

136. Paul Otto: Ueber das Diphenylamin-*n*-Oxychlorphosphin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegang. am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

A. Michaelis und G. Schulze¹⁾ haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze der primären aromatischen Amine die *n*-Oxychlorphosphine als wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich versucht, von einem secundären aromatischen Amin, dem Diphenylamin, eine ähnliche Verbindung zu erhalten.

Da das Diphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur in keiner Weise mit Phosphoroxychlorid reagirt, so war hier die Anwendung des salzsauren Salzes unnöthig. Vorversuche ergaben, dass das Phosphoroxychlorid auch beim Erhitzen am Rückflusskühler nicht auf Diphenylamin einwirkt, dass dagegen beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160–200° unter Bildung eines krystallisirten phosphor- und chlorhaltigen Körpers Reaction erfolgt.

Als beste Darstellungsmethode ergab sich folgende:

Ein Mol. trocknes Diphenylamin wurde mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 160° erhitzt, der Rohrinhalt nach dem Oeffnen des Rohres, wobei grosse Mengen von Salzsäuregas entweichen, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit wasserfreiem, unter 50° siedendem Petroläther extrahirt und der Auszug zur Zerstörung des aufgenommenen Phosphoroxychlorides in Eiswasser gegossen. Das *n*-Oxychlorphosphin des Diphenylamins scheidet sich alsdann in grünlich-weißen Blättchen ab, die abgesaugt, auf Fliesspapier abgepresst und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet werden. Zur weiteren Reinigung löst man die Krystalle durch Erhitzen mit Petroläther am Rückflusskühler und bringt das Filtrat im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure und Paraffin. Nach 24 Stunden ist die Verbindung vollständig auskrystallisirt und wird zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge mit Fliesspapier abgepresst.

Die Analyse führte alsdann zu der Formel $(C_6H_5)_2N \cdot POCl_2$.

Analyse: Ber. Proc.: C 50.34, H 3.50, N 4.90, P 10.85, Cl 24.82.

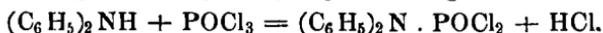
Gef. » » 50.50, » 3.77, » 4.81, 5.05, » 10.90, 10.96, » 24.77.

Das Diphenylamin-*n*-oxychlorphosphin bildet dem Diphenylamin sehr ähnlich sehende weiße Blättchen, die bei 57° schmelzen und an der Luft sehr beständig sind. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, Chloroform und kaltem Petroläther. Von kaltem Wasser wird es fast gar nicht, von heissem

¹⁾ Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

erst allmählich angegriffen, indem es in Diphenylamin und Phosphorsäure zerfällt. In Alkalien ist die Verbindung beim Erwärmen unter Bildung der Salze der Diphenylamin-*n*-phosphinsäure löslich.

Die Bildung des *n*-Oxychlorphosphins erfolgt nach der Gleichung:



Diphenylamin-*n*-phosphinsäure, $(C_6H_5)_2N \cdot PO(OH)_2$

Versetzt man die Lösung des *n*-Oxychlorphosphins in heisser Ammoniakflüssigkeit nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure, so fällt die *n*-Phosphinsäure als krystallinische Masse aus, die jedoch so leicht in Diphenylamin und Phosphorsäure zerfällt, dass eine Analyse nicht möglich ist.

Die Verbindung ist gleich nach ihrer Darstellung noch vollständig in Ammoniak löslich, enthält aber schon nach dem Trocknen im Vacuum etwas freies Diphenylamin. Beständiger sind die Ester der Säure.

Diphenylamin-*n*-phosphinsäureäthylester,



Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Lösung des *n*-Oxychlorphosphins in absolutem, frisch über Natrium destillirtem Alkohol etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und der als citronengelbes Oel ausfallende Ester mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der mit geschmolznen Kaliumbichromat getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein dickes gelbes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt, indem sich Drusen von Blättchen bilden, die auf einer Thonplatte von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 62.95, H 6.55, N 4.59.

Gef. » » 62.90, » 6.86, » 4.62.

Der Ester bildet mattweisse, sich fettig anfühlende Blättchen, von angenehmem Obstgeruch und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Er schmilzt bei 175°.

Diphenylamin-*n*-phosphinsäurephenylester,



Der Phenolester wird am besten durch Erhitzen des *n*-Oxychlorphosphins mit 2 Mol. reinen Phenols im zugeschmolzenen Rohr auf 200° dargestellt.

Der feste hellbräunliche Röhreninhalt wird in 96 pCt. Alkohol gelöst und die beim Verdunsten erhaltenen Nadeln auf Thontellern abgepresst und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 71.82, H 4.94, N 3.49.

Gef. » » 71.95, » 5.19, » 3.81.

Der Diphenylamin-*n*-phosphinsäurephenylester bildet farblose feine Nadeln, die bei 180° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht löslich sind.

Diphenylamin-*n*-phosphinsäure-*p*-kresylester,
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(O C_6H_4 CH_3)_2$.

Dieser Ester wird ganz wie die vorhergehende Verbindung durch Erhitzen von 1 Mol. des Oxychlorphosphins mit 2 Mol. *p*-Kresol im zugeschmolzenen Rohr und Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Proc.: C 72.72, H 5.19, N 3.26.

Gef. » » 72.93, » 5.88, » 3.76.

Er bildet farblose, bei 178° schmelzende Blättchen.

Ein secundäres *n*-Oxychlorphosphin oder ein tertiäres *n*-Phosphinoyd lässt sich durch Einwirkung von Phosphoroychlorid auf überschüssiges Diphenylamin nicht erhalten. Dagegen lassen sich leicht gemischte tertiäre *n*-Phosphinoxyde durch Einwirkung von primären aromatischen Aminen oder von Piperidin auf das Diphenylamin-*n*-oxychlorphosphin darstellen.

Diphenylamindianilin-*n*-phosphinoxyd,
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(NHC_6H_5)_2$.

Die Verbindung wird leicht erhalten, indem man 1 Mol. des *n*-Oxychlorphosphins mit 4 Mol. Anilin eine Zeit lang im Reagenzglas bis zur Verflüssigung erhitzt, nach dem Erkalten die harzige Masse zur Entfernung des salzsauren Anilins mit heissem Wasser auszieht und den Rückstand zwei Mal aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

Analyse: Ber. Procente: N 10.50, P 7.77

Gef. » » 10.50, » 7.88.

Dieses tertiäre Phosphinoxyd bildet weisse, bläulich schimmernde Nadelchen, die bei 232° schmelzen und nur in heissem Eisessig löslich, in fast allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. Es ist gegen Säuren und Alkalien, auch beim Erhitzen, sehr beständig.

Diphenylamindi-*o*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_2$.

Durch Erhitzen des *n*-Oxychlorphosphins mit 4 Mol. *o*-Toluidin entsteht diese Verbindung ebenso leicht wie die vorhergehende. Nach dem Ausziehen mit Wasser behandelt man den klebrigen Rückstand mit Aether und krystallisiert ihn dann aus heissem Alkohol um.

Analyse: Ber. Procente: C 73.06, H 6.08, P 7.30.

Gef. » » 73.17, » 6.15, » 7.85.

Die Verbindung bildet weisse Blättchen, die bei 219° schmelzen und sich in Alkohol und in Eisessig lösen. Sie ist ebenso beständig wie die vorhergehende.

Diphenylamindipiperidin-*n*-phosphinoxyd,
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(NC_5H_{10})_2$.

Piperidin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das *n*-Oxychlorphosphin ein. Zuletzt wird noch kurze Zeit erhitzt, das salzsaure Piperidin mit Wasser ausgezogen und der weisse amorphe Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 68.92, H 7.83, P 8.09.

Gef. » » 69.10, » 8.03, » 7.84.

Das Piperidin krystallisirt in kleinen weissen Nadelchen, welche bei 200° schmelzen und leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol sind.

R o s t o c k , im März 1895.

187. Paul Otto: Ueber das *p*-Chloranilin-*n*-Oxychlorphosphin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert).

Ebenso leicht wie die salzsauren Salze der einfachen primären aromatischen Amine reagiren die Halogensubstitutionsproducte derselben mit Phosphoroxychlorid. Von den so entstehenden, zahlreichen Verbindungen habe ich das *n*-Oxychlorphosphin des *p*-Chloranilins genauer untersucht und gefunden, dass sich dieses durch verschiedene interessante Reactionen von dem Anilin-*n*-Oxychlorphosphin unterscheidet. Zunächst ist hier die *n*-Phosphinsäure leicht erhaltbar, indem sie beim Zusatz von Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung des Oxychlorphosphins ausfällt und sich durch Umkrystallisiren reinigen lässt, und zweitens wird durch Erhitzen des secundären *n*-Oxychlorphosphins unter Abspaltung von Salzsäure das Glied einer neuen Reihe von Verbindungen erhalten, die man als Oxyphosphazoverbindungen¹⁾ bezeichnen kann.



Diese Verbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus.

p-Chloranilin-*n*-Oxychlorphosphin $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot POCl_2$.

1 Mol. trocknes salzsaures *p*-Chloranilin wird mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht und eine klare hellbraune ölige Flüssigkeit entstanden ist. Beim Ab-

¹⁾ Dergleichen Verbindungen habe ich inzwischen von einer grossen Zahl von aromatischen Aminen erhalten, ebenso Sulfophosphazoverbindungen, z. B. $C_6H_5N : PS \cdot NHC_6H_5$, die sich durch grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.