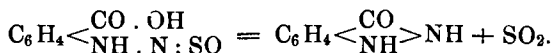


nannten Anhydrids. Auch das gleichzeitig gebildete, oben angeführte Sublimat bestand aus diesem.

Danach zerfällt das Benzoësäure-*o*-thionylhydrazon beim Erhitzen in Hydrazinbenzoësäureanhydrid und Schwefeldioxyd unter Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff:



Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass Versuche, Salze der beschriebenen Benzoësäurethionylhydrazone darzustellen, erfolglos waren. Schüttelt man die Lösung von hydrazinbenzoësaurem Baryum (*o*- oder *m*-Säure) mit Thionylanilin, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, dessen Baryumgehalt, je nachdem wie lange man auswäscht, sehr wechselnd ist. Nach kurzem Auswaschen ergab er 31.2 pCt. Baryum, nach längerem 53.01 pCt., während ein Baryumsalz des Benzoësäurethionylhydrazons 25.8 pCt. Baryum verlangt. Das eingedampfte Waschwasser hinterliess Hydrazinbenzoësäure. Wahrscheinlich bestand daher der ursprüngliche Niederschlag aus einem Gemisch von Hydrazinbenzoësäure und schwefligsaurem Baryum.

Rostock, den 14. August 1894.

471. A. Michaelis: Ueber die *o*- und *n*-Chlorphosphine der aromatischen Reihe.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Der Rest des Phosphortrichlorids, P Cl_2 , den ich Chlorphosphin genannt habe¹⁾, lässt sich auf verschiedene Weise in organische Verbindungen einführen. Tritt derselbe an Stelle von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden war, so entstehen die eigentlichen Chlorphosphine, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{P Cl}_2$, Phenylchlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P Cl}_2 \end{array} \right.$, Dimethylanilinchlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O CH}_3 \\ \text{P Cl}_2 \end{array} \right.$, Anisylchlorphosphin, während durch Substitution desselben für Wasserstoff, der an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden war, Verbindungen entstehen, die als Phosphorigsäurechloride bezeichnet werden, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{P Cl}_2$, Phenylphosphorigsäuredichlorid, oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{P Cl}_2$, das Aethoxyphosphorchlorür Menschutkin's. Diese Art der Bezeichnung erscheint mir einerseits für viele Verbindungen unbequem und anderseits auch nicht unbedenklich, da sie die mindestens sehr zweifelhafte Annahme einschliesst,

¹⁾ Ann. d. Chem. 260, 1.

dass die phosphorige Säure die Constitution $P(OH)_3$ besitzt. Ich schlage daher vor, diese Verbindungen ebenfalls als Chlorphosphine zu bezeichnen und sie als *o*- und als *n*-Chlorphosphine von den eigentlichen Chlorphosphinen zu unterscheiden.

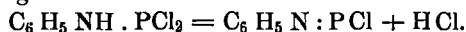
Die Phenolderivate des Phosphortrichlorids würden danach zu bezeichnen sein:

$C_6H_5OPCl_2$, Phenol-*o*-Chlorphosphin (primäres *o*-Chlorphosphin),
 $(C_6H_5O)_2PCl$, Diphenol-*o*-Chlorphosphin (secundäres *o*-Chlorphosphin),
 $(C_6H_5O)_3P$, Triphenol-*o*-Phosphin (tertiäres *o*-Phosphin).

Entsprechend sind dann die Derivate des Phosphoroxychlorids als *o*-Oxychlorphosphine zu bezeichnen, und die Säurederivate der *o*-Chlorphosphine und *o*-Oxychlorphosphine als *o*-phosphinige Säuren und *o*-Phosphinsäuren zu benennen. Die Säure $C_6H_5O \cdot PO(OH)_2$ würde also den Namen Phenyl-*o*-phosphinsäure erhalten.

Von den *n*-Chlorphosphinen sind bis jetzt nur wenige bekannt, z. B. das *n*-Chlorphosphin des Benzolsulfamids $C_6H_5SO_2NH \cdot PCl_2$, das von Wichelhaus¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfamid erhalten wurde.

Die einfachen *n*-Chlorphosphine, wie $C_6H_5NH \cdot PCl_2$, scheinen gleich bei ihrer Bildung unter Abgabe von Salzsäure in Phosphazochloride überzugehen:



Dagegen lassen sich, wie ich in Gemeinschaft mit G. Schulze²⁾ gezeigt habe, die *n*-Oxychlorphosphine leicht erhalten. Auch hier muss man zwischen primären und secundären *n*-Oxychlorphosphinen, wie $C_6H_5NH \cdot POCl_2$, $(C_6H_5NH)_2POCl$ und tertiären *n*-Phosphin-oxyden, wie $(C_6H_5NH)_3PO$, unterscheiden und es schliessen sich den *n*-Oxychlorphosphinen die *n*-Phosphinsäuren an, z. B. $C_6H_5NH \cdot PO(OH)_2$, Anilin-*n*-Phosphinsäure.

Zu diesen Chlorphosphinen kommen noch die *s*-Chlorphosphine, z. B. $C_6H_5S \cdot PCl_2$, von denen bis jetzt kein Repräsentant bekannt ist, die sich aber gewiss darstellen lassen werden.

Ich habe auf dem noch wenig cultivirten Gebiet der *o*- und *n*-Chlorphosphine von einigen meiner Schüler Untersuchungen ausführen lassen, über welche dieselben in den nachfolgenden Abhandlungen berichten werden.

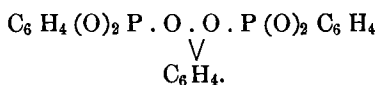
Hr. Dr. Kunz hat die *o*-Chlorphosphine des α - und β -Naphthols und deren Derivate untersucht. Die *o*-Chlorphosphine dieser Verbindungen bilden sich fast quantitativ und sind unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Mit Wasser gehen sie in die leicht zersetzbaren phosphinigen Säuren über. Ebenso lassen sich leicht die *o*-Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 2, 502.

²⁾ Diese Berichte 26, 2938.

chlorphosphine der Naphtole erhalten, von denen die β -Verbindung fest, die α -Verbindung flüssig ist. Die daraus erhaltenen *o*-Phosphinsäuren sind bei weitem beständiger, als die entsprechenden phosphinigen Säuren. Auch Ester der Phosphinsäuren, sowie Phenylhydrazinderivate lassen sich leicht erhalten.

Hr. Dr. Knauer stellte die *o*-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole dar. Vom Resorcin und Hydrochinon wurden die Di-*o*-Chlorphosphine $C_6H_4(O\text{P}Cl_2)_2$ erhalten, von denen das des Resorcins flüssig, das des Hydrochinons fest ist und die beide im luftverdünnten Raume unzersetzt destillierbar sind. Das Brenzkatechin bildet dagegen die feste, schön krystallisierende, geschlossene Verbindung $C_6H_4(O)_2\text{P}Cl$ und die ebenfalls ringförmige tertiäre Verbindung

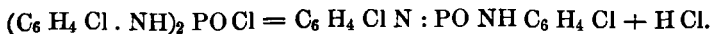


Ebenso lassen sich die entsprechenden *o*-Oxychlorphosphine darstellen, von denen die des Hydrochinons und Brenzkatechins fest sind und schön krystallisiren. Entsprechende Säuren sind nicht zu erhalten.

Bei der weiteren Untersuchung der *n*-Oxychlorphosphine ergab sich, dass die von mir in Gemeinschaft mit G. Schulze aufgefundene Darstellungsmethode, die salzsauren Salze der aromatischen Amine mit Phosphoroxychlorid zu erhitzen, ganz allgemein gültig ist. Es liessen sich so die *n*-Oxychlorphosphine des Anilins, des *p*- und *o*-Toluidins, verschiedener isomerer Xylidine, des Pseudocumidins, Mesidins, Phenetidins, der Naphtylamine u. s. w. leicht erhalten. Die primären Verbindungen werden durch Wasser unter Bildung von salzsaurem Salz und Phosphorsäure zersetzt, von Ammoniak oder verdünntem Alkali dagegen in ein Salz der *o*-Phosphinsäure übergeführt, die jedoch leicht zersetzbar ist und sich nicht isoliren lässt. Dagegen lassen sich die Alkyl- und Phenolester, die sämmtlich fest sind und schön krystallisiren, leicht erhalten. Die secundären *n*-Oxychlorphosphine sind gegen Wasser durchaus beständig und lassen sich aus Alkohol unverändert umkrystallisiren. In verdünntem Alkali sind sie löslich und aus dieser Lösung werden die secundären *n*-Phosphinsäuren krystallinisch gefällt. Durch Einwirkung der freien Amine auf die primären und secundären *n*-Oxychlorphosphine werden gemischte tertiäre *o*-Phosphinoxyde der verschiedensten Art erhalten.

Auch die im aromatischen Radical substituirten Amine, z. B. Chlor- und Bromanilin, bilden leicht *n*-Oxychlorphosphine. Die *n*-Phosphinsäuren derselben sind beständiger, lassen sich aus den Lösungen der *n*-Oxychlorphosphine in möglichst wenig Ammoniakflüssigkeit ausfällen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren. Erhitzt man das secundäre *n*-Oxychlorphosphin des *p*-Chloranilins, so entsteht

unter Entwicklung von Salzsäure ein Derivat des Phosphorsäureimidoamids:



Die Verbindung lässt sich auch als ein substituirtes Oxyphosphazobenzolanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{PO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ betrachten.

Ob diese Reaction den durch elektronegativen Radicalen substituirtten aromatischen Aminen eigenthümlich ist, unterliegt noch der Untersuchung.

Auf Diphenylamin wirkt Phosphoroxchlorid erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ein, indem ein sehr beständiges, schön krystallisirendes *n*-Oxychlorphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{PO} \cdot \text{Cl}_2$ entsteht, das dem Diphenylamin selbst sehr ähnlich ist und aus dem leicht Ester, sowie gemischte tertiäre *o*-Phosphine erhalten werden.

472. Ph. Kunz: Ueber die *o*-Chlorphosphine des Phenols und der Naphtole¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die *o*-Chlorphosphine des Phenols sind zuerst von E. Noack²⁾ durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol erhalten worden. Es bilden sich dabei alle drei möglichen Verbindungen, die sich wie Anschütz und Emery³⁾ später zeigten am besten durch Destillation im luftverdünnten Raum trennen lassen. Ich habe das primäre Phenol-*o*-chlorphosphin zufällig bei Untersuchungen der Chlorphosphine des Anisols und Phenetols erhalten.

Erhitzt man ein Gemisch von 25 g Anisol, 100 g Phosphortrichlorid und 15 g Aluminiumchlorid, so entsteht nach Katzenstein⁴⁾ das Anisylchlorphosphin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{P} \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$. Bei Wiederholung dieser Reaction fand ich, dass dieselbe wohl im angegebenen Sinne eintritt, wenn man käufliches stark oxychloridhaltiges Chloraluminium anwendet, dass dagegen selbstbereitetes, durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf erhitztes Aluminium erhaltenes Chloraluminium in ganz anderer Weise wirkt. Schüttelt man das so durch 12—14 stündiges Kochen erhaltene Reactionsproduct mit niedrig siedendem Petroläther aus und unterwirft den Auszug der fractionirten Destillation, so erhält

¹⁾ Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. Dr. Kunz: Ueber einige Chlorphosphine des Anisols und der Naphtole. Rostock 1894.

²⁾ Ann. d. Chem 218, 85.

³⁾ Ann. d. Chem. 239, 309.

⁴⁾ Inauguraldissertation Rostock 1893.