolfram, B. 54, 857 [1921].

können. Das Absaugen wurde — immer im Stickstoffstrom — nur so lange fortgesetzt, als noch Petroläther abtropfte.

Auf völlige Trockenheit wurde absichtlich verzichtet, da bei der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit der Petroläther einen Schutz gegen Luftfeuchtigkeit beim Herausnehmen des Körpers zur Analyse bot. Der Brom-, Phosphor- und Cyangehalt konnte daher nicht absolut, sondern nur relativ bestimmt werden. Der petrolätherfeuchte Körper wurde rasch auf gewogene Wägegläschen verteilt. Die Bestimmung von Brom und Cyan geschah durch Titration nach Liebig¹⁾, diejenige des Phosphors wie oben angegeben nach Marie und Woy.

0.5195 g Sbst. verbrauchten 7.17 ccm "/_{20} -AgNO₃ und 13.81 ccm "/_{20} -AgNO₃. — 0.1718 g Sbst. verbrauchten 2.56 ccm "/_{20} -AgNO₃ und 4.38 ccm "/_{20} -AgNO₃. — 0.1921 g Sbst.: 0.0324 g Mg₂P₂O₇. — 0.2789 g Sbst.: 0.0485 g Mg₂P₂O₇.

C₁₈H₁₅BrP(CN). Ber. Br:CN:P 11.22 : 3.65 : 4.35.

Gef. » 10.63 : 3.59 : 4.69.

» » 10.20 : 3.87 : 4.84.

Die Analysenwerte stimmen also mit den für Triphenyl-phosphin-bromcyanid berechneten so gut überein, wie das bei einem so zersetzbaren, durch Krystallisation nicht zu reinigenden Körper möglich ist. Durch Stehen an der Luft geht das Bromcyanid in das basische Phosphin-oxybromid, mit Wasser in Triphenyl-phosphin-oxyd über.

125. Heinrich Blitz und Herbert Wittek: Über alkalierte und acyierte Barbitursäuren.

(Eingegangen am 19. Februar 1921.)

I. Darstellung von Barbitursäure und N-Alkyl-barbitursäuren.

Barbitursäure und ihre N-Alkyl-abkömmlinge sind nicht gerade bequem darstellbar. Sie selbst wurde bisher am einfachsten aus Alloxantin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure gewonnen²⁾; doch ist die Ausbeute an reinem Stoffe aus dem reichlich entstehenden Rohprodukten nur mäßig. Die Synthese von Grimaux³⁾ aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid oder die Synthese von Michael⁴⁾ aus Natrium-malonester und Harnstoff wurden weniger angewendet, zumal auch sie nur geringe Ausbeute liefern.

¹⁾ A. (N. F.) 77, 102 [1851].

²⁾ C. Finck, A. 132, 304 [1864].

³⁾ E. Grimaux, C. r. 88, 85 [1879]; Bl. [2] 31, 146 [1879].

⁴⁾ A. Michael, J. pr. [2] 35, 456 [1887].