

nach durchaus analog der von dem Einen von uns und L. Lederer¹⁾ aus Phenacylacetessigester dargestellten α - α' -Methylphenylpyrrol- β -carbonsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
N	5.21	5.32 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

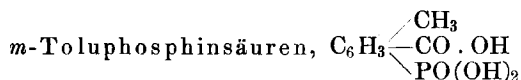
262. J. Weller: Ueber Xylylphosphorverbindungen und über Toluphosphinsäuren.

[Zweite Mittheilung²⁾.]

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von *m*-Xylol und Phosphorchlorür zwei isomere Xylylphosphorchlorüre entstehen, aus denen sich leicht eine Reihe von Derivaten erhalten lassen. Ich habe einige derselben weiter untersucht und die gleiche Reaction mit *p*-Xylol ausgeführt, wodurch ich das hier der Natur des *p*-Xylols entsprechend einheitliche *p*-Xylylphosphorchlorür erhielt.



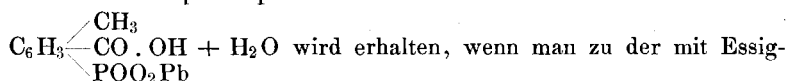
Durch Oxydation der α - und β -*m*-Xylylphosphinsäure durch übermangansaures Kalium erhielt ich, wie früher angegeben, zwei isomere Toluphosphinsäuren. Die Stellung der Carboxylgruppe ist bei der α -aus 1, 3, 4-Xylylphosphinsäure entstehenden Säure zweifelhaft, da verschiedene Säuren entstehen können, je nachdem das in der Para- oder in der Orthostellung zum Phosphinsäurerest stehende Methyl oxydirt wird, während der, aus der β -*m*-Xylylphosphinsäure entstehenden Toluphosphinsäure, nur die Stellung $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3, \overset{3}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{OH}, \overset{5}{\text{P}}\text{O}(\text{OH})_2$ zu- kommen kann, wenn die Stellung der Seitenketten in der nicht oxydirten Säure 1, 3, 5 ist, wie dies kaum anders angenommen werden

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2591.

²⁾ Diese sowie die erste Mittheilung (diese Berichte XX, 1718) sind ein Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Rostock 1888.

kann. Die Eigenschaften der freien Säuren sind schon früher beschrieben; ich habe noch einige Derivate derselben dargestellt.

α -Toluphosphinsaures Blei. Das saure Salz



säure angesäuerten wässrigen Lösung der Toluphosphinsäure essigsaures Blei setzt und den sofort ausfallenden weissen, käsigen Niederschlag aus verdünnter heisser Essigsäure umkrystallisirt. Es bildet dann durchsichtige Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind.

0.4330 g Substanz verloren bei 110° 0.0195 g Wasser.

0.2275 g wie oben getrocknete Substanz gaben 0.1663 g PbSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.1	4.4 pCt.
Pb	48.9	49.1 »

α -Toluphosphinsaures Silber, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{OAg} \\ \text{PO(OAg)}_2 \end{cases}$ wird auf

Zusatz von Silbernitrat zu der vermittelt Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure, als weisser, amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten. In Salpetersäure wie in Ammoniak ist das Salz leicht löslich.

0.2350 g Substanz gaben 0.1885 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	60.05	60.20 pCt.

Versetzt man eine Lösung der freien α -Toluphosphinsäure mit salpetersaurem Silber, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag, der wahrscheinlich ein saures Salz ist.

β -Toluphosphinsaures Silber, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{OAg} \\ \text{PO(OAg)}_2 \end{cases}$. Das Salz

wird in derselben Weise wie das der α -Säure erhalten und gleicht demselben völlig.

0.2104 g Substanz gaben 0.1681 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	60.05	59.87 pCt.

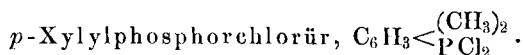
β -Toluphosphinsäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COCl} \\ \text{POCl}_2 \end{cases}$ Zur Darstel-

ung dieses Chlorides erwärmt man im Destillirkölbchen ein Gemisch von 1 Molekül β -Toluphosphinsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid und fractionirt die erhaltene Flüssigkeit im luftverdünnten Vacuum. Das Chlorid geht dann bei 249° unter einem Druck von 47 mm als dicke ölige Flüssigkeit über, die auch unter -16° ab-

gekühlt nicht fest wird und sich mit Wasser unter Rückbildung von β -*m*-Tolylphosphinsäure leicht zersetzt.

0.4735 g Substanz gaben 0.7491 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.20	38.90 pCt.



Chloraluminium wirkt auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und *p*-Xylol leicht ein. Verfährt man in genau derselben Weise wie beim *m*-Xylylphosphorchlorür angegeben (diese Berichte XX, 1720), so erhält man das *p*-Xylylphosphorchlorür als wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 253—254° siedet und bei —30° zu farblosen Nadeln erstarrt. Das spezifische Gewicht desselben ist 1.25 bei 18° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Die Analyse ergab:

0.3945 g Substanz gaben 0.5414 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	34.29	34.05 pCt.

p-Xylylphosphortetrachlorid, $C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ P \\ Cl_4 \end{matrix}$ wird leicht durch Zuleiten eines langsamen Chlorstromes zu dem abgekühlten Chlorür erhalten und bildet (im Gegensatz zu dem 1, 3, 4-*m*-Xylylphosphortetrachlorid) eine farblose oder schwach gelbe krystallinische Masse, die bei etwa 60° schmilzt. Es raucht stark an der Luft und geht mit Wasser leicht in das

p-Xylylphosphoroxychlorid, $C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ PO \\ Cl_2 \end{matrix}$ über, das jedoch bequemer durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tetrachlorid erhalten wird:



Es bildet eine dickliche farblose Flüssigkeit, die bei 280—281° siedet und das spec. Gew. 1.31 bei 18° besitzt.

0.3884 g Substanz gaben 0.4954 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	31.84	32.04 pCt.

Durch Erwärmen mit Wasser geht es in die *p*-Xylylphosphinsäure über.

p-Xylylphosphinige Säure, $C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ PO_2 \\ H_2 \end{matrix}$. Die Säure wird leicht durch Zersetzung des Chlorürs mit heissem Wasser erhalten, krystallisirt aber sehr schwer.

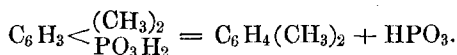
p-Xylylphosphinsäure, $C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ PO \\ (OH)_2 \end{matrix}$. Diese schön krystallisirende Verbindung wird der vorhergehenden entsprechend durch

Zersetzung von *p*-Xylylphosphortetrachlorid oder -oxychlorid vermittelst Wasser erhalten und scheidet sich beim Erkalten des eventuell durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirten Filtrats in farblosen Nadeln aus.

0.1294 g Substanz gaben 0.0652 g Wasser und 0.2420 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.30 pCt.
H	5.94	6.2 »

Die Säure schmilzt bei 179 — 180°, ist in Wasser mässig leicht, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und zerfällt beim Erhitzen unter theilweisem Verkohlen in Metaphosphorsäure und *p*-Xylol:



Saures *p*-xylylphosphinsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_3\left\langle\begin{array}{l}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{PO}_3\text{HK}\end{array}\right\rangle$ wird durch Neutralisiren eines Theiles der Säure mit Kalilauge und Zusatz eines Ueberschusses der Säure, Verdampfen und Behandeln der abgeschiedenen Krystalle mit Alkohol erhalten, der etwa mit auskrystallisirte freie Säure löst, dagegen auf das Salz ohne Wirkung ist.

0.2560 g Substanz gaben 0.2783 g K_2PtCl_6 .

	Berechnet	Gefunden
H	17.41	17.72 pCt.

Die *p*-Xylylphosphinsäure bildet also nicht wie die *p*-Tolylphosphinsäure ein übersaures Kaliumsalz.

p-Xylylphosphinsaures Baryum, $\text{C}_6\text{H}_3\left\langle\begin{array}{l}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{PO}_3\text{Ba}\end{array}\right\rangle$ scheidet sich beim Erhitzen der mit Chlorbaryum versetzten wässrigen Lösung der Säure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die sich beim Erkalten wieder lösen.

0.2685 g Substanz gaben 0.1940 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	42.66	42.59 pCt.

p-Nitroxylphosphinsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{array}{l}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2\end{array}\right\rangle$. Die *p*-Xylyl-

phosphinsäure lässt sich leicht durch Eintragen in rauchender Salpetersäure nitriren. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich nichts aus (wie dies beim Nitriren der *m*-Xylylphosphinsäuren der Fall ist), dampft man aber ein, so krystallisirt die Nitrosäure in fast farblosen Nadeln aus. Dieselben sind in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, schmelzen bei 224° und verpuffen im Reagenrohr über der Flamme erhitzt.

0.1775 g Substanz gaben bei 750 mm Druck und 22° 9.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	6.06	5.09 pCt.

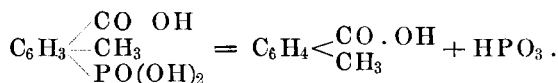
p-Toluphosphinsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CO \cdot OH \\ \diagdown CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$. Durch Behandeln mit

übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung lässt sich eine Methylgruppe der *p*-Xylylphosphinsäure ebenso leicht oxydiren, wie dies bei den *m*-Säuren der Fall ist. Die Ausführung ist ganz dieselbe wie früher angegeben. Nach erfolgter Oxydation und nach Entfernung des abgeschiedenen Mangansuperoxyds verdampft man zur Trockne, versetzt mit conc. Salzsäure und zieht die breiförmige Masse mit einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether aus. Aus dem Filtrat krystallisirt die Säure beim Verdunsten sogleich aus und wird durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser gereinigt. Sie bildet dann farblose oder schwach gelb gefärbte feine Nadeln, die bei 278° schmelzen.

0.2123 g Substanz im Platinschiffchen mit Platinmohr verbrannt gaben 0.0836 g Wasser und 0.3466 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.50 pCt.
H	4.17	4.40 »

Die *p*-Toluphosphinsäure ist eine leicht krystallisirende Verbindung, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether fast garnicht löslich ist. Beim Erhitzen im Reagenrohr zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung in *p*-Toluylsäure und Metaphosphorsäure:



p-Toluphosphinsäurechlorid, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CO \cdot Cl \\ \diagdown CH_3 \\ POCl_2 \end{matrix}$. Die Verbindung

wird wie die isomeren Chloride unter Anwendung von *p*-Toluphosphinsäure erhalten und bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 62° schmilzt, an der Luft raucht und durch Wasser leicht wieder in die ursprüngliche Säure übergeht.

0.2605 g Substanz gaben 0.4104 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.20	39.11 pCt.

Das *p*-Toluphosphinsäurechlorid ist also wie das Chlorid der Benzophosphinsäure fest, während die isomeren Chloride der Metareihe flüssig sind.

Mit Darstellung der Xylylphosphorchlorüre sind nunmehr folgende homologe aromatische Phosphorchlorüre dargestellt und untersucht:

		Schmp.	Sdp.
Phenylphosphorchlorür (Phosphenylchlorid) . . .	flüssig	220°	
Tolylphosphorchlorür {	Ortho	flüssig	244°
	Para	25°	245°
Xylylphosphorchlorür {	Meta (1. 3. 4)	flüssig	256°
	Meta (Gemisch von 134 u. 135)	flüssig	256°
	Para 1. 4. 2	—30°	254°

Wahrscheinlich wird man auch in die meisten anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise den Phosphorchlorürrest einführen können, so dass sich derartige Chloride fast eben so leicht erhalten lassen werden wie die Sulfosäuren.

Aachen, im April 1888.

263. Ad. Schenk und A. Michaelis: Ueber phosphorhaltige Derivate des Dimethylanilins und über Quecksilberdimethylanilin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist ausgeführt, dass sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phosphorchlorür leicht aromatische Phosphorchlorüre erhalten lassen. Da nun das Dimethylanilin sich bei vielen Reactionen wie ein Kohlenwasserstoff verhält, so war es nicht unwahrscheinlich, dass sich auch in dieses der Phosphorchlorürrest P Cl_2 einführen lasse. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt; die Einwirkung erfolgt so glatt, dass sich die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P Cl}_2 \end{smallmatrix} \right.$ oder das Dimethylamidophosphenylchlorid (Dimethylanilinphosphorchlorür) sehr leicht und in grosser Menge erhalten lässt.

Dimethylamidophosphenylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P Cl}_2 \end{smallmatrix} \right.$.

100 g Phosphorchlorür wurden mit 70 g Dimethylanilin gemischt, was ohne Wärmeentwicklung erfolgt, und 20 g sublimirtes reines Aluminiumchlorid unter Abkühlen in kleinen Antheilen allmählich eingetragen, wobei ziemlich heftige Reaction eintritt. Alsdann wurde das