

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.

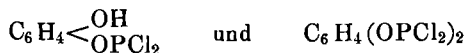
Gef. » » 6.36.

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.

verlangen. Durch Wasser wurde diese Verbindung unter Bildung von Hydrochinon, Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt. Scheid gelang es also nicht, bestimmte Resultate zu erhalten. Ich habe deshalb die Untersuchungen desselben auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis wieder aufgenommen und auch auf die übrigen zweiatomigen Phenole ausgedehnt.

1. Resorcindi-*o*-chlorphosphin, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OPCl}_2)_2$.

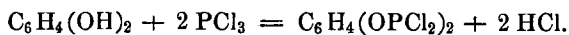
Vorläufige Versuche ergaben, dass man bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Resorcin nur dann destillierbare Körper erhält, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Phosphortrichlorid anwendet, und das Gemisch längere Zeit erhitzt. Man verfährt am besten in folgender Weise.

25 g Resorcin wurden mit 250 g Phosphortrichlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zehn Stunden lang im Sandbade erhitzt. In der Kälte erfolgt noch keine Reaction, erst beim Sieden des Phosphortrichlorids begann eine lebhaftere Salzsäureentwicklung unter allmählichem Auflösen des Resorcins. Nach Beendigung der Reaction, d. h. nach etwa zehn Stunden wurde der Kolbeninhalt der fractionirten Destillation unterworfen und zwar nachdem das überschüssige Phosphortrichlorid übergegangen im luftverdünnten Raum, unter Anwendung einer Capillare, durch welche trockne Luft eintrat. Es destillirte dann unter 56 mm Druck eine farblose Flüssigkeit bei 240° über, während im Kolben eine dicke, gelbbraune Masse zurückblieb. Sobald die in dieser aufsteigenden Blasen sehr grosslumig werden, muss man die Destillation unterbrechen, weil die Masse sich sonst unter Feuererscheinung und Explosion unter Hinterlassung von poröser Kohle zersetzt. Die übergegangene Flüssigkeit erwies sich nach nochmaliger Destillation als das reine Di-*o*-chlorphosphin des Resorcins, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OPCl}_2)_2$:

Analyse: Ber. Procente: Cl 45.50, P 19.87.

Gef. » » 45.30, 45.51, 45.06, » 21.03, 20.53, 20.46.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Resorcin erfolgt also nach der Gleichung:



Das Resorcindi-*o*-chlorphosphin bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1.5696 bei 18° besitzt und bei 240° unter 56 mm Druck siedet. Es raucht an der Luft und wird von Wasser leicht unter Bildung von Resorcin und phosphorige Säure zersetzt. Lässt man die Verbindung tropfenweise in eiskaltes Wasser fallen, so sammeln sich die Tropfen zunächst am Boden des Gefässes, überziehen sich mit einer weisslichen Haut und zersetzen sich dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung, indem eine klare Flüssigkeit entsteht.

Eine resorcindi-*o*-phosphinige Säure, $C_6H_4(O.PO_2H_2)_2$, liess sich auch bei vorsichtigster und mannigfach modificirter Zersetzung nicht erhalten; es wurde statt dessen immer nur Resorcin und phosphorige Säure gebildet. Lässt man Chlor zu dem *o*-Chlorphosphin hinzutreten, so entsteht eine feste weisse Masse, die an der Luft raucht und sich mit Wasser explosionsartig zersetzt, indem sich weisse käsige Flocken abscheiden, die weder in Wasser noch in Alkohol löslich sind und nur bei längerem Kochen von Natronlauge aufgenommen wurden. Die Analyse der leicht veränderlichen Verbindung ergab Zahlen, die mehr auf ein Substitutionsproduct als auf das zu erwartende Additionsproduct, $C_6H_4(O.PCl_4)_2$, stimmten.

Resorcindi-*o*-oxychlorphosphin, $m-C_6H_4(O.POCl_2)_2$.

40 g Resorcin wurden mit 160 g Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler 10 — 12 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt, wobei grosse Mengen von Salzsäure entwichen. Alsdann wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid abdestillirt und die hinterbliebene gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit im luftverdünnten Raum wie oben angegeben, fractionirt. Nachdem zuerst noch etwas Phosphoroxychlorid übergegangen war, stieg das Thermometer schnell und unter einem Druck von 115 mm ging bei 263° das Oxychlorphosphin ziemlich constant als farblose Flüssigkeit über. Sobald sich im Rückstand unter Aufblähen weisse Dämpfe zu bilden beginnen, muss die Destillation unterbrochen werden, da sonst eine explosionsartige Zersetzung erfolgen kann. Durch nochmalige Destillation wurde das Oxychlorphosphin gereinigt.

Analyse: Ber. Proc.: Cl 41.28,

P 18.02.

Gef. » » 41.53, 41.07, 41.59, » 18.39, 18.65, 18.23.

Das Di-*o*-oxychlorphosphin des Resorcins ist eine klare, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.643 bei 15°. Es siedet unter 75 mm Druck bei 216°, unter 115 mm Druck bei 263° und raucht stark an der Luft. Durch Wasser tritt stets Zersetzung in Resorcin, Phosphorsäure und Salzsäure ein, so dass eine *o*-Phosphinsäure nicht zu erhalten ist.

Resorcindi-*o*-phosphinsäureäthylester,



Das Resorcindi-*o*-oxychlorphosphin löst sich unter starker Erwärmung in Alkohol, so dass man dasselbe tropfenweise hinzufügen und gut abkühlen muss. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein farbloses Oel ab, das wahrscheinlich ein saurer Ester ist und beim Waschen mit Wasser grösstentheils in Lösung geht. Es wurde deshalb die Lösung des *o*-Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol im evacuirten Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet. Nach etwa 14 Tagen war der Rückstand frei von Salzsäure und

lieferte bei der Analyse Zahlen die zu der Formel des neutralen Esters der Resorcindi-*o*-phosphinsäure, $C_6H_4(OPO[OC_2H_5]_2)_2$, führten.

Analyse: Ber. Proc.:	C 43.97,	H 6.28.
Gef. » »	42.46, 42.83, 43.42,	» 6.86, 6.59, 6.38.
Ber. »	P 16.23.	
Gef. » »	16.84, 16.29.	

Der Ester bildet eine gelbliche syrupdicke Flüssigkeit, von schwach esterartigem Geruch und neutraler Reaction. Er lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren und wird beim Erhitzen mit Wasser in Resorcin, Phosphorsäure und Alkohol übergeführt.

Hydrochinondi-*o*-chlorphosphin, $p-C_6H_4(O.PCl_2)$.

Diese Verbindung wird ganz wie das Resorcindi-*o*-chlorphosphin unter Anwendung von Hydrochinon erhalten. Die bei der Destillation im luftverdünnten Raum erhaltene Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage beim Abkühlen oder Reiben mit einem Glasstabe rasch zu einer krystallinischen Masse. Bei der Analyse gab dieselbe folgende Zahlen.

Analyse: Ber. Proc.:	Cl 45.50,	P 19.87.
Gef. » »	45.63, 45.45, 45.60,	» 20.37, 20.26, 20.35.

Das Di-*o*-chlorphosphin des Hydrochinons bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 65° schmilzt und bei 200° unter 65 mm Druck siedet. In Wasser löst sich dieselbe unter Erhitzung auf, indem Hydrochinon, phosphorige Säure und Salzsäure entstehen.

Hydrochinondi-*o*-oxychlorphosphin, $p-C_6H_4(O.POCl_2)_2$.

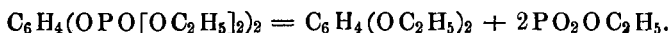
Auch diese Verbindung wird ganz wie die analoge des Resorcins dargestellt. Das Hydrochinon löst sich anfangs ohne sichtbare Reaction mit schwach röthlicher Farbe in dem Phosphoroxchlorid auf; erst beim Erwärmen erfolgt unter starker Entwicklung von Salzsäure Einwirkung. Bei der Destillation des Oxychlorphosphins im luftverdünnten Raum erstarrt dasselbe schon sehr leicht im Kühlrohr, so dass dieses stets durch eine zweite Flamme erhitzt werden muss.

Analyse: Ber. Proc.:	Cl 41.28.	P 18.02.
Gef. » »	41.50, 41.56, 41.36,	» 17.98, 18.51, 18.42.

Das Hydrochinondi-*o*-oxychlorphosphin bildet eine harte weisse Krystallmasse, welche bei 123° schmilzt und bei 270° unter 70 mm Druck siedet. An der Luft zerfließt dieselbe langsam unter Entwicklung von Salzsäure, von Wasser wird sie allmählich, beim Erhitzen rasch gelöst, indem auch hier keine *o*-Phosphinsäure, sondern nur Hydrochinon, Phosphor- und Salzsäure entstehen. Lässt man die Lösung des Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol neben Schwefelsäure und Natronkalk verdunsten, so erhält man als Rückstand den Hydrochinon-*o*-phosphinsäureäthylester, $C_6H_4(O.PO[OCO_2H_5]_2)_2$, als dicke gelbliche Flüssigkeit von esterartigem Geruch.

Analyse: Ber. Proc.:	C 43.97,	H 6.28.
Gef. » »	42.34, 43.25,	» 6.82, 6.58.
Ber. » »	P 16.23.	
Gef. » »	» 15.96,	16.36.

In Wasser löst sich der Ester vollständig, bei der Destillation im luftverdünnten Raum ging unter Zersetzung eine klare wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem an Kreosol erinnernden Geruch über, die in Wasser nicht löslich war und bei der Destillation mit Wasserdampf einen festen, anisartig riechenden, bei 65—66° schmelzenden Körper lieferte, der sich als der Diäthylester des Hydrochinons ergab. Nimmt man an, dass dieser direct gebildet und durch Destillation mit Wasserdampf nur gereinigt war, so kann derselbe unter Abspaltung von Metaphosphorsäureäthylester in einfacher Weise entstanden sein:



Secundäres Brenzcatechin-*o*-chlorphosphin, $C_6H_4(O)_2PCl$.

20 g Brenzcatechin wurden mit 200 g reinem Phosphortrichlorid 12 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Brenzcatechin in dem Phosphortrichlorid mit röthlicher Farbe und ohne Veränderung löslich; erst wenn die Lösung auf 65—70° erwärmt wurde, begann Salzsäure zu entweichen. Nach beendeter Reaction wurde der Ueberschuss des Phosphortrichlorids überdestillirt und der Rückstand im luftverdünnten Raum fractionirt. Unter 65 mm Druck ging ein grosser Theil desselben bei 140° über, dann stieg das Thermometer rasch und es destillirte nun über 360° (nach Entfernung des Thermometers) eine dicke gelblich gefärbte Flüssigkeit, während im Kolben fast kein Rückstand blieb. Beide Körper wurden durch nochmalige Destillation gereinigt.

Die niedriger siedende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrte, war chlorhaltig und führte bei der Analyse zu der Formel $C_6H_4(O)_2PCl$.

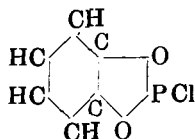
Analysen: Ber. Procente:	C 41.26,	H 2.29.
Gef. » »	40.92, 40.74, 41.13,	» 2.63, 2.61, 2.50.
Ber. Procente:	P 17.76,	Cl 20.34.
Gef. » »	» 18.06, 18.32, 17.95,	» 20.29, 20.42, 20.23.

Das secundäre Brenzcatechin-*o*-chlorphosphin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 30° schmilzt und unter 65 mm Druck bei 140° siedet. Einmal geschmolzen bleibt die Verbindung lange flüssig und erstarrt plötzlich beim Reiben mit einem Glasstabe.

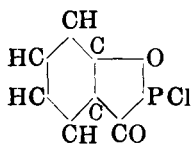
Durch Wasser wird sie lebhaft und unter Erwärmung zersetzt, indem Brenzcatechin, phosphorige Säure und Salzsäure entstehen.

Das Brenzcatechin verhält sich also zu Phosphortrichlorid ganz anders wie das Resorcin und Hydrochinon; während bei diesen Di-*o*-

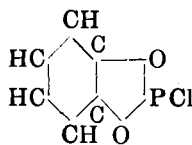
chlorphosphine gebildet werden, entsteht hier ein durch den Rest PCl geschlossener Ring:



Die Verbindung schliesst sich hierdurch dem von Anschütz und Emery ¹⁾ durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure erhaltenen Salicylphosphorigsäuremonochlorid, $C_6H_4 \langle \overset{O}{\parallel} CO \rangle PCl$ und dem von Michaelis ²⁾ dargestellten Diacetonphosphorchlorür, $(CH_3)_2C \cdot O \cdot \overset{O}{\parallel} PCl$, an, bei denen ebenfalls der Ringschluss durch $CH_3CO \cdot CH \cdot \overset{O}{\parallel} PCl$ bewirkt ist. Das Salicylphosphorigsäuremonochlorid entspricht ganz dem sekundären *o*-Chlorphosphin des Brenzcatechins:



Salicylphosphorigsäuremonochlorid



sekundäres Brenzcatechin-*o*-Chlorphosphin.

Das Diacetonphosphorchlorür dagegen enthält wie die Betaïne einen viergliedrigen Ring.

Tertiäres Brenzcatechin-*o*-phosphin, $(C_6H_4O)_3P_2$.

Diese Verbindung ist die oben erwähnte bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin erhaltene hochsiedende Flüssigkeit. Die Analyse derselben führte zu obiger Formel:

Analysen:	Ber. Procente:	C 55.95,	H 3.10.
	Gef. » »	55.65, 55.72, 55.69,	» 3.38, 3.42, 3.29.
	Ber. Procente:	P 16.06.	
	Gef. » »	16.53, 16.48, 16.41.	

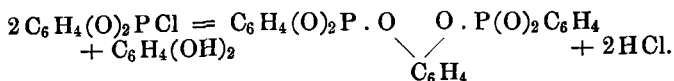
Die Verbindung bildet eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die auch beim starken Abkühlen und Reiben nicht erstarrt und auch im luftverdünnten Raum über 360° siedet.

Das spec. Gew. derselben ist 1.353 bei 15° . Von kaltem Wasser wird sie nur langsam, von heissem rasch zersetzt, indem phosphorige Säure und Brenzcatechin entstehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 304.

²⁾ Diese Berichte 18, 898.

Man kann sich diese Verbindung durch Einwirkung von zwei Mol. des secundären Brenzcatechin-*o*-chlorphosphins auf ein Mol. Brenzcatechin entstanden denken:



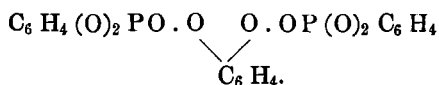
Es ist leicht zu ersehen, dass ein tertiäres *o*-Phosphin bei den zweiatomigen Phenolen nur bei der Orthoverbindung möglich ist.

Tertiäres Brenzcatechin-*o*-phosphinoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3(\text{P O})_2$.

Erhitzt man 20 g Brenzcatechin mit 200 g Phosphoroxychlorid 18 Stunden lang am Rückflusskühler und destillirt die noch warme, durch Glaswolle filtrirte Flüssigkeit, so geht, nachdem das überschüssige Phosphoroxychlorid entfernt, im luftverdünnten Raum über 360° eine sehr dicke Flüssigkeit über, die nach nochmaliger Destillation chlorfrei war und sich als das tertiäre Phosphinoxyd ergab:

Analyse: Ber. Procente:	C 51.67,	H 2.87,
Gef. » »	» 52.13, 51.98, 51.84,	» 3.31, 3.26, 3.36.
Ber. » »	P 14.83,	
Gef. » »	» 15.47, 15.31, 15.23.!	

Dieses tertiäre Phosphinoxyd oder Brenzcatechinphosphorsäure-ester ist eine harzige dicke Flüssigkeit, welche beim Erwärmen dünnflüssig wird und, wie angegeben, auch im luftverdünnten Raume nur bei sehr hoher Temperatur siedet. Durch heisses Wasser wird dieselbe in Phosphorsäure und Brenzcatechin übergeführt. Die Constitution der Verbindung ist nach dem bei dem entsprechenden *o*-Phosphin Angegebenen



Es war also bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das Brenzcatechin nur die tertiäre Verbindung und nicht ein secundäres *o*-Oxychlorphosphin, wie zu erwarten gewesen wäre, gebildet. Ich versuchte, ein solches durch Erhitzen der tertiären Verbindung mit Phosphoroxychlorid zu erhalten, und gelangte in der That so zum Ziel.

Secundäres Brenzcatechin-*o*-oxychlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})_2\text{P O Cl}$.

Das eben beschriebene tertiäre *o*-Phosphinoxyd wurde mit überschüssigem Phosphoroxychlorid einige Stunden auf dem Sandbade erhitzt, der Ueberschuss des genannten Oxychlorids abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Bei 162° unter 55 mm Druck

ging dann eine farblose, dünne Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu weissen Krystallnadeln erstarrte. Die Analyse zeigte, dass das gesuchte *o*-Oxychlorphosphin vorlag:

Analyse: Ber. Procenle:	C 37.79,	H 2.1,	P 16.26,
Gef. » »	» 37.53, 37.48,	» 2.31, 2.38,	» 16.57.
Ber. »	Cl 18.63,		
Gef. » »	» 18.46, 18.82.		

Das secundäre *o*-Oxychlorphosphin des Brenzcatechins bildet feine Krystallnadeln, die bei 35° schmelzen und unter 55 mm Druck bei 162° sieden. Von Wasser werden sie unter heftiger Reaction unter Bildung von Brenzcatechin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Die Verbindung ist, wie das entsprechende *o*-Chlorphosphin, eine geschlossene Verbindung, und zwar ist der Ringschluss durch den Phosphoroxchloridrest POCl bewirkt.

474. A. Michaelis und G. Schulze:

Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine¹⁾.

[Zweite Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir gezeigt, dass sich die *n*-Oxychlorphosphine des Anilins und *p*-Toluidins leicht durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf salzsaures Anilin bezw. Toluidin erhalten lassen. Wir haben jetzt eine Reihe von Derivaten dieser Oxychlorphosphine dargestellt und unsere Versuche auch auf das *o*-Toluidin ausgedehnt.

Anilin-*n*-phosphinsäureäthylester, $C_6H_5NH \cdot PO(OC_2H_5)_2$.

Während sich die freie Anilin-*n*-Phosphinsäure nicht isoliren lässt, kann man die Ester derselben leicht durch Einwirkung des Chlorides auf die Alkohole oder Phenole erhalten.

Zur Darstellung des Aethylesters erwärmt man die Lösung des *n*-Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol gelinde, bis ein Aufwallen der Flüssigkeit die eintretende Reaction anzeigt, lässt dann erkalten und giesst das Ganze in viel Wasser, worauf sich der Ester als schweres Oel ausscheidet. Man nimmt dasselbe in Aether auf, trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat, durch welches auch gelöste Salzsäure entfernt wird und lässt die ätherische Lösung verdunsten.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Hrn. Dr. Schulze: Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine, Rostock 1894.

²⁾ Diese Berichte 26, 2937.