

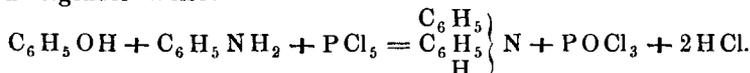
364. O. Wallach und Th. Heymer: Beitrag zur Kenntniss der phenylirten Phosphorsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. October.)

In einer Reihe von Arbeiten hat der Eine von uns schon darauf hingewiesen, dass das Phosphorpentachlorid nicht als ein Wasser entziehendes Mittel im gewöhnlichen Sinne angesehen werden darf. Um für diese Anschauung möglichst viele Stützen zu gewinnen und die Wirkungsweise jenes Reagens in möglichst zahlreichen Fällen kennen zu lernen, liessen wir Phosphorpentachlorid auf ein Gemenge von Phenol und Anilin einwirken.

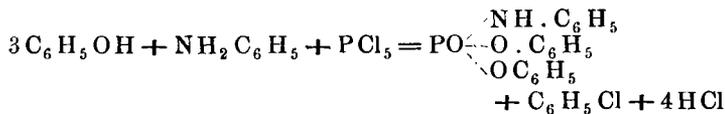
Man konnte es für möglich halten, dass PCl_5 in diesem Fall derartig wirke, dass unter Wasseraustritt Diamine entstünden, etwa in folgender Weise:



Wahrscheinlicher war es aber, dass die Reaction nicht diesen Verlauf nehmen, sondern dass gleichzeitig nebeneinander lediglich diejenigen Verbindungen entstehen würden, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol einerseits, auf Anilin andererseits gebildet werden, nämlich $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$. Endlich war es denkbar, dass die Einwirkung des Pentachlorids sich gleichzeitig auf Phenol und Anilin erstreckte, um Phenylderivate einer

Phosphaminsäure $\text{PO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ hervorzurufen.

Der Versuch ergab, dass stets das Letztere stattfindet und zwar wenn man Phenol und Anilin für den Versuch verwendet, jedesmal gemäss eines Vorgangs, welchen man durch folgende Gleichung darstellen kann:



Lässt man ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid tropfenweis einwirken, so erhält man nach Beendigung der heftigen Reaction ein halbfestes Produkt. Wäscht man dieses mit Wasser, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen, so hinterbleibt eine teigartige Masse, welche nach abwechselnd wiederholtem Durchschütteln mit Natronlauge und concentrirter Salzsäure (zur Entfernung von Phenol und Anilin) körnig und ganz fest wird. Abgepresst und mehrere Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die entstandene Substanz farb-

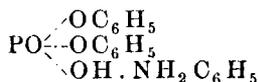
lose, durchsichtige, wohl ausgebildete sechsseitige Tafeln, welche bei 127—129° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass die neue Verbindung, wie aus obiger Formel ersichtlich, ein Phosphanilsäurediphenyläther ist. Der Körper reagirt völlig neutral, ist unlöslich in Säuren und Alkalien, äusserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Anilin und Phenol. In welchem Verhältniss Anilin und Phenol zur Bildung desselben gemengt werden, scheint ziemlich unwesentlich zu sein, wenigstens wurde bei Anwendung der verschiedensten Mischungsverhältnisse immer derselbe Körper erhalten.

Der neutrale Phenyläther der Phosphanilsäure ist aber nicht das einzige Reactionsprodukt, welches unter den angegebenen Bedingungen entsteht. Beim Waschen des Rohproduktes mit Natronlauge geht in letztere nicht nur Phenol über, sondern eine Verbindung, welche durch Salzsäure in festem Zustand gefällt wird und die vielleicht ein saurer Aether der Phosphanilsäure ist. Die Verbindung entsteht aber nur als Nebenprodukt und wurde nicht weiter untersucht.

Bemerkenswerth ist es, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gemenge von Anilin und krystallisirtem (also nicht vollständig trockenem) Phenol andere Körper erzeugt werden als durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

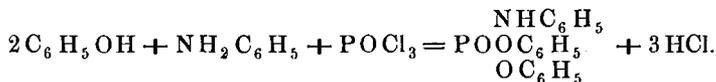
Führt man die eben beschriebene Reaction mit demselben Material, aber statt mit Phosphorpentachlorid mit Phosphoroxychlorid aus, so erhält man ein Produkt, welches sich vollständig in verdünnter Natronlauge löst. Salzsäure fällt aus demselben einen festen Körper, der aus Alkohol in weissen, gegen 160° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieser Körper reagirt sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge. Die Analyse ergab für seine Zusammensetzung die empirische Formel: $\text{PO}_4\text{NC}_{18}\text{H}_{18}$. Diese Formel macht es wahrscheinlich; dass das entstandene Produkt das Anilinsalz der Diphenylphosphorsäure ist, also:



Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, dass sich aus der alkalischen Lösung der Verbindung mit Aether freies Anilin ausschütteln lässt.

Der Grund, weshalb die Reaction mit Phosphoroxychlorid anders verläuft als bei Anwendung von Phosphorpentachlorid kann wohl nur darin gesucht werden, dass das Phosphorpentachlorid zunächst alles dem Phenol anhaftende Wasser unter Bildung von POCl_3 zerlegt und man also einmal eine Reaction von Phosphoroxychlorid mit ganz

trocknen, das andere Mal mit feuchten Substanzen ausführt. Der Verlauf der ersten Reaction könnte dann also auch geschrieben werden:

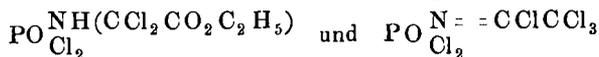


Der Verlauf der zweiten ergibt sich gleichfalls auf den ersten Blick.

Von weiteren Untersuchungen nach dieser Richtung haben wir Abstand genommen, da uns nur die Bildungsweise und typische Formel der zuerst beschriebenen Substanz, nicht aber ein Specialstudium der hier vorliegenden Körpergruppe, von der man leicht noch andere Repräsentanten darstellen könnte, Interesse zu verdienen schien.

Schiesslich mag nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass auch einige von den Verbindungen, welche der Eine von uns neulich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide darstellte¹⁾ unter die Gruppe der Phosphaminsäurederivate zu rechnen sind.

So können die durch Wechselwirkung von PCl_5 auf Oxamethan und Trichloracetamid entstehenden Verbindungen



mit dem bekannten Phosphoryldichloramid $\text{PO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$ direct verglichen werden. Die Lösungen zweier Verbindungen in Wasser werden aber jedenfalls auch Säuren vom Typus der Phosphaminsäure $\text{PO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ enthalten.

365. O. Wallach und L. Claisen: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. October.)

In Begriff das Studium der Oxydationsprodukte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution stickstoffhaltiger Körper zu benutzen, erschien es uns zweckmässig, zunächst bei möglichst einfachen Verbindungen dieser Art Oxydationsversuche anzustellen, zumal da sich in der Literatur nur ein sehr spärliches und zerstreutes Material vorfindet, welches über diesen Gegenstand Aufschluss giebt.

Als Oxydationsmittel brachten wir in allen Fällen Kaliumpermanganat in Anwendung.

¹⁾ Diese Ber. VIII, 304.