

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. Procente:	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 Amine<sup>1)</sup>.

[Zweite Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>2)</sup> 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.

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2937.

Der Ester hinterbleibt dann als blättrige Krystallmasse, die man von einer geringen Menge eines öligen Körpers durch Trocknen auf Thonplatten befreit und aus Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 52.43, H 6.98.

Gef. » » 52.77, » 7.06.

Der Anilin-*n*-phosphinsäureäthylester,  $C_6H_5NH \cdot PO(OC_2H_5)_2$ , bildet grosse, weisse Blätter, die sich an der Luft leicht röthlich-gelb färben und schmilzt bei  $93^{\circ}$ . Er ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser unlöslich. Durch warmes Wasser, Alkalien oder Säuren wird er zersetzt.

Anilin-*n*-phosphinsäurephenylester,  $C_6H_5NH \cdot PO(OC_6H_5)_2$ .

Dieser Ester ist bereits früher von O. Wallach und Th. Heymer<sup>1)</sup> durch Einwirkung eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen von reinem Phenol und Anilin auf Phosphoroxchlorid erhalten worden. Aus dem *n*-Oxychlorphosphin wird er leicht durch Erhitzen desselben mit 2 Molekülen völlig wasserfreien Phenols im Oelbad auf  $200^{\circ}$  erhalten, wobei unter Entwicklung von Salzsäure lebhafte Reaction eintritt. Das erhaltene dicke Oel erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: C 66.95, H 4.90.

Gef. » » 66.90, » 4.70.

Der Anilin-*n*-phosphinsäurephenylester,  $C_6H_5NH \cdot PO(OC_6H_5)_2$ , bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete Tafeln, welche bei  $129^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser fast und in verdünnten Säuren oder Alkalien garnicht löslich sind. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Phenol und Anilin, indem eine glasige Masse zurückbleibt.

Anilin-*n*-phosphinsäure-*p*-kresylester,

$C_6H_5NH \cdot PO(OC_6H_4 \cdot CH_3)_2$ .

Die Verbindung wird analog der vorhergehenden durch Erhitzen von 1 Mol. des Oxychlorphosphins mit 2 Mol. reinem *p*-Kresol im Oelbad auf  $220^{\circ}$  erhalten, wobei man die Temperatur genau inne halten muss, da sonst leicht harzartige Substanzen entstehen. Nach einer halben Stunde etwa wurde das erhaltene dicke Oel in Alkohol gelöst, mit frisch geglübter Thierkohle entfärbt und das Filtrat verdunstet.

Analyse: Ber. Procente: C 67.90, H 5.66.

Gef. » » 67.60, » 5.51.

Der Anilin-*n*-phosphinsäure-*p*-kresylester bildet prachtvolle, hexagonale Krystalle, die bei  $133^{\circ}$  schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Phenylester zeigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1235.

Dianilin-*n*-oxychlorphosphin,  $(C_6H_5NH)_2POCl$ .

Diese Verbindung wurde schon von Michaelis und v. Soden neben dem tertiären Phosphinoxyd durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine ätherische Anilinlösung erhalten, jedoch nicht isolirt. Man erhält sie leicht durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit überschüssigem salzsauren Anilin.

2 Moleküle völlig reines und trockenes salzsaures Anilin wurden mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wodurch unter lebhafter Salzsäureentwicklung eine schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit entsteht, die mit heissem Wasser solange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser kaum noch auf Chlor reagirt, wodurch nicht verändertes salzsaures Anilin und gebildetes primäres *n*-Oxychlorphosphin entfernt werden, während das secundäre Oxychlorphosphin unverändert bleibt. Der harzige Rückstand wird in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und das Filtrat in flache Schalen ausgegossen, worauf die Verbindung sofort in Nadeln auskrystallisirt und durch nochmaliges Umkrystallisiren in derselben Weise völlig rein erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.30, P 11.60.  
Gef. » » 13.17, 13.50, » 11.25.

Das secundäre *n*-Oxychlorphosphin des Anilins,  $(C_6H_5NH)_2POCl$ , krystallisirt in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei  $174^{\circ}$  schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, leicht und unverändert in Alkohol löslich sind. Wasser verändert die Verbindung auch beim Erhitzen nicht, während sie durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zersetzt wird. Alkalien lösen die Verbindung unter Bildung von Salzen der Dianilin-*n*-phosphinsäure.

Dianilin-*n*-phosphinsäure,  $(C_6H_5NH)_2PO.OH$ .

Versetzt man eine alkalische Lösung des secundären *n*-Oxychlorphosphins mit verdünnter Salzsäure, so fällt diese Säure in prachtvoll perlmutterglänzenden, grossen Schuppen aus, die sich im Wasser schwimmend zu grossen Drusen vereinigen.

Analyse: Ber. Procente: C 58.07, H 5.20.  
Gef. » » 57.81, » 5.31.

Die Dianilin-*n*-phosphinsäure bildet silberglänzende Blätter, die bei  $213^{\circ}$  schmelzen. Von kaltem Wasser wird dieselbe nicht verändert, von heissem in Anilin und Phosphorsäure zersetzt, eine Reaction, die noch schneller durch verdünnte Säuren bewirkt wird. In alkalischer Lösung kann die Säure beliebig lange, ohne Veränderung zu erleiden, erhitzt werden.

Die Säure wurde schon früher von Michaelis und v. Soden<sup>1)</sup> aus unreinem *n*-Oxychlorphosphin dargestellt. Dieselbe wurde damals

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 229, 338.

jedoch nur als weisses Pulver vom Schmp. 197° erhalten, sodass sie offenbar nicht völlig rein war.

Dianilin-*n*-phosphinsaures Kupfer,  $[(C_6H_5NH)_2PO \cdot O]_2Cu$ .

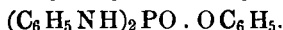
Das Salz fällt auf Zusatz einer Lösung von Kupfersulfat zu einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure, als hellblauer Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus viel heissem Wasser, in welchem er sich löst, umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Cu 11.29.

Gef. » » 11.40.

Das Salz bildet kleine, hellblaue Tafeln, die wasserfrei sind.

Dianilin-*n*-phosphinsäurephenylester,



Der Ester wird wie der primären Säure dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 66.60, H 5.24.

Gef. » » 66.45, » 5.28.

Er bildet kleine tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 125° und wird von verdünnten Säuren und Alkalien auch beim Kochen nicht verändert.

Tertiäre *n*-Phosphinoxyde.

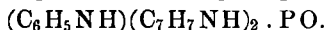
Freies Anilin wirkt auf das primäre sowohl wie auf das secundäre Anilin-*n*-oxychlorphosphin sehr energisch ein, indem das von Michaelis und v. Soden erhaltene und genau untersuchte Orthophosphorsäureanilid (oder nach der von Michaelis vorgeschlagenen Nomenclatur Trianilin-*n*-phosphinoxyd) entsteht. Die Verbindung hatte den richtigen Schmelzpunkt von 208° und erwies sich in allen Punkten mit der früher beschriebenen identisch.

Analyse: Ber. Procente: C 66.87, H 5.68.

Gef. » » 66.71, » 5.77.

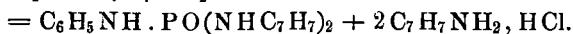
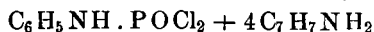
Durch Einwirkung von *p*-Toluidin erhält man das

Anilindi-*p*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,



Zur Darstellung schmilzt man in einem Kolben 4 Mol. *p*-Toluidin und fügt 1 Mol. Anilin-*n*-oxychlorphosphin hinzu. Unter lebhafter Erwärmung erfolgt sofort Reaction, nach deren Vollendung man das gebildete salzsaure Toluidin mit heissem Wasser auszieht und den Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Bildung der Verbindung erfolgt nach der Gleichung:



Analyse: Ber. Procente: C 68.37, H 6.26.

Gef. » » 68.40, » 6.04.

Die Verbindung bildet seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 168° schmelzen.

Das Trinitroanilinditoluidin-phosphinoxyd,  $C_6H_4(NO_2)_3.NH.(C_7H_6NO_2.NH)_2.PO$ , wird erhalten, indem man zu der Eisessiglösung der Muttersubstanz etwas das gleiche Volum starker Salpetersäure hinzufügt und das Ganze unter zeitweiliger gelinder Erwärmung sich selbst überlässt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Nitroverbindung in kleinen, gelben Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt werden.

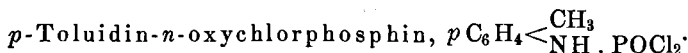
Analyse: Ber. Procente: N 17.28.  
Gef. » » 17.42.

Die Nitroverbindung schmilzt bei 220°, verpufft bei stärkerem Erhitzen und ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, kaum löslich in Aether, leicht dagegen in Chloroform und heissem Eisessig.

Das Anilindi-*o*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,  $C_6H_5NH.(C_7H_7NH)_2.PO$ , wird in derselben Weise wie die *p*-Verbindung unter Anwendung von reinem, frisch vorher destillirten *o*-Toluidin dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 68.47, H 6.26.  
Gef. » » 68.75, » 6.03.

Die Verbindung krystallisirt langsamer wie die vorhergehende, schmilzt bei 201° und bildet seidenglänzende, verfilzte Nadeln.



Die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in unserer ersten Mittheilung angegeben. Wir fügen hier hinzu, dass die Krystalle desselben dem rhombischen System angehören, mit Combinationen von Prisma, Makropinakoïd und Pyramide nebst einer zweiten stumpfen Pyramide.

Ester der *p*-Toluidin-*n*-phosphinsäure.

Der Aethylester,  $pC_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{<} \\ \text{NH} \end{array} . PO(OC_2H_5)_2$ , wird wie der entsprechende Ester des Anilin-*o*-oxychlorphosphins erhalten und bildet zarte, weisse, federförmige Krystalle, die sich an der Luft leicht gelblich färben.

Analyse: Ber. Procente: C 54.32, H 7.40.  
Gef. » » 54.35, » 7.70.

Der Ester schmilzt bei 98°.

Der Phenylester,  $pC_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{<} \\ \text{NH} \end{array} . PO(OC_6H_5)_2$ , durch Erhitzen des *p*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphins mit 2 Mol. Phenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. Procente: C 67.45, H 5.35.  
 Gef. » » 67.66, » 5.57.

Der *p*-Kresylester,  $p\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$ , in analoger Weise erhalten, krystallisirt in prismatischen Nadeln und schmilzt bei 161.

Analyse: Ber. Procente: C 68.66, H 6.10.  
 Gef. » » 68.80, » 5.90.

Dianilin-*p*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,  
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2 \cdot \text{PO}$ .

Diese Verbindung entsteht leicht durch Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf 1 Mol. des *p*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphins, Ausziehen des Products mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 67.65, H 5.90.  
 Gef. » » 67.85, » 5.57.

Die Verbindung bildet kurze, säulenartige Krystalle, die bei 168° schmelzen.

Di-*p*-toluidin-*n*-oxychlorphosphin,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2 \cdot \text{POCl}$ .

Die Verbindung wird analog der entsprechenden Anilinverbindung durch Erhitzen von 2 Mol. salzsaurem *p*-Toluidin mit 1 Mol. Phosphoroxchlorid dargestellt und bildet sich etwas langsamer wie die Anilinverbindung. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spitzen Nadeln, die bei 210° schmelzen und gegen Wasser, Säuren, Alkalien u. s. w. sich wie das secundäre Anilin-*n*-oxychlorphosphin verhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 12.05, P 10.50.  
 Gef. » » 12.29, » 10.20.

Di-*p*-Toluidin-*n*-Phosphinsäure,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2 \text{PO} \cdot \text{OH}$ .

Die Säure fällt aus der Lösung des secundären *n*-Oxychlorphosphins auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form silberglänzender Schuppen aus.

Analyse: Ber. Procente: C 60.43, H 5.88.  
 Gef. » » 60.71, » 6.15.

Die Verbindung schmilzt bei 170° und ist in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, in Eisessig und Alkohol nur unter Zersetzung löslich. Sie ist schon früher von P. Rudert<sup>1)</sup> als Nebenproduct erhalten, aber augenscheinlich nicht völlig rein, da dieser den Schmelzpunkt zu 124° angiebt.

Das Kupfersalz,  $[(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2\text{PO}_2]_2\text{Cu}$ , durch Wechselzersetzung erhalten, krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen spitzen Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 571.

Analyse: Ber. Procente: Cu 10.27.  
 Gef. » » 10.30.

*o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \end{array} \right. . PO Cl_2$ .

Die Verbindung wird ganz wie die *p*-Verbindung durch Erhitzen von 1 Mol. reinem salzsauren *o*-Toluidins mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade erhalten, nur dass hier das Erhitzen etwas länger, etwa 50—60 Stunden fortgesetzt werden muss. Die Masse wird dann mit kaltem Petroläther abgewaschen und aus heissem Benzol oder viel heissem Petroläther umkrystallisirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: Cl 31.6, P 13.77.  
 Gef. » » 31.5, » 13.60.

Das *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin bildet dicke, derbe, fast würfelförmige Krystalle, die bei 91° schmelzen und in Benzol und Chloroform leicht, in heissem Petroläther ziemlich leicht löslich sind. An der Luft rauchen sie nicht und werden nur langsam verändert. Von Wasser werden sie beim Erwärmen leicht zersetzt. In Ammoniakflüssigkeit lösen sie sich leicht, indem zuerst das Ammoniumsalz der *n*-Phosphinsäure entsteht, das nur allmählich in phosphorsaures Ammonium und *o*-Toluidin zerfällt.

Ester der *o*-Toluidin-*n*-Phosphinsäure.

Der Aethylester,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \end{array} \right. . PO (OC_2H_5)_2$ , wie die übrigen analogen Ester erhalten, bildet zarte weisse Blättchen, die bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.20, H 7.47.  
 Gef. » » 54.32, » 7.70.

Der Phenylester,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \end{array} \right. . PO (OC_6H_5)_2$ , in bekannter Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in grossen rhombischen Tafeln die bei 176° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 59.10, H 5.60.  
 Gef. » » 59.34, » 5.74.

Der Kresylester,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \end{array} \right. . PO (OC_6H_4CH_3)_2$ , bildet kleine bei 161° schmelzende Säulen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.6, H 5.99.  
 Gef. » » 68.8, » 6.22.

Di-*o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin,  $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \end{array} \right. )_2 PO Cl$ .

Erhitzt man 2 Mol. salzsaures *o*-Toluidin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade, so tritt zwar Reaction ein, es bildet sich aber fast nur die primäre Verbindung. Erst beim Erhitzen auf 150° im Oelbad geht die Reaction weiter, sodass die Masse sich

nach etwa 3 Stunden völlig verflüssigt hat. Der beim Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wird dann mit Wasser ausgekocht und der Rückstand wie bei der Anilinverbindung angegeben aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist gut und bei Weitem besser wie bei den übrigen secundären *n*-Oxychlorphosphinen.

Analyse: Ber. Procente: C 12.05, P 10.50.

Gef. » » 12.30, » 10.24.

Das secundäre *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin krystallisirt in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 190° schmelzen. Sie sind in Aether, Chloroform und Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Di-*o*-Toluidin-*n*-Phosphinsäure,  $o\text{-}\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{matrix}\right)_2\text{PO}\cdot\text{OH}$ .

Die Säure fällt auf Zusatz von möglichst wenig Salzsäure zu der alkalischen Lösung des secundären Oxychlorphosphins in silberglänzenden, weissen Schuppen aus, die bei 120° schmelzen. Sie wird schon beim gelinden Erwärmen mit Säuren gespalten.

Analyse: Ber. Procente: C 60.71, H 6.15.

Gef. » » 60.42, » 6.08.

Das Kupfersalz,  $[(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2\text{PO}\cdot\text{O}]_2\text{Cu}$ , krystallisirt auch hier aus viel heissem Wasser in blaugrünen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Cu 10.27.

Gef. » » 10.54.

Dianilin-*o*-toluidin-*n*-Phosphinoxyd,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{PO}$ .

Diese tertiäre Verbindung wird leicht durch Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf das primäre *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin, Ausziehen des Productes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 67.65, H 5.39.

Gef. » » 67.36, » 5.67.

Die Verbindung schmilzt bei 175° und krystallisirt in kurzen, dicken Prismen.

Ueberblickt man die Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen, so ergibt sich, dass die Derivate des so leicht veränderlichen Phosphoroxychlorids um so beständiger werden, je mehr Chloratome durch einen Aminrest ersetzt sind. Die primären *n*-Oxychlorphosphine sind im Gegensatz zum Phosphoroxychlorid an der Luft ziemlich beständig, werden aber von Wasser leicht zersetzt, die secundären sind dagegen gegen Wasser, selbst heisses, völlig beständig, werden aber durch Alkali in die Salze entsprechender Säuren übergeführt. Die tertiären *n*-Phosphinoxyde endlich sind auch gegen conc. Alkalilauge völlig beständig.

Rostock, den 12. August 1894.