

unserer Mittheilung erschien, nämlich 1891, so finden wir von dem Gedankengang, welcher ihn zur Auffindung der Isomaltose geführt haben soll, nicht die geringste Andeutung. Das Wort Amyloïn oder Maltodextrin kommt darin gar nicht vor.

An einer anderen Stelle ihrer neueren Veröffentlichung ist zu lesen: »Die Dextrine geben entsprechend ihrem Reduktionsvermögen zwar auch Osazone, allein dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten weder aus Wasser noch aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Durch absoluteu Alkohol werden sie aus ihren wässrigen Lösungen gefällt. Man gewinnt sie nach dem Trocknen und entsprechender Behandlung als hellgelbes Pulver, von dem wir indessen noch nicht Analysen ausgeführt haben«. Auch diese Entdeckungen Lintner und Düll's sind in unserer eben citirten Abhandlung bereits viel ausführlicher mitgetheilt und dort sogar auf Grund von Analysen gezeigt, dass das, was jetzt Lintner und Düll als Osazon bezeichnen, sehr wahrscheinlich ein Gemenge von Hydrazon und Osazon ist.

Es ist in der wissenschaftlichen Welt üblich, dass bei Entdeckung neuer Reactionen den Entdeckern auch die Ausarbeitung derselben überlassen bleibt, was die Herren Lintner und Düll, wie wir erwarten dürfen, in der Folge berücksichtigen werden.

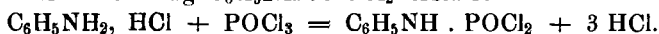
549. A. Michaelis und G. Schulze: Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine.

Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.] (Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das normale Anilid der Orthophosphorsäure $(C_6H_5NH)_2PO$ und dessen Homologen werden leicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die aromatischen Amine erhalten und bilden sehr beständige, gut krystallisirende Körper, wie aus den Untersuchungen von Schiff¹⁾, Michaelis und v. Soden²⁾, und Rudert³⁾ hervorgeht. Neben diesen normalen Verbindungen entstanden auch die Chloride $(C_6H_5NH)_2POCl$, $(C_7H_7NH)_2POCl$, die jedoch nicht als solche isolirt, sondern gleich weiter in die leichter rein zu erhaltenden Säuren $(C_6H_5NH)_2PO.OH$ u. s. w. übergeführt wurden. Ein Dichlorid $C_6H_5NH.POCl_2$ bildete sich so überhaupt nicht. Durch die energische Wirkung des Thionylchlorids auf salzsaures Anilin angeregt, haben wir nun solche Dichloride durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaure aromatische Amine zu erhalten gesucht und

1) Ann. d. Chem. 101, 302. 2) Das. 229, 334. 3) Diese Berichte 26, 368.

in der That gefunden, dass sich dieselben so auf's Leichteste darstellen lassen. Schon beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade entweicht Salzsäure und nach und nach verschwindet alles salzsaure Anilin, indem eine dicke Flüssigkeit hinterbleibt, die allmählich zu grossen Krystallen der Verbindung $C_6H_5NH \cdot POCl_2$ erstarrt:



Eine entsprechende Reaction geht auch bei Anwendung von salzsaurem Toluidin und nach Versuchen von Hr. Otto eine ähnliche Reaction auch bei salzsaurem *p*-Chloranilin vor sich und ebenso auch bei Diphenylamin, nur dass man bei letzterem im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen muss. Die Reaction scheint also ganz allgemeiner Art zu sein.

Derivate von Amidon, in denen 1 Atom Wasserstoff durch den Rest $-POCl_2$ ersetzt sind, wurden schon früher mehrfach erhalten. So entsteht z. B. nach Wallach¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan die schön krystallisirende Verbindung $CO \cdot OC_2H_5$, $CCl_2 \cdot NHPOCl_2$, auf Trichloracetamid die unzersetzt destillirbare, aber nicht unverändert umkrystallisirbare Verbindung $CCl_3 \cdot CCl : N \cdot POCl_2$, nach Laar²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfanilsäure das Chlorid $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2Cl \\ NH \end{matrix} \cdot POCl_2$, aus welchen auch die entsprechenden Ester erhalten werden konnten. Auch andere derartige Verbindungen sind erhalten. Dieselben entstehen hier offenbar durch die Wirkung des erst gebildeten Phosphoroxychlorides auf das Amid oder Imid, eine Reaction, welche bei der wenig basischen Natur der Amide hier nicht wie bei den Aminen zu den Phosphorsäureanilid $(C_6H_5NH)_3PO$ entsprechenden Körpern führen konnte.

Die leichte Bildung aller dieser Verbindungen, sowie die ausserordentliche Beständigkeit des Phosphorsäureanilids, -toluids u. s. w., beweist die grosse Affinität des Phosphors zu Stickstoff, die noch eine Reihe interessanter Körper voraussehen lässt.

Um bei der grossen Zahl dieser Verbindungen eine schleppende Bezeichnung zu vermeiden, schlagen wir vor, dieselben als *n*-Oxychlorphosphine zu bezeichnen, wobei der vorgesetzte Buchstabe *n* oder *N* dieselben von den Oxychlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe wie $C_6H_5POCl_2$ oder $C_6H_5 < \begin{matrix} NH_2 \\ P \end{matrix} OCl_2$ unterscheiden soll³⁾, ähnlich wie dies bei den substituirten Indolen geschieht.

Wir bemerken noch, dass nach den von dem Einen von uns (M.) in Gemeinschaft mit Hr. Dr. G. Schroeter ausgeführten Unter-

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 16 und 26. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 20, 250.

³⁾ Vergl. Michaelis und Schenk, Ann. d. Chem. 260, 1.

suchungen auch Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin leicht einwirkt, indem eine interessante, schön krystallisirende Verbindung entsteht, die nach den bisherigen Versuchen die Zusammensetzung C_6H_5NCl besitzt, also dem Diazobenzolchlorid entsprechend zusammengesetzt ist. Es wird über dieselbe demnächst berichtet werden.

Anilin *n*-Oxychlorphosphin (Anilidophosphorsäurechlorid),
 $C_6H_5NH \cdot POCl_2$.

Uebergiesst man 1 Mol. fein gepulvertes trockenes, salzsaures Anilin mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphoroxychlorid und erhitzt auf dem Sandbade, so entweichen Ströme von Salzsäure, indem der fast feste Kolbeninhalt nach kurzer Zeit in eine klare dicke Flüssigkeit übergeht, die indess nur sehr langsam krystallinisch erstarrt. Es ist deshalb zweckmässig, das Gemisch im Wasserbade unter Zusatz von wenig Benzol oder überschüssigem Phosphoroxychlorid zu erhitzen, wodurch die Reaction gemässigt wird und erst allmählich eine völlige Verflüssigung eintritt. Die dicke, ölige Masse wird mit Petroleumäther übergossen, abgekühlt und mit einem Glasstab bewegt, wodurch sie nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird dann abgesogen, mit Petroleumäther abgespült und aus heissem Benzol (eventuell unter Zusatz von Petroleumäther) umkrystallisirt. Die Analyse ergab nach sorgfältigem Abpressen der frisch umkrystallisirten Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: P 14.76, Cl 33.30, N 6.98.
 Gef. » » 14.78, 14.47, » 33.34, 33.70, » 6.66.

Das *n*-Oxychlorphosphin des Anilins bildet rasch ausgeschieden nadelförmige, langsam auskrystallisirt dicke, fast würfelförmige Krystalle, die bei 84° schmelzen und an der Luft nicht rauchen. Dasselbe ist auch im luftverdünnten Raum nur theilweise unzersetzt destillirbar, indem es zwar anfangs unverändert übergeht, aber rasch ein grosser Theil des Körpers unter fortwährendem Steigen des Thermometers in eine aufgeblähte glasige Masse verwandelt wird. Mit Wasser übergossen wird die Verbindung in der Kälte nur langsam gelöst; beim Erwärmen schmilzt sie und das schwere Oel zersetzt sich unter dem Wasser nun lebhaft. Beim Lösen in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zeigt die Lösung nicht sogleich die Reactionen der Phosphorsäure, so dass sich zunächst ein Salz der Anilidophosphorsäure zu bilden scheint. In der sauren Lösung ist sofort Anilinsalz und Phosphorsäure erhalten. Durch Behandeln mit Alkoholen oder mit Phenol entstehen leicht feste, schön krystallisirende Ester, über die demnächst berichtet werden soll.

p-Toluidin *n*-Oxychlorphosphin, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ NH \end{matrix} \cdot POCl_2$.

Diese Verbindung wird in derselben Weise wie die vorhergehende unter Anwendung von salzsaurem *p*-Toluidin erhalten.

Analyse: Ber. Procente: P 13.77, Cl 31.80.

Gef. » » 13.59, » 32.02.

Sie bildet dicke weisse Krystalle, die in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind und bei 104° schmelzen. An der Luft oder unter Wasser werden die Krystalle nur langsam verändert.

Wir möchten uns die weitere Untersuchung der *n*-Oxychlorphosphine für einige Zeit reserviren.

R o s t o c k , November 1893.

550. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Dezember; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Sulfurylchlorid reagirt in doppelter Weise. Gemäss seiner Bildung aus Schwefeldioxyd und Chlor vermag es unter Abspaltung von Schwefligsäure chlorirend zu wirken und entsprechend seiner Beziehung zur Schwefelsäure als Säurechlorid.

Wie z. B. Kupfer, Silber, Eisen und Zinn in fein vertheiltem Zustand unter heftiger Reaction beim Zusammenbringen mit Sulfurylchlorid in Chloride übergeführt werden, indem Schwefligsäure entweicht, so sind auch verschiedene Beobachtungen über die Chlorirung organischer Verbindungen durch Sulfurylchlorid in der Literatur verzeichnet. Dubois¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Benzol mit Sulfurylchlorid auf 150° Monochlorbenzol und aus Phenol schon in der Kälte Chlorphenol. Ebenso wird durch Sulfurylchlorid Anilin²⁾ zu Trichloranilin, Dimethylanilin²⁾ zu Dichlordimethylanilin, Acetanilid²⁾ zu Mono- und Dichloracetanilid chlorirt. Aus Resorcin konnte Reinhard³⁾ Mono-, Di- und Trichlorresorcin erhalten und Allihn⁴⁾ erhielt aus Acetessigester durch Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetessigester.

Die Säurechlorid-Natur des Sulfurylchlorids documentirt sich in der Bildung von Estern⁵⁾ bei der Einwirkung von Alkoholen, von Sulfamidderivaten⁶⁾ bei der Einwirkung sec. Aminbasen der Fettreihe, in der Ueberführung in das Sulfamid⁷⁾ durch Ammoniak. Auch die Bildung von imidosulfosaurem Ammoniak aus carbaminsaurem Am-

¹⁾ Dubois, Z. 1866, 705.

²⁾ Diese Berichte 11, 149.

³⁾ Diese Berichte 10, 1525. Diese Berichte 11, 1381.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 567.

⁵⁾ Diese Berichte 9, 1334.

⁶⁾ Diese Berichte 17, 9 c.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 2472 u. 26, 607.