

110. P. Rudert: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf einige aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Von Derivaten aromatischer Amine, in denen ein Wasserstoffatom des Aminrestes durch die äquivalente Menge des Restes einer anorganischen Säure ersetzt ist, sind bis jetzt nur wenige bekannt. So ist von Jackson und Menke¹⁾ das Phosphorigsäureanilid $\text{POH}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, von Schiff²⁾ das Phosphorsäureanilid $\text{PO}(\text{NC}_6\text{H}_5)_3$, von Schiff³⁾ und Chevrier⁴⁾ das Sulfo-phosphorsäureanilid $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$ erhalten worden, welche letztere beiden von Michaelis und v. Soden⁵⁾ einerseits, von Knop⁶⁾ andererseits genauer untersucht wurden. Ausserdem ist von Béchamp⁷⁾ noch ein Arsensäureanilid, $\text{AsO}(\text{NH}_2)_2$ dargestellt worden⁸⁾.

Zur Erweiterung der Kenntniss der anorganischen Säurederivate aromatischer Amine habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Michaelis die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf die isomeren Toluidine und Naphtylamine untersucht⁹⁾.

1. Phosphoroxychlorid und Orthotoluidin.

o-Phosphorsäure-*o*-toluid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_3$.

Diese Verbindung wurde ganz analog dem Phosphorsäureanilid nach den Angaben von Michaelis und v. Soden dargestellt, indem 16.6 g (1 Mol.) Phosphoroxychlorid zu 70 g *o*-Toluidin (6 Mol.), die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befanden, hinzugetropt wurden. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, nahm eine dunkelbraune Farbe an und erstarrte beim Erkalten. Der Kolben wurde alsdann erhitzt und der wiedergeschmolzene Inhalt desselben kurze Zeit im Sieden erhalten. Noch flüssig wurde die Masse in mit

¹⁾ Jackson und Menke, Amer. Chem. Journ. 6, 89.

²⁾ H. Schiff, Ann. d. Chem. 101, 302.

³⁾ H. Schiff, Ann. d. Chem. 101, 303.

⁴⁾ Chevrier, Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

⁵⁾ Michaelis, und v. Soden, Ann. d. Chem. 229, 334.

⁶⁾ Knop, Ueber das Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Anilin, Inaug.-Dissert.; Giessen 1888.

⁷⁾ Béchamp, Jahresber. f. Chem. 1863, 414.

⁸⁾ Ich habe dieses Anilid nach der Methode von Béchamp nicht zu erhalten vermocht.

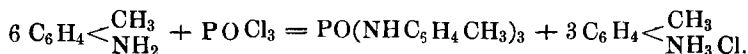
⁹⁾ P. Rudert, Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf einige aromatische Amine, Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, nach dem Erstarren zu Pulver zerrieben und dieses anhaltend mit Wasser ausgewaschen. Es hinterblieb ein hellviolett Pulver, das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

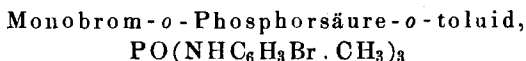
Analyse: Ber. Proc.: C 69.04, H 6.58, N 11.50; gef. Proc.: C 68.80, 68.96, H 6.92, 6.86, N 11.62, 11.73.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich und muss daher mit Bleichromat (3 Theile) unter Zusatz von Kaliumdichromat (1 Theil) verbrannt werden.

Das *o*-Phosphorsäure-*o*-toluid bildet farblose oder schwach röthlich gefärbte Nadeln oder Blättchen, je nach der Concentration der Lösung, die bei 225° schmelzen und in Wasser, verdünnter Natronlauge oder verdünnter Salzsäure nicht, in Aether und Benzol kaum, in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht löslich sind. Es wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Natronlauge zum Theil, beim Schmelzen mit Aetzkali völlig zersetzt. Durch oxydirende Substanzen wird es leichter zerstört. Die Bildung des Toluids erfolgt nach der Gleichung.



Brom-*o*-Phosphorsäure-*o*-toluide. Versetzt man eine Lösung von 5 g Phosphorsäure-*o*-toluid in ca. 30 g Eisessig mit so viel Brom, dass die Farbe desselben nicht mehr verschwindet und erwärmt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei höchst feiner Nadeln, welche aus mehr Eisessig umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so lange hellrothe glänzende Nadeln, welche bei einer Brombestimmung 69.66 und 69.27 pCt. Brom ergaben, während ein Tribromid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{CH}_3)_3$ 66.81, ein Tetrabromid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{Br}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$ 73.1 pCt. Brom verlangt. Es lag also wahrscheinlich ein Gemenge gleicher Theile dieser beiden Bromide vor. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol und Chloroform, etwas leichter, jedoch auch noch schwerer in kochendem Eisessig oder Aceton. Beim Umkrystallisiren aus ersterem Lösungsmittel wurde stets eine bromärmere Verbindung erhalten, welche 45.04 pCt. Brom enthielt, während das Dibromid 56.30 pCt., das Monobromid 39.66 pCt. Brom verlangt. Durch längeres Kochen mit Eisessig wurde schliesslich letztere Verbindung, das



rein erhalten.

Analyse: Ber. Proc.: Br 39.66; gef.: 39.28.

Dasselbe krystallisirt in feinen verfilzten, fast farblosen Nadeln, die bei 253° schmelzen und die oben angeführten Löslichkeitsverhältnisse zeigen.

Die Verbindung wird auch rein erhalten, indem man das gepulverte Phosphorsäuretoluid mit Wasser angerieben in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Brom im Ueberschuss erhitzt, bis das Wasser farblos, also alles überschüssige Brom vertrieben ist. Da sich das Toluid beim Kochen zusammenballt, wurde es von Neuem zerrieben und noch einmal in gleicher Weise mit Brom behandelt. Die schliesslich erhaltene braunrothe Masse wurde abfiltrirt und so lange mit Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand fast farblos war. Sodann löste ich das Bromid in kochendem Eisessig, aus welchem es beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln vom oben angegebenen Schmelzpunkt auskrystallisirte.

Nitro-*o*-Phosphorsäure-*o*-toluid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}_3)_3$. Trägt man Phosphorsäure-*o*-toluid in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so wird dasselbe sofort in Nitrotoluidin und Phosphorsäure gespalten. Setzt man dagegen zu einer Lösung des Toluids in Eisessig das gleiche Volum concentrirte Salpetersäure und erwärmt vorsichtig, so gelingt es, das Toluid zu nitriren, doch wurde die Nitroverbindung nicht ganz rein erhalten. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich ein bräunlicher Körper aus, der aus Eisessig umkrystallisirt in ein hellgelbes Krystallpulver überging, das beim Erhitzen verpuffte. Eine Stickstoffbestimmung ergab 14.17 pCt. N, während die Formel $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}_3)_3$ 16.8 pCt. verlangt. Es gelang nicht, die Verbindung durch Umkrystallisiren rein zu erhalten.

Di-*o*-Toluidophosphorsäure, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

Lässt man einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid auf *o*-Toluidin einwirken, so entsteht neben dem Phosphorsäuretoluid das Chlorid der Ditoluidophosphorsäure:



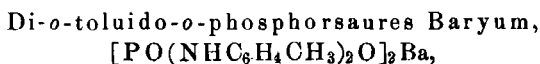
Dieses Chlorid geht beim Behandeln mit Wasser oder Alkali leicht in die Säure bzw. ein Salz derselben über. Indem ich mich im Wesentlichen an die Angaben von Michaelis und v. Soden¹⁾ zur Darstellung der Dianilidoorthophosphorsäure hielt, verfuhr ich folgendermaassen:

Aus einem Scheidetrichter liess ich 25.0 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) in 50.0 g Orthotoluidin (4 Mol.) eintropfen, erhitze die festgewordene Masse zum völligen Schmelzen am Rückflusskühler und goss sie noch flüssig in Wasser, worin sie zu hellvioletten, anfangs glasigen, bald darauf undurchsichtigen Klumpen erstarrte. Dieselben wurden zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und darauf mit ver-

¹⁾ Michaelis und v. Soden, Ann. de Chem. 229, 338.

dünnter Natronlauge digerirt, wodurch die Säure als Natriumsalz in Lösung ging. Aus dem Filtrat wurde die freie Säure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Die Di-*o*-Toluido-*o*-phosphorsäure bildet so erhalten ein farbloses krystallinisches Pulver, das bei 95° schmilzt, in alkalischen Flüssigkeiten leicht, in Aether und Chloroform wenig, in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther unlöslich ist. Concentrirte Salzsäure spaltet die Verbindung beim Erhitzen sofort in Toluidin und Phosphorsäure. Aus der concentrirten Lösung derselben in Natronlauge, krystallisirt das Natriumsalz in farblosen Nadeln. Am leichtesten lässt sich das Baryumsalz im analysenreinen Zustande erhalten; vermittelst desselben wurde auch die Zusammensetzung der Säure festgestellt.



wird leicht durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser voluminöser Niederschlag erhalten und bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt sehr schöne farblose, glänzende Nadeln.

Analyse: Ber. Proc.: Ba 19.94; gef. Proc.: Ba 20.02.

Das Silbersalz der Säure, welches aus einer neutralisirten Lösung derselben in Ammoniak durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber erhalten wurde, bildet feine weisse Nadeln.

2. Phosphorsulfochlorid und Orthotoluidin.

Schon von H. Schiff und von Chevrier war (wie schon oben angeführt) die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Anilin untersucht worden und auf diese Weise eine von letzterem Autor »Phenylsulfotriphosphamid« genannte amorphe Verbindung dargestellt. A. Naumann erhielt die gleiche Verbindung durch Erhitzen von Phosphorpentasulfid mit Anilin und liess sie durch A. Knop¹⁾ näher untersuchen. Dieser stellte sie zuerst in völlig reinem Zustande dar, in welchem sie je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie sich ausgeschieden, farblose monokline oder trikline bei 153.5° schmelzende Krystalle bildet. Knop giebt der von ihm erhaltenen Verbindung die Constitutionsformel $\text{PS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, nimmt also an, dass nicht der Stickstoff, sondern der Kohlenstoff an den Phosphor gebunden ist. Trotz aller von A. Knop für diese Auffassung angeführten Gründe ist dieselbe doch zweifellos unrichtig, denn eine Verbindung von der angegebenen Constitution müsste ebenso wie die entsprechende von A. Michaelis und v. Soden²⁾ dargestellte Sauerstoffverbindung

¹⁾ A. Knop, Ueber das Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Anilin, Inauguraldissertation Giessen 1888.

²⁾ A. Michaelis und v. Soden, Ann. de Chem. 229, 327.

$\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ eine Base sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern die Verbindung ist eine in Säuren unlösliche, vollkommen indifferente Substanz und danach unzweifelhaft als Anilid der Sulphosphorsäure, $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$, aufzufassen.

Orthosulphosphorsäuretoluid $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

Um zu einem der eben beschriebenen Phenylverbindung analogen Toluid der Orthosulphosphorsäure zu gelangen, ging ich, wie Chevrier, vom Phosphorsulfochlorid aus, indem ich 17 g desselben (1 Mol.) unter Umschwenken zu 64 g (6 Mol.) *o*-Toluidin hinzutropfen liess. Anfangs trat hierbei lebhafte Erwärmung ein, jedoch bald erstarrte die Masse, so dass sie noch während des Zutropfens des Phosphorsulfochlorides durch Erhitzen in flüssigem Zustande erhalten werden musste. Nachdem nach beendeter Reaction das Erhitzen noch eine Zeit lang fortgesetzt war, wurde die Masse mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen um das gebildete salzsaure Toluidin zu entfernen. Es trat hierbei ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der ungelöst gebliebene feste gelbe Körper wurde nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und in heissem Alkohol gelöst.

Beim Erkalten schied sich ein dickes Oel aus, welches in der Kälte erstarrte, jedoch nicht deutlich krystallisirte. Auch durch Lösen in Eisessig konnten keine Krystalle erhalten werden. Es wurde deshalb die Lösung eingedampft und die syrupdicke Masse mit Aether angerührt. Dieser löste die harzigen Bestandtheile, während ein weisses Krystallmehl zurückblieb. Dasselbe wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bis es einen constanten Schmelzpunkt 134.5° zeigte.

Analyse: Ber. Proc.: C 66.14, H 6.29, N 11.02, S 8.39; gef. Proc.: C 65.92, H 6.52, N 11.23, S 8.59.

Das Orthosulphosphorsäure-*o*-toluid bildet farblose, spiessförmige Nadeln, welche in Drusen anschiessen und sich fettig anfühlen. Sie lösen sich leicht in heissem Eisessig, heissem Alkohol und Aceton, sind schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und verdünntem Alkali. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird die Verbindung theilweise zersetzt, indem Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und salzsaures Toluidin entstehen. Salpetersäure und Brom wirken zersetzend, so dass sich weder eine Nitroverbindung, noch ein Bromid erhalten lässt.

3. Phosphoroxychlorid und Paratoluidin.

o-Phosphorsäure-*p*-toluid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

Diese Verbindung wurde, wie beim Phosphorsäure-*o*-toluid beschrieben, unter Anwendung von 100 g völlig trockenem Paratoluidin und 23.5 g Phosphoroxychlorid dargestellt, indem das Paratoluidin

von vornherein zum Schmelzen erhitzt wurde. Die erhaltene, durch angesäuertes Wasser vom Toluidinsalz befreite Masse wird so oft aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis die anfangs gelben Krystalle farblos sind und der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Die Analyse führte zu der oben angegebenen Formel $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

Analyse: Ber. Proc.: C 69.04, H 6.58, N 11.50, P 8.49; gef. Proc.: C 68.77, 68.80, H 6.70, 6.73, N 11.83, 11.71, P 8.67.

Das *o*-Phosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt in farblosen Säulchen, die bei 192° schmelzen. Hr. Dr. F. Rothe war so freundlich, die Krystalle desselben unter Anleitung von Prof. Geinitz zu messen und machte mir folgende Angaben: »Das Phosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt in triklinem System, wie sein Verhalten im Polarisationsmikroskop bewies. Die Krystalle stellen von den drei Pinakoïden begrenzte Säulchen dar, jedoch spiegeln die Flächen durch Blindwerden an der Luft zu wenig, um eine genaue Winkelmessung zu ermöglichen. Annähernd ergab sich der Winkel $\alpha = 110^\circ$, $\beta = 117^\circ$, $\gamma = 97^\circ$.«

Die Krystalle des Toluids zeigen nach kurzer Zeit eine milchige Trübung, ein Verhalten, das jedoch nicht auf einer Abgabe von Krystallwasser beruht, da weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur eine Gewichtsabnahme stattfindet, sondern wahrscheinlich von einer Aenderung der Krystallform herrührt, ebenso wie dies bei dem Phosphorsäureanilid der Fall ist.¹⁾

Das *o*-Phosphorsäure-*p*-toluid ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und conc. Kalilauge wird es nur wenig verändert und auch oxydirende Agentien wirken im Gegensatz zum Orthotoluid nur wenig darauf ein.

Tribromorthophosphorsäure-*p*-toluid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{HBr}_3\text{CH}_3)_3$.

Zur Bromirung des Phosphorsäureparatoluids wurde dasselbe in Eisessig gelöst, so viel Brom hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bräunlich gefärbt war und dann bis zum Verschwinden dieser Färbung erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Geflecht von weissen, glänzenden, verfilzten Nadeln, die auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol abgewaschen wurden.

Die Analyse führte zu der Formel eines Tribromtoluids.

Analyse: Ber. Proc.: Br 66.81; gef. Proc.: Br 66.75.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, leichter in heissem Eisessig und Aceton. Beim Erhitzen bräunt sie sich bei 100° , nimmt eine immer dunklere Färbung an und schmilzt unter längerem Erweichen bei ungefähr 180° .

¹⁾ Michaelis und v. Soden, Ann. d. Chem. 229, 335.

Monobromorthophosphorsäure-*p*-toluid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{BrCH}_3)_3$.

Das Tribromtoluid verliert beim Umkrystallisiren aus Eisessig allmählich Brom und beim fortgesetzten Kochen der Eisessiglösung resultirt zuletzt das Monobromtoluid:

Analyse: Ber. Proc.: Br 40.10; gef. Proc.: Br 39.66.

Dieses Bromid wird auch direct erhalten, wenn man das gepulverte Paratoluid mit Wasser zusammenreibt, einen Ueberschuss von Brom hinzufügt, erwärmt, bis das überschüssige Brom verdampft ist und diese Operationen noch einmal wiederholt. Der entstandene braunrothe Körper wurde auf dem Filter mit kaltem Alkohol so lange gewaschen, bis er farblos abließ und das zurückbleibende weisse Pulver aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: Br 39.66; gef. Proc.: Br 39.89.

Das Monobromphosphorsäure-*p*-toluid bildet sehr feine, farblose Nadeln, die bei 221° schmelzen und die Löslichkeitsverhältnisse der Tribromverbindung zeigen. Es wird von Salpetersäure zersetzt und lässt sich daher nicht nitriren.

Mononitroorthophosphorsäure-*p*-toluid,
 $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3)_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Paratoluidin in Eisessig und giebt ein gleiches Volum conc. Salpetersäure hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung langsam vor sich, indem sich die Flüssigkeit erst gelb, dann bräunlich färbt; zuletzt wird die Reaction durch sehr vorsichtiges Erwärmen zu Ende geführt. Zu starkes Erhitzen würde unter Aufschäumen eine weitgehende Zersetzung bewirken. Beim Erkalten der vorsichtig erwärmten Flüssigkeit scheiden sich allmählich gelbe nadelförmige Krystalle aus. Reichlicher gewinnt man diese, wenn man die warme Lösung in Wasser giesst, wobei sich die gesammte Verbindung als gelbes Krystallpulver ausscheidet, das mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die Analyse führt zu der Formel des Mononitrotoluids.

Analyse: Ber. Proc.: N 16.80, P 6.20; gef. Proc.: N 17.16, P 6.41.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen citronengelben Nadeln, die bei 247° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen verpuffen. Sie ist kaum löslich in Aether, schwer löslich in Benzol und Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Aceton und Chloroform.

Di-*p*-Toluidophosphorsäure, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$.

Diese noch einbasische Säure wurde ganz wie die Orthoverbindung durch Einwirkung von 30 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf 60 g geschmolzenes Paratoluidin (4 Mol.) erhalten und durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Di-*p*-Toluidophosphorsäure bildet ein weisses, bei 124° schmel-

zendes Pulver, das sich ganz ähnlich wie die Orthoverbindung verhält.

Di-*p*-toluidophosphorsaures Baryum, $[\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Ba}$.

Das Salz wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu der ammoniakalischen Lösung der Säure, Erhitzen bis zur Lösung des ausgeschiedenen Niederschlages und Einleiten von Kohlensäure erhalten. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Salz beim Erkalten im reinen Zustande aus.

Analyse: Ber. Proc.: Ba 19.94; gef. Proc.: Ba 19.79.

Das di-*p*-toluidophosphorsaure Baryum bildet weisse glänzende Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen.

Das Silbersalz krystallisirt aus einer neutralisirten Lösung Säure in Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat in kleinen weissen Nadeln aus.

4. Phosphorsulfochlorid und Paratoluidin.

Orthosulfophosphorsäure-*p*-toluid, $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$. Die Verbindung wird ganz entsprechend dem Sulfophosphorsäure-*o*-toluid durch Einwirkung von 17 g (1 Mol.) PSCl_3 auf 64 g (6 Mol.) Paratoluidin, das gleich zu Anfang bis zum Schmelzen erhitzt wird, dargestellt.

Die Analyse desselben ergab:

Analyse: Berechnet Proc.: C 66.14, H 6.58, N 11.02, S 8.39; gefunden Proc.: C 65.95, H 6.58, N 11.23, S 8.17.

Das Sulfophosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt in anfangs gelblichen, nach wiederholtem Umkrystallisiren in farblosen Nadeln, die bei 185° schmelzen. Es ist in verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton. Versuche, die Verbindung zu nitriren und zu bromiren, ergaben, dass hierbei stets die vorhin beschriebenen Nitro- und Bromderivate des Phosphorsäure-*p*-toluids entstehen; es wird also bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Brom stets der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt.

5. Phosphoroxychlorid und die isomeren α - und β -Naphthylamine.

Orthophosphorsäure- α -naphthalid, $\alpha\text{-PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_3$. Schon im Jahre 1857 erhielt H. Schiff¹⁾ durch Erhitzen von Naphthylamin und Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° eine Verbindung, die er mit den Namen »Trinaphthylphosphamid« bezeichnete. Da Schiff diese Verbindung jedoch nicht weiter charakterisirt hat, so schien es mir in Zusammenhang mit den vorher beschriebenen Toluiden nicht uninteressant, dieselbe näher zu untersuchen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 303.

Zur Darstellung erhitzte ich 57.0 g α -Naphtylamin im Erlenmeyer'schen Kolben zum Schmelzen und liess am Rückflusskühler 10 g (1 Mol.) Phosphoroxychlorid hinzufliessen, wobei ein stetiges Erhitzen zuletzt bis zum Sieden des Kolbeninhaltes nöthig ist. Die erkaltete feste Masse wurde in Eisessig gelöst, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis in dem Waschwasser in der Kälte keine Abscheidung des schwer löslichen, salzsauren Naphtylamins erfolgte. Die ungelöst bleibende Masse bildete unter heissem Wasser ein zähes Oel, das in der Kälte leicht erstarrte und nach dem Zerreiben und Trocknen in Eisessig gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisirte das *o*-Phosphorsäurenaphthalid in anfangs hellvioletten beim weiteren Umkrystallisiren in farblos werdenden Nadeln, die in strahligen Büscheln anschossen.

Die Analyse gab auf oben angegebene Formel stimmende Zahlen:

Analyse: Berechnet Proc.: C 76.11, H 5.07, N 8.87; gefunden Proc.: C 76.02, H 5.18, N 8.86.

Das *o*-Phosphorsäurenaphthalid schmilzt bei 216°, ist schwer löslich in Aether und Alkohol, leichter in heissem Eisessig, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Von concentrirter Salzsäure wird es beim Erhitzen allmählich in salzsaures Naphtylamin und Phosphorsäure gespalten.

Wendet man bei der Darstellung des Phosphorsäurenaphthalids einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid an, so kann man, wie bei den Toluiden angegeben, durch Alkali eine Dinaphtylamido-*o*-phosphorsäure $\text{PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)\text{OH}$ isoliren, welche ein bräunliches krystallinisches Pulver bildet, das bei 197° schmilzt. Die Ausbeute ist jedoch nur gering.

Orthophosphorsäure- β -naphtalid, $\beta\text{-PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_3$. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf β -Naphtylamin, in der beim Phosphorsäure- α -naphtalid angegebenen Weise, erhält man das β -Naphtalid $\text{PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)$, indem die Eisessiglösung zu einem aus feinen weissen, baumförmig vereinigten Blättchen bestehenden Krystallbrei gesteht.

Die Analyse der Verbindung ergab:

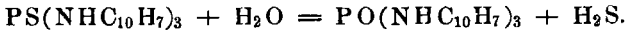
Analyse: Berechnet Proc.: C 76.11, H 5.07, N 8.87; gefunden Proc.: C 75.94, H 5.20, N 8.56.

Das *o*-Phosphorsäure- β -naphtalid bildet weisse, sehr lockere Blättchen, die bei 170° schmelzen und in Aether und Alkohol schwer, in heissem Eisessig leichter löslich sind.

Auch hier lässt sich bei Anwendung von überschüssigem Phosphoroxychlorid eine Di- β -naphtalido-*o*-phosphorsäure erhalten, welche ein hellorangefarbenes, bei 150° schmelzendes Pulver bildet.

6. Phosphorsulfochlorid und die isomeren α - und β -Naphthylamine.

Die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf α - und β -Naphthylamin wurde, wie bei den Toluidinen angegeben, ausgeführt. Beim Ausziehen des Reactionsproductes mit Wasser und Salzsäure entwickelte sich hier eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff, während diese bei der Darstellung der Sulfophosphorsäuretoluide nur gering gewesen war. Beim Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Eisessig wurden bei Anwendung von α -Naphthylamin durchsichtige Nadeln erhalten, welche anfangs schwefelhaltig waren, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber keine Spur von Schwefel mehr enthielten und das reine, bei 216° schmelzende *o*-Phosphorsäure- α -naphthalid darstellte. Es war also wohl das Sulfophosphorsäure- α -naphthalid entstanden, dies aber durch Wasser, bezw. verdünnte Säuren völlig in die Sauerstoffverbindung übergegangen.



Ganz das gleiche Verhalten zeigt das β -Naphthylamin; es wurde auch hier unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff das *o*-Phosphorsäure- β -naphthalid erhalten.

Die Festigkeit, mit welcher der Schwefel in organischen Verbindungen des Radicales PS gebunden ist, wird also wesentlich durch den mit diesem Radical verbundenen organischen Rest beeinflusst.

7. Phosphoroxychlorid und Monoäthylanilin.

Orthophosphorsäureäthylanilid, $\text{PO}(\text{NC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Es schien mir nicht uninteressant, festzustellen, ob auch secundäre aromatische Amine mit anorganischen Säuren Anilide bilden würden. Zu diesem Zwecke vermischte ich 50 g Monoäthylanilin (6 Molekül) mit 10.2 g (1 Molekül) Phosphoroxychlorid, wobei eine Erwärmung der Flüssigkeit eintrat, und erhielt sodann das Gemisch 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden. Nach dieser Zeit hatte die erkaltete, bräunliche Masse die Consistenz eines dicken Syrups. Giesst man die durch Alkohol etwas flüssiger gemachte Substanz in Wasser, so scheidet sich ein gelblicher, sehr voluminöser Körper aus, der aber, wie wiederholte Versuche ergaben, keine einheitliche Substanz darstellt. Auch konnte aus ihm auf keine Weise ein krystallisirendes Produkt erhalten werden.

Bei einem zweiten Versuch schieden sich nach 5 Tagen aus dem bei Seite gestellten Einwirkungsproduct direct Krystalle aus. Dieselben wurden mit Alkohol und Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass in denselben in der That ein Orthophosphorsäureäthylanilid von oben angegebener Formel vorlag:

Analyse: Ber. Proc.: C 70.76, H 7.37; gef. Proc.: C 70.56, H 7.40.

Die Verbindung bildet weisse, feine Nadeln, die bei 149° schmelzen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in Benzol unlöslich, in Aether und Chloroform schwer löslich und in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich sind.

Die Ausbeute an diesem Anilid war nur eine sehr geringe, auch scheint die Bildung desselben an ganz bestimmte, nicht zu controlirende Bedingungen geknüpft zu sein; wenigstens schieden sich bei einem anderen Versuche erst nach 6 Monaten Krystalle aus.

Bei Anwendung von Monomethylanilin, welches sich im Uebrigen bei der Einwirkung auf Phosphoroxchlorid ganz wie die Aethylverbindung verhielt, vermochte ich unter gleichen Bedingungen keine krystallisirte Verbindung zu erhalten.

Rostock, im Januar 1893.

III. C. Schraube und E. Romig: Zur Kenntniss des Iso-*p*-tolylrosindulins.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Jahre 1882 wurden von dem Einen von uns im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Versuche zur Darstellung von Indulinen der Naphthalinreihe unternommen, welche zur Auffindung des später unter dem Namen Azocarmin zu grosser Bedeutung gelangten Farbstoffs führten; die Darstellung des basischen Körpers, dessen Sulfosäuren das genannte Handelsproduct bilden, geschah durch Verschmelzen von Benzolazo- α -naphthylaminchlorhydrat mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die werthvollen Eigenschaften der Farbstoffsulfosäuren veranlassten schon damals eine eingehende Bearbeitung des Gegenstandes, jedoch ergaben sich bei der Ausführung in grösserem Maassstabe Schwierigkeiten, welche zur Folge hatten, dass das Thema vorläufig zurückgestellt wurde. Zu Anfang des Jahres 1888 brachte (Chr. Brömme¹⁾) eine Mittheilung über die Einwirkung von Monaminen auf die Naphtochinonoxime, in welcher er einen aus der Mutterlauge des Anilidonaphtochinonanilids abgeschiedenen, nur in sehr geringer Ausbeute und schwer rein zu erhaltenden Körper erwähnte, dessen Schmelzpunkt bei 260° lag. In concentrirter Schwefelsäure löste sich diese Substanz mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth überging. Diese Reactionen stimmen insoweit mit denen des obengenannten rothen basischen Farbstoffs überein, dass unter Berücksichtigung der Art der Entstehung kein Zweifel über die Identität der beiden Körper herrschen konnte. Die darauf-

¹⁾ Diese Berichte 21, 394.