

Das Moleculargewicht berechnet sich für Hexan zu 86, für Heptan zu 100, für Octan zu 114.

Da manchmal die erhaltenen Oele die Flamme grün färbten, wurden Halogenbestimmungen ausgeführt, welche gewöhnlich einen Bromgehalt unter 1 pCt. ergaben, entsprechend einer Verunreinigung durch circa 2 pCt Monobromid. Nur in einem Falle fand ich 3.92 pCt. Brom, welches durch eine nachträgliche Reduction nicht recht zu entfernen war.

Endlich wurde ein quantitativer Versuch mit Octan angestellt.

8 g Octylalkohol 10 Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 110° erhitzt, gaben 12 g Monobromid (berechnet 13.5 g). Diese 12 g wurden mit 80 g Brom (acht Molekülen) und 1 g Eisendraht in in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit eingeschlifftem Kühler 5 Stdn. am Wasserbade erhitzt, das überschüssige Brom abgedampft, und nach Abzug des gebildeten Bromeisens (FeBr_2) erhielt ich 44 g Octobromoctan (berechnet 46.4 g). Dieser Körper mit 28 g Natrium reducirt und in der beschriebenen Weise gereinigt, gab 5.9 g Oel, wovon 2.7 g bei 128° siedeten (berechnet 6.7 g).

Ich glaube hiermit den Beweis erbracht zu haben, dass auch die höheren Glieder der aliphatischen Reihe sich gegen Brom entsprechend der Victor Meyer'schen Regel verhalten.

Versuche zur Ueberführung dieser Bromide in die entsprechenden mehrwerthigen Alkohole sind noch im Gange.

Laboratorium des University College, London.

89. A. Michaelis und G. Schroeter: Ueber das Phosphazobenzolchlorid und dessen Derivate.

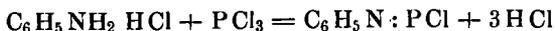
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Michaelis.)

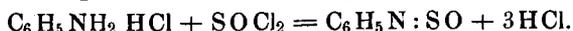
In einer früheren Mittheilung ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit G. Schulze¹⁾ gezeigt worden, dass salzsaures Anilin leicht mit Phosphoroxychlorid reagirt, indem das Anilin-*n*-Oxychlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHPOCl}_2$, entsteht. In ähnlicher Weise reagirt auch Phosphortrichlorid mit salzsaurem Anilin, nur dass man hier bei weitem länger erhitzen muss, bis alles Anilinsalz in Lösung gegangen ist. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit lässt sich durch Abdestilliren des überschüssigen Phosphortrichlorids im luftverdünnten Raum, wie unten näher angegeben, leicht eine feste, schön krystallisirende Verbindung erhalten, welcher der Analyse nach die Forme

¹⁾ Diese Berichte 26, 2937.

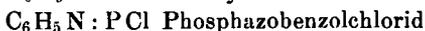
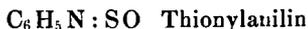
C_6H_5NPCI zukommt. In derselben ist der Rest $P Cl$ an Stickstoff gebunden, da die Verbindung durch Wasser in Anilin, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt, so dass ihr aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution $C_6H_5N = P Cl$ zukommt. Wir wollen dieselbe wegen ihrer Analogie mit dem Diazobenzolchlorid vorläufig als Phosphazobenzolchlorid bezeichnen. Sie entsteht nach der Gleichung:



und bildet sich ganz analog dem Thionylanilin



Thionylanilin, Phosphazo- und Diazobenzolchlorid gehören danach zu einer Reihe ähnlich zusammengesetzter Verbindungen:



Die primären aromatischen Amine zeigen also die allgemeine Eigenschaft, dass die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe sich leicht durch zweiatomige, anorganische Radicale ersetzen lassen und die Diazoverbindungen erscheinen nicht mehr als einzelne besondere Körperklasse sondern bilden ein Glied in der Kette einer Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen, deren Zahl sich gewiss noch erheblich vermehren wird. Die Radicale SO , PCl , NCl (bezw. $N \cdot NO_3$ u. s. w.) werden gewiss nicht die einzigen sein, die in die primären Amine eingeführt werden können.¹⁾ Hier gilt es nur zu suchen und experimentell zu prüfen.

Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N : PCl$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 70 g völlig reines, staubtrocknes und staubfeines salzsaures Anilin mit 300 bis 350 g Phosphortrichlorid 40 bis 48 Stunden lang am Rückflusskühler, der oben durch ein Chlorcalciumrohr vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützt ist. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung verschwindet dann das salzsaure Anilin völlig oder doch fast völlig, indem, falls reines Anilinsalz angewandt war, eine farblose Lösung entsteht. Diese wird rasch durch Glaswolle filtrirt und das überschüssige Phosphortrichlorid aus dem Wasserbade (dem zuletzt Kochsalz hinzugesetzt wird) im luftverdünnten Raum, so weit als möglich abdestillirt. Der Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt,

¹⁾ Die Wahrscheinlichkeit, die Reste SO und PCl in die Amine einführen zu können, war allerdings gerade für diese grösser wie für andere Radicale, weil sie sich als Aldehydreste auffassen lassen. Vgl. Ann. d. Chem. 270, 109.

wird mit niedrigsiedendem trockenem Petroleumäther wiederholt abgspült, in wenig heissem trockenem Benzol gelöst und die Lösung rasch in gut verschliessbare Gläser filtrirt. Die Verbindung krystallisirt dann beim Erkalten nach kurzer Zeit in wohlausgebildeten farblosen Prismen. Die Mutterlauge wird mit den petrolätherischen Auszügen vereinigt und aus diesen, die ziemlich viel Phosphortrichlorid enthalten, das sich bei der ersten Destillation niemals vollständig entlässt, durch wiederholtes theilweises Abdestilliren noch viel Phosphazobenzolchlorid erhalten. Die Ausbeute beträgt im Ganzen 35 bis 40 g reines Product, entsprechend etwa 50 pCt. der Theorie. Andere krystallisirte Verbindungen sind bisher aus der Mutterlauge nicht erhalten worden. Da die Ausgangsmaterialien leicht zugängliche Substanzen sind, so steht der Darstellung des Phosphazobenzolchlorides in beliebiger Menge nichts im Wege.

Zur Analyse wird zweckmässig die eben umkrystallisirte Substanz verwandt, welche man ohne sie feuchter Luft auszusetzen, zwischen Fliesspapier abpresst und kurze Zeit im Vacuumexsiccator, der mit Phosphorsäureanhydrid und Paraffinschnitzeln beschickt ist, verweilen lässt.

Analyse: Ber. Procente: C 45.71, H 3.17, N 8.89, P 19.68, Cl 22.55.

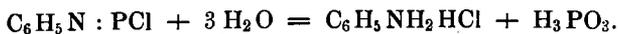
Gef. « « 45.70, « 3.34, « 8.38, « 19.28, « 22.51.

Das Phosphazobenzolchlorid (oder Phenylazophosphorchlorid) $C_6H_5N:PCl$ bildet lange in der Flüssigkeit durchsichtige, trocken, weisse Krystalle, die im oben zugeschmolzenen Kapillarrohr bei $136-137^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche sich bei höherem Erhitzen röthlich färbt. Es ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar, löst sich im kalten Benzol mässig leicht, in heissem sehr leicht, ebenfalls leicht in Chloroform, schwer in Aether. Das Moleculargewicht der Verbindung hat sich bis jetzt nicht mit Sicherheit ermitteln lassen.

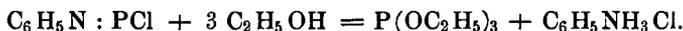
Eine Dampfdichtebestimmung ist wegen der Nichtflüchtigkeit des Chlorides ausgeschlossen und die Gefrierpunktserniedrigung nur unter Anwendung von Benzol bestimmbar, das bei ganzen Klassen von Verbindungen, z. B. bei den Oximen, zu hohe Moleculargewichte ergiebt. Auch hier führte die Methode zu Zahlen, die nahezu der doppelten Moleculargrösse entsprechen (gef. $M = 375$, ber. $M = 315$), während der niedrige Schmelzpunkt, sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung das einfache Moleculargewicht wahrscheinlicher erscheinen lassen¹⁾. Wir hoffen durch Bestimmung des Moleculargewichtes von Derivaten des Phosphazobenzolchlorides in Eisessiglösung diese Frage bald entscheiden zu können.

¹⁾ Unter der unwahrscheinlichen Annahme der doppelten Moleculargrösse würde die Verbindung einen viergliederigen Ring $C_6H_5N \begin{matrix} PCl \\ > \\ PCl \end{matrix} > NC_6H_5$ bilden.

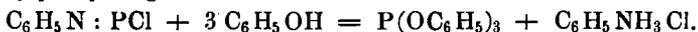
An der Luft werden die derben Krystalle des Phosphazobenzolchlorides allmählich, die zerriebenen rasch feucht und zerfließen. Auch mit Wasser übergossen halten sich die Krystalle eine Zeit lang scheinbar unverändert, zersetzen sich dann aber unter Aufwallen und starker Erhitzung. In der Lösung sind salzsaures Anilin und phosphorige Säure enthalten:



Diese Zersetzung geht schon durch Spuren von Feuchtigkeit in der umgebenden Luft oder den Lösungsmitteln an der Oberfläche der Krystalle vor sich, so dass man beim Wiederauflösen der abgepressten Krystalle in Benzol stets eine kleine Menge darin unlöslicher Substanz beobachtet, welche, wie verschiedentlich festgestellt wurde, aus salzsaurem Anilin besteht. Alkohol wirkt noch energischer auf das Phosphazobenzolchlorid ein; übergiesst man die zerriebenen Krystalle desselben mit absoluten Alkohol, so beobachtet man ein lebhaftes Zischen und Aufsieden des Alkohols. Wird die entstehende Lösung mit Wasser verdünnt, so zeigt die Flüssigkeit eine durch Oeltröpfchen verursachte Trübung und es tritt der charakteristische Geruch des Phosphorigsäureäthylesters auf. Die Oeltröpfchen verschwinden bald wieder durch weitere Zersetzung. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



In ähnlicher Weise wirkt auch Phenol, so dass man beim Zusatz desselben zu einer Benzollösung des Chlorides bald die Ausscheidung von salzsaurem Anilin beobachtet. Beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibt eine hochsiedende Flüssigkeit von den Eigenschaften des Phenylphosphorigsäureesters.



Leitet man in die Benzollösung des Phosphazobenzolchlorides trockne Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, bald aber entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aus salzsaurem Anilin besteht. Man kann die Reaction in zwei Phasen verlaufend denken:



Die Reaction zwischen Phosphortrichlorid und salzsaurem Anilin ist also bei überschüssiger Salzsäure umkehrbar. Auch Chlor und Brom wirken leicht auf das Phosphazobenzolchlorid ein, doch haben wir die ziemlich complicirt verlaufende Reaction noch nicht so weit aufgeklärt, um Sicheres darüber mittheilen zu können.

Von den Derivaten des Phosphazobenzolchlorides haben wir zunächst die durch Ersatz des Chloratoms mittelst Resten des Anilins, Piperidins einiger Alkohole und des Phenols entstehenden näher untersucht.

Phosphazobenzolpiperidid, $C_6H_5N:P \cdot NC_5H_{10}$.

Wallach¹⁾ hat gelegentlich seiner Untersuchungen über Fluorbenzol und dessen Homologen gefunden, dass die Diazobenzolpiperidide besonders gut krystallisirende Körper bilden. Wir haben aus diesem Grunde auch die Piperidinverbindung des Phosphazobenzolchlorides darzustellen versucht und in der That gefunden, dass auch diese ein leicht zu erhaltender, gut krystallisirender Körper ist.

Zur Darstellung desselben giesst man eine Benzollösung von 2 Mol. Piperidin in eine ebensolche von 1 Mol. des Chlorides, wobei sich unter Erwärmung sogleich salzsaures Piperidin krystallinisch ausscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt und die Benzollösung durch theilweises Abdestilliren concentrirt, worauf beim Erkalten das Piperidid in feinen, strahlig gruppirten Nadeln auskrystallisirt.

Die vollständige Analyse desselben ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 64.08, H 7.28, N 13.59, P 15.04.

Gef. » » 64.54, » 7.47, » 13.04, » 15.04, 14.95.

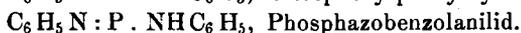
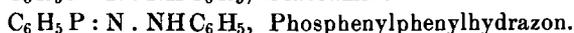
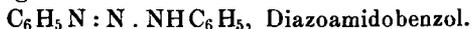
Das Phosphazobenzolpiperidid $C_6H_5N:P \cdot NC_5H_{10}$ bildet lange, dünne, farblose Nadeln, welche rasch erhitzt bei 202 bis 203°, langsam erhitzt erheblich niedriger zu einer klaren, sogleich wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, schwer in Alkohol. In Wasser und Natronlauge ist es auch beim Kochen unlöslich; von Salzsäure wird es beim Erwärmen unter Zersetzung gelöst. Leider tritt auch beim Lösen in Eisessig oder in Phenol Zersetzung ein, so dass sich das Moleculargewicht nicht unter Anwendung dieser Verbindungen als Lösungsmittel bestimmen lässt. Die Bestimmung des Moleculargewichts in Benzollösung ergab auch hier zu grosse Zahlen (Gef. 450; 430. Ber. für $C_6H_5N:P \cdot NC_5H_{10}$ $M = 206$, für $(C_6H_5)_2N_2P_2(NC_5H_{10})_2$ $M = 412$).

Phosphazobenzolanilid, $C_6H_5N:P \cdot NHC_6H_5$

Aehnlich wie Piperidin wirkt auch das Anilin auf eine Benzollösung des Chlorides ein. Auch hier scheidet sich unter Erwärmen Anilinchlorhydrat ab und die abfiltrirte Benzollösung hinterlässt beim Verdunsten ein krystallinisches Pulver, welches schwer löslich ist in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Essigäther. Wie das Piperidid ist es in Wasser und Natronlauge unlöslich und wird von Salzsäure in Anilin und phosphorige Säure zerlegt. Es lässt sich nicht so leicht umkrystallisiren wie das Piperidid und deshalb schwerer analysenrein erhalten, so dass wir die obige Formel noch nicht mit genauen analytischen Zahlen belegen

¹⁾ Ann. d. Chem. 235, 233, vgl. auch Baeyer und Jäger, diese Berichte S. 893.

können. Die Verbindung ist isomer mit dem von Michaelis und Oster¹⁾ erhaltenen Phosphenylphenylhydrazon $C_6H_5P:N.NHC_6H_5$, das durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylhydrazin entsteht und merkwürdiger Weise fast denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt. In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Phosphazobenzolanilid ebenfalls, indem es gegen Alkalien beständiger ist als gegen Säuren; die Spaltungsstücke beider Verbindungen sind aber natürlich ganz verschieden: das Phosphenylphenylhydrazon zerfällt mit Säuren seiner Entstehung nach in phosphenylige Säure und (1 Mol.) Phenylhydrazinsalz, das Phosphazobenzolanilid in phosphorige Säure und 2 Mol. Anilinsalz. Es entsprechen somit dem Diazoamidobenzol zwei isomere Phosphorverbindungen:



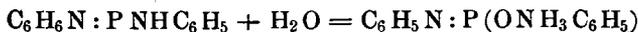
Erwärmt man das Phosphazobenzolanilid mit Anilin, in dem es sich leicht löst, und versetzt mit Aether, so fällt ein weisses krystallinisches Pulver aus, das in Alkohol leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser in glänzenden Blättchen gefällt wird. Diese ergaben bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_6H_5N:P.NHC_6H_5 + H_2O$ führten:

Analyse: Ber. C 62.07, H 5.60, N 12.06, P 13.37.

Gef. « 62.53, « 6.03, « 11.23, « 13.46.

Die Verbindung schmilzt bei 152—153° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol leicht in glänzenden Blättchen. In Wasser ist dieselbe unlöslich und wird durch Natronlauge bei gelindem Erwärmen leicht unter Abscheidung von Anilin zersetzt.

Die Constitution dieser Verbindung ist noch zweifelhaft, jedenfalls ist das von Jackson und Menke²⁾ beschriebene Phosphorigsäuredianilid $(C_6H_5NH)_2PHO$ mit unserer Verbindung nur isomer, nicht identisch. Vielleicht stellt sie das Anilinsalz des freien Phosphazobenzols $C_6H_5N:POH$ dar:



Phosphazobenzolphenolester, $C_6H_5N:P(OC_6H_5)$

Während freies Phenol das Phosphazobenzolchlorid unter Bildung von salzsaurem Anilin und Phosphorigsäurephenylester zersetzt, setzt sich Phenolnatrium mit dem Chlorid leicht unter Bildung des Phosphazobenzolphenolesters um. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte, wenn man das Natriumphenolat mit der Benzollösung des Chlorides schüttelt. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man zuletzt noch etwas, filtrirt die Lösung vom ausgeschiedenen Chlor-

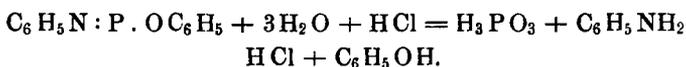
¹⁾ Americ. chem. Journ. 6, 89.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 129.

natrimum ab und wäscht einige Male mit heissem Benzol nach, da der gebildete Phosphazobenzolphenolester in kaltem Benzol schwer löslich und daher z. Th. neben dem Kochsalz im Niederschlage enthalten ist. Das nach dem theilweisen Verdunsten der Benzollösung abgetrennte Pulver bringt man durch Erhitzen wieder in Lösung, es krystallisirt dann der Phenolester in kleinen, farblosen, glänzenden Prismen aus.

Analyse: Ber. Procente: C 66.97, H 4.65, N 6.51, P 14.42
 Gef. » » 66.72 66.74, » 4.80 4.78, » 6.24, » 14.56.

Der Phosphazobenzolphenolester, $C_6H_5N : P \cdot OC_6H_5$, schmilzt bei 189—190° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, leichter löslich in heissem Benzol, unlöslich in Wasser. Von Natronlauge und von verdünnter Salzsäure wird der Ester nicht angegriffen, während er von conc. Salzsäure leicht in Phenol, salzsaures Anilin und phosphorige Säure übergeführt wird:



1.13 g Substanz wurden mit Salzsäure gelöst, das Phenol mit Aether ausgeschüttelt und in Tribromphenol übergeführt; statt 0.173 g wurden so 0.170 g Tribromphenol erhalten. Die wässrige salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und das Anilin ausgeäthert; dasselbe liess sich leicht durch sein Sulfat und die Chlorkalkreaction identificiren. Die wässrige alkalische Lösung endlich gab nach dem Ansäuern mit Sublimatlösung einen reichlichen Niederschlag, so dass also in ihr die phosphorige Säure enthalten war.

Phosphazobenzoläthyl- und benzylester,



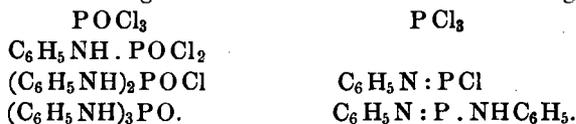
Diese Ester werden in derselben Weise wie der Phenolester durch Behandeln von (trocknem) Natriumäthylat oder -benzylat mit der Benzollösung des Chlorids erhalten. Der Aethylester $C_6H_5N : P(OC_2H_5)$ ist so dickflüssig, dass er in der Kälte kaum fliesst, und besitzt einen durchdringenden, an Phosphorigsäureäthylester erinnernden Geruch. Lässt man den Benzylester $C_6H_5N : PO C_7H_7$ in feuchtem Aether gelöst längere Zeit stehen, so scheidet sich aus der Lösung allmählich ein krystallinisches Pulver aus, das sich in einem Gemisch von Benzol und Aether in der Wärme löst und aus diesem in compacten Krystallen erhalten werden kann. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_5N : PO C_7H_7 + 2H_2O$.

Analyse: Ber. C 58.87, H 6.04, P 11.70.
 » Gef. » 58.47, » 6.10, » 11.75.

Die Verbindung schmilzt bei 105° und ist in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich. Die Constitution derselben ist noch nicht ermittelt.

Ueber weitere Derivate des Phosphazobenzolchlorides hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Es ist oben angeführt worden, dass das Phosphoroxychlorid mit salzsaurem Anilin die Verbindung $C_6H_5NH \cdot POCl_2$ bilde. Wir wollen hier noch mittheilen, dass nach den weiteren Untersuchungen von Michaelis und Schulze bei Anwendung eines Ueberschusses von salzsaurem Anilin auch das secundäre Oxychlorphosphin $(C_6H_5NH)_2POCl$ als sehr beständige, aus Alkohol unverändert krystallisirende Verbindung erhalten werden kann. Durch Einwirkung von freiem Anilin auf Phosphoroxychlorid endlich entsteht das schon früher beschriebene Anilid $(C_6H_5NH)_3PO$. Es lassen sich also im Phosphoroxychlorid alle drei Chloratome nach einander durch den Anilinstoff NHC_6H_5 gleichwerthig ersetzen, während dies im Phosphortrichlorid nicht möglich ist. Wir haben die Verbindungen



Danach sind die drei Chloratome des Phosphoroxychlorids in symmetrischer Stellung, während im Phosphortrichlorid zwei Chloratome sich anders verhalten wie das dritte. Es ist diese Thatsache für die Vertheilung der Valenzen des Phosphoratoms im Raume im Sinne der Stereochemie von Interesse, doch scheint es uns zweckmässig zu sein, die Ansichten, die wir uns hierüber gebildet haben, erst zu entwickeln, wenn die Moleculargrösse des Phosphazobenzolchlorides sicher festgestellt ist.

Rostock, 18. Februar 1894.

90. E. Salkowski: Ueber die Kohlehydrate der Hefe.¹⁾

[Aus dem chem. Labor. des Patholog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor einigen Jahren habe ich beobachtet²⁾, dass amyllumfreie bzw. äusserst amyllumarme Presshefe, 66—69 Stunden mit Chloroformwasser bei 40° digerirt, in Folge von fermentativen Vorgängen,

¹⁾ Einige Angaben über diesen Gegenstand habe ich bereits beiläufig in einem Vortrag in der Physiolog. Gesellschaft hierselbst am 5. April 1890 gemacht.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, S. 506.