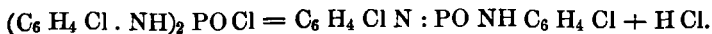


unter Entwicklung von Salzsäure ein Derivat des Phosphorsäureimidoamids:



Die Verbindung lässt sich auch als ein substituirtes Oxyphosphazobenzolanilid, $C_6H_5N:PO.NH.C_6H_5$ 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 $(C_6H_5)_2N.POCl_2$ 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 $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ PCl_2 \end{matrix}$. 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.

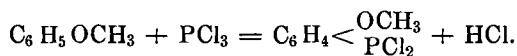
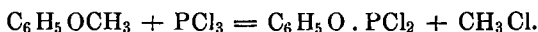
⁴⁾ Inauguraldissertation Rostock 1893.

man eine bei 214—216° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Phenol-*o*-chlorphosphins besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 36.32.

Gef. » » 36.09, 35.94.

Mit Wasser zersetzte sich die Verbindung leicht unter Bildung von Phenol, phosphoriger Säure und Salzsäure, während das von Katzenstein sowohl wie von mir unter Anwendung von gewöhnlichem Chloraluminium erhaltene Anisylchlorphosphin mit Wasser in die schön krystallisirende anisylphosphinige Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ PO_2H_2 \end{matrix}$ und Salzsäure zerfällt. Die Reaction verläuft also je nach dem ob man reines oder oxychloridhaltiges Chloraluminium anwendet nach den Gleichungen:



In ganz derselben Weise verhält sich auch Phenetol: man erhält aus demselben entweder Phenetylchlorphosphin $C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ PCl_2 \end{matrix}$ und Salzsäure oder Phenol-*o*-chlorphosphin und Chloräthyl. Es liegt also hier ein sehr prägnanter Fall der verschiedenen Wirkungsweise des reinen und unreinen Chloraluminiums vor¹⁾.

α-Naphtol-*o*-chlorphosphin, $C_{10}H_7O \cdot PCl_2$.

60 g *α*-Naphtol wurden mit 200 g Phosphorchlorür in einem Rundkolben am Rückflusskühler, welcher mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, 20—24 Stunden lang gelinde erwärmt, worauf die anfänglich starke Salzsäureentwicklung fast aufgehört hatte.

Der Kolbeninhalt, welcher eine klare farblose Flüssigkeit darstellte, wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen und zwar, nachdem das Phosphortrichlorid (bis 150°) übergegangen, unter 15 mm Druck. Es destillirte dann bei 174—176° eine farblose wasserhelle Flüssigkeit über, welche sich als reines *α*-Naphtol-*o*-chlorphosphin ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 28.91.

Gef. » » 29.30.

Die Verbindung besitzt ein spec. Gewicht von 1.0776 bei 15° und ist in absolutem Alkohol und in wasserfreiem Aether unverändert löslich. Von Wasser wird sie beim Erwärmen in *α*-Naphtol und phosphorige Säure übergeführt, während sie durch kaltes Wasser in die naphtol-*o*-phosphinige Säure $C_{10}H_7O \cdot PO_2H_2$ übergeht.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf *α*-Naphtoläthyläther unter Zusatz von Chloraluminium entsteht ebenfalls unter Abspaltung

¹⁾ Vgl. auch Biltz, diese Berichte 26, 1960.

von Chloräthyl Naphtol-*o*-chlorphosphin, das jedoch so schwieriger rein erhalten wird. Naphtoläthylätherchlorphosphin $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ PCl_2 \end{matrix}$ wird weder durch selbstbereitetes noch durch käufliches Chloraluminium erhalten.

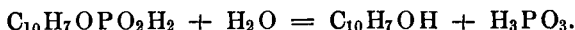
α -naphtol-*o*-phosphinige Säure, α - $C_{10}H_7O \cdot PO_2H_2$.

Diese Säure wird leicht erhalten, wenn man das *o*-Chlorphosphin mit etwas mehr als der berechneten Menge kalten Wassers übergiesst und das Ganze unter guter Abkühlung sich selbst überlässt. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem festen, weissen krystallinischen Körper erstarrt, der zerkleinert und im Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 57.69, H 4.33, P 14.90.

Gef. » » 57.79, » 4.81, » 15.19.

Die α -naphtol-*o*-phosphinige Säure bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 82° schmilzt und in wasserfreiem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist; aus letzterem scheidet sie sich krystallinisch ab. Trocken aufbewahrt hält sich die Säure unverändert, bei Zutritt von Feuchtigkeit zersetzt sie sich und ebenso geht sie mit Wasser in α -Naphtol und phosphorige Säure über:



Ein Phenylhydrazinsalz der Säure $C_{10}H_7OPO_2H \cdot NH_3 \cdot NO \cdot C_6H_5$ wird durch Zusammenreiben derselben mit ganz trockenem und reinem Phenylhydrazin erhalten und bildet ein weisses trocknes Pulver, das bei 83° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.86.

Gef. » » 9.03.

α -Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, $C_{10}H_7O \cdot POCl_2$.

50 g α -Naphtol und 53 g Phosphoroxychlorid (gleiche Moleküle) wurden, wie bei dem entsprechenden Chlorphosphin angegeben, 20 Stunden lang erhitzt und das Reactionsproduct anfangs unter gewöhnlichem Druck, als das Thermometer auf 200° gestiegen, unter 20 mm Druck destillirt. Es ging dann das *o*-Oxychlorphosphin bei constanter Temperatur über, während im Destillirkolben eine dicke, zähe, braune Masse zurückblieb.

Nach nochmaliger Destillation wurde das Oxychlorphosphin analysirt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.13.

Gef. » » 26.84.

Das α -Naphtol-*o*-oxychlorphosphin bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 198 — 200° , unter gewöhnlichem Druck bei 325 — 327° siedet. Es erstarrt auch in einer Kältemischung nicht und hat das spec. Gew. 1.0889 bei 15° . An der

Luft raucht es nur wenig und wird von Wasser langsam und unter schwacher Erwärmung zersetzt. Mit Alkohol dagegen zersetzt es sich lebhafter.

Der bei der Destillation des Naphtol-*o*-oxychlorphosphins hinterbliebene Rückstand enthielt neben wenig Di- α -naphtol-*o*-oxychlorphosphin den neutralen Phosphorsäure α -Naphtolester, welcher durch Behandeln mit Kalilauge, Waschen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden konnte. Er krystallisirte in dünnen Blättchen vom Schmp. 145° und erwies sich mit dem von Heim¹⁾ erhaltenen Ester völlig identisch.

α -Naphtol-*o*-phosphinsäure, $C_{10}H_7O \cdot PO(OH)_2$.

Lässt man das Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, mit kaltem Wasser übergossen, einige Zeit stehen, so bildet sich diese Säure als farblose krystallinische Masse, welche mit kaltem Wasser gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 53.57, H 4.02.
Gef. » » 53.40, » 4.22.

Die Säure schmilzt bei 142°, ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht und in Aether und Benzol unlöslich. Wird die wässrige Lösung einige Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten α -Naphtol aus, indem die Säure, entsprechend der Gleichung

$$C_{10}H_7O \cdot PO(OH)_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + PO(OH)_3,$$

zerfallen ist.

Versetzt man die warme wässrige Lösung der Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so scheidet sich das neutrale Salz, $C_{10}H_7O \cdot PO(OH_3NHC_6H_5)_2$, sofort als farblose Masse aus, die, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet, bei 147—148° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.73.
Gef. » » 12.65.

Das saure Salz, $C_{10}H_7O \cdot PO \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ ONH_3NHC_6H_5 \end{matrix}$, scheidet sich aus der mit der entsprechenden Menge Säure versetzten Lösung des neutralen Salzes in warmem Wasser, in dünnen Blättchen aus, die bei 188° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.45.
Gef. » » 8.56.

α -Naphtol-*o*-phosphinsäureäthylester, $C_{10}H_7O \cdot PO(OC_2H_5)_2$.

Der Ester wird unter lebhafter Erwärmung beim Eingiessen des Naphtol-*o*-oxychlorphosphins in Alkohol gebildet und auf Zusatz von

¹⁾ Diese Berichte 16, 1769.

Wasser als farbloses, dickes Oel abgeschieden, das mit Wasser gewaschen und im Exsiccator neben Schwefelsäure getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 6.07.
Gef. » » 59.73, » 5.84.

Der Ester ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillierbar und hat bei 18° das spec. Gew. 1.0441.

Versetzt man den bei der Darstellung, bezw. Destillation, des α -Naphthol-*o*-oxychlorphosphins hinterbliebenen Rückstand mit Alkohol, so erfolgt ebenfalls lebhaft Erwärmung, indem das in diesem Rückstand befindliche Di-*o*-oxychlorphosphin in den entsprechenden Ester α (C₁₀H₇O)₂PO(O C₂H₅) übergeht. Derselbe fällt durch Wasser als Oel aus und lässt sich von dem festen, ebenfalls ausgeschiedenen Phosphorsäure-Naphtolester, der suspendirt bleibt, leicht trennen. Das Oel erstarrt allmählich zu dünnen Krystallblättchen, die bei 31—32° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.84, H 5.02.
Gef. » » 69.60, » 4.84.

Phenylhydrazid der α -Naphthol-*o*-phosphinsäure,
C₁₀H₇O . PO(NH . NH C₆H₅)₂.

Versetzt man eine Lösung von 5 g (1 Mol.) des α -Naphthol-*o*-oxychlorphosphins in viel wasserfreiem Aether mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von 8.8 g Phenylhydrazin (4 Mol.), so scheidet sich ein dicker voluminöser Niederschlag aus, der mit Aether gewaschen, getrocknet und dann mit Wasser ausgezogen wurde. Es ging dann salzsaures Phenylhydrazin in Lösung, während das Phenylhydrazid der Naphthol-*o*-phosphinsäure als in Wasser unlöslich zurückblieb und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 65.35, H 5.20, N 13.86.
Gef. » » 65.32, » 4.99, » 13.93.

Das Hydrazid bildet kleine, schuppenförmige Krystalle, welche in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 168—169° schmelzen.

β -Naphthol-*o*-chlorphosphin, C₁₀H₇O . PCl₂.

Diese Verbindung wird ganz wie die des α -Naphthols unter Anwendung von 60 g β -Naphthol und 200 g Phosphortrichlorid erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 28.91.
Gef. » » 29.31.

Sie bildet eine farblose, leicht röthlich werdende Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 179—181° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1.0781 besitzt.

Durch Behandeln des *o*-Chlorphosphins mit kaltem Wasser entsteht die leicht zersetzbare β -naphthol-*o*-phosphinige Säure als weisse, ebenfalls leicht röthlich werdende krystallinische Masse, die bei 111° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 57.69, H 4.33, P 14.90.
 Gef. » » 57.52, » 4.47, » 14.49.

Durch Wasser, mitunter schon an feuchter Luft, wird die Säure in β -Naphthol und phosphorige Säure übergeführt. Von Salzen derselben lässt sich nur ein Phenylhydrazinsalz, wie bei der α -Säure angegeben, erhalten, das bei 98—99° schmilzt.

β -Naphthol-*o*-oxychlorphosphin, β C₁₀H₇O · POCl₂.

Erhitzt man gleiche Moleküle β -Naphthol und Phosphoroxychlorid wie bei den entsprechenden α -Verbindungen angegeben, so erhält man bei der Destillation im luftverdünnten Raum leicht das β -Naphthol-*o*-oxychlorphosphin, das in der Vorlage bald krystallinisch erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.13.

Gef. » » 27.65, 27.54.

Die Verbindung bildet eine farblose oder schwach röthlich gefärbte Krystallmasse, die bei 39° schmilzt und unter 20 mm Druck bei 204—205° siedet.

β -Naphthol-*o*-phosphinsäure, β C₁₀H₇O · PO(OH)₂.

Bringt man das beschriebene *o*-Oxychlorphosphin mit Wasser zusammen, so löst es sich unter Erwärmen und Entwicklung von Salzsäure langsam auf. Beim Erkalten scheidet sich dann die *o*-Phosphinsäure krystallinisch in reichlicher Menge aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: C 53.57, H 4.02.

Gef. » » 53.55, » 4.34.

Die β -Naphthol-*o*-phosphinsäure schmilzt bei 167° und geht bei längerem Kochen mit Wasser in β -Naphthol und Phosphorsäure über. Durch Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt diese Zersetzung noch rascher, während sich die alkalische Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht verändert.

Die Phenylhydrazinsalze der *o*-Phosphinsäure wurden wie bei der α -Säure angegeben erhalten. Das neutrale Salz schmilzt bei 168°, das saure bei 180°.

Der Aethylester, β C₁₀H₇O · PO(OC₂H₅)₂, fällt auf Zusatz von Wasser zu der Lösung des *o*-Oxychlorphosphins in Alkohol aus und bildet ein nicht erstarrendes, dickes Oel vom spec. Gewicht 1.0439 bei 18°.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 6.07.

Gef. » » 59.65, » 5.81.

Auch das Phenylhydrazid, β C₁₀H₇O · P(NH · NH C₆H₅)₂ lässt sich wie in der α -Reihe erhalten und schmilzt bei 198°. Dasselbe ist in Alkohol unlöslich und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 65.35, H 5.20, N 13.86.

Gef. » » 65.12, » 5.40, » 14.06.

Di- β -naphthol-*o*-phosphinsäure, β (C₁₀H₇O)₂PO.OH.

Der bei der Destillation des β -Naphthol-*o*-oxychlorphosphins erhaltene Rückstand löste sich bei längerem Kochen mit verdünntem Alkali vollständig auf; er enthielt also nur das secundäre *o*-Oxychlorphosphin und nicht den neutralen Phosphorsäureester. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung fiel die entsprechende Phosphinsäure als weisser Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und dann eine Zeit lang mit diesem gekocht wurde, wodurch er völlig von Verunreinigungen befreit und krystallinisch wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 4.29.

Gef. » » 68.32, » 4.33.

Die Di- β -naphthol-*o*-phosphinsäure bildet farblose Krystalle, die bei 142° schmelzen und in Wasser, Aether und Petroläther nicht, in Alkohol und in Benzol löslich sind. Durch Kochen mit Wasser wird sie nicht wie die primäre Phosphinsäure zersetzt.

Das Phenylhydrazinsalz, (C₁₀H₇O)₂PO.ONH₃.NHC₆H₅, durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit Phenylhydrazin dargestellt, bildet lange, dünne Krystallblättchen, welche in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind und bei 183° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.12.

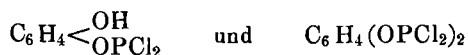
Gef. » » 6.36.

473. W. Knauer: Ueber die *o*-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole.¹⁾

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein zweiatomiges Phenol, und zwar auf Hydrochinon, ist zuerst von Scheid²⁾ untersucht. Derselbe stellte fest, dass die genannten Substanzen erst beim Erwärmen auf einander wirken und dass dann unter Entwicklung von Salzsäure eine Flüssigkeit entsteht, die nach Entfernung des überschüssigen Phosphortrichlorids, bei der Analyse Zahlen ergiebt, die in der Mitte zwischen denen liegen, welche die Formeln



¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Herrn Dr. Knauer: Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf zweiwertige Phenole. Rostock 1894.

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 207.