

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.

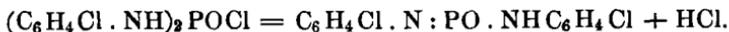
R o s t o c k , im März 1895.

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.

kühlen erstarrt dieselbe nach einiger Zeit zu einer harten, fast weissen krystallinischen Masse, die mit Petroläther wiederholt gewaschen und aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt wird. Die erhaltenen Krystalle werden über (vorher ausgeglühtem) Natronkalk und Paraffin getrocknet.

Bei der Analyse wurde der Gesamtchlorgehalt durch Glühen mit Aetzkalk, der Gehalt des an Phosphor gebundenen Chlors durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge etc. bestimmt.

Analyse: Ber. Proc. C 29.35, H 2.05, N 5.75, P 12.70,
 Gef. » » 29.70, » 2.42, » 5.80, » 12.25, 12.38,
 Ber. Proc. Cl (CaO) 43.51, Cl (NaOH) 29.01
 Gef. » » 43.34, • 29.24, 29.06.

Das *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin $C_6H_4ClNH \cdot POCl_2$ krystallisirt in weissen, bei 107° schmelzenden Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem, schwerer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther. Von Wasser wird es sehr leicht zu *p*-Chloranilin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt, von wässrigen Alkalien unter Bildung der Salze der *n*-Phosphinsäure klar gelöst.

p-Chloranilin-*n*-phosphinsäure $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das *n*-Oxychlorphosphin in überschüssigem wässrigen Ammoniak gelöst und die stark abgekühlte klare Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure in Ueberschuss versetzt. Der reichlich gebildete weisse amorphe Niederschlag wird bis zum Verschwinden der überschüssigen Salzsäure mit kaltem Wasser gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 34.69, H 3.37.
 Gef. » » 34.90, » 4.13, 3.86.

Die *p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure krystallisirt in weissen, seiden-glänzenden Nadeln, welche bei 155° schmelzen, ist fast unlöslich in Aether und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser. Mit letzterem tritt allmählich, mit verdünnter Salzsäure rasch Zersetzung in Phosphorsäure und *p*-Chloranilin ein. Von Alkali wird die Säure auch beim Erhitzen nicht verändert.

Das Silbersalz, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OAg)_2$, fällt aus der ziemlich stark ammoniakalischen Lösung durch salpetersaures Silber als weisser Niederschlag, der, aus heissem Wasser krystallisirt, glänzende Nadeln liefert.

Analyse: Ber. Procente: Ag 51.24.
 Gef. » » 51.05.

Der Aethylester, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OC_2H_5)_2$, wie der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Ester des Diphenyl-

amin-*n*-oxychlorphosphins erhalten, bildet weisse, bei 76° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 45.44, H 5.69, S 5.31.
 Gef. » » 45.17, » 5.79, » 5.75.

Der Phenylester, $C_6H_4Cl.NH.PO(OC_6H_5)_2$, bildet sich leicht durch Erhitzen des Oxychlorphosphins mit 2 Mol. Phenol im Oelbad auf 150° und krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten grossen Tafeln, die bei 117° schmelzen und in Alkohol und in Aether leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 60.08, H 4.17.
 Gef. » » 60.25, » 4.49.

Di-*p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin, $(C_6H_4ClNH)_2POCl$.

Erhitzt man 2 Mol. salzsaures *p*-Chloranilin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid 10 Stunden auf 140° im Oelbad am Rückflusskühler, so erhält man eine wachsartige zähe Masse, aus der sich ein krystallisirter Körper nur schwer isoliren lässt. Dieselbe besteht jedoch im Wesentlichen aus dem secundären *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin, da sie mit Alkalien leicht die entsprechende Säure liefert.

Die Di-*p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure, $(C_6H_4Cl.NH)_2PO.OH$, wird leicht erhalten, indem man die beschriebene wachsartige Masse in stark verdünnter Natronlauge löst, filtrirt und unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Der erhaltene klebrige, käsige Niederschlag wird nochmals in Ammoniak gelöst und das Filtrat wieder mit Salzsäure gefällt. Die nun härter und porös gewordene Masse wird mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 45.42, H 3.47.
 Gef. » » 45.57, » 3.64.

Die Di-*p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure bildet weisse silberglänzende Blättchen, die bei 126° schmelzen und in Alkohol leicht, schwer in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser sind. Sie ist ausserordentlich beständig und wird erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschmolzenen Rohr auf 200° in *p*-Chloranilin und Phosphorsäure gespalten.

Das Kupfersalz, $[(C_6H_4ClNH)_2PO.O]_2Cu$, fällt als blaugrüner Niederschlag durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure und krystallisirt aus viel heissem Wasser in sehr kleinen blaugrünen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Cu 9.53.
 Gef. » » 9.06.

Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid,
 $C_6H_4Cl.N:PO.NHC_6H_4Cl.$

Erhitzt man die oben beschriebene aus 2 Mol. salzsaurem *p*-Chloranilin und 1 Mol. Phosphoroxychlorid erhaltene wachsartige Masse über freier Flamme bis zur Verflüssigung, so bilden sich an den Wänden des Gefässes kleine Nadeln und wenige Augenblicke später erstarrt der ganze Inhalt des Kolbens unter starker Aufblähung und fast explosionsartiger Entwicklung von Salzsäure zu schönen Nadeln. Dieselben liessen sich von anhaftenden harzigen Substanzen leicht mit Alkohol, in welchem sie unlöslich sind, trennen und blieben fast rein weiss zurück. Zur Analyse wurden sie aus heissem Eisessig umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle mit Alkohol gewaschen und im Schwefelsäureexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. Proc.: C 48.15, H 3.23, Cl 23.7, P 10.03, N 9.50.
 Gef. » » 48.06, 48.18, » 3.39, 3.3, » 23.4, » 9.55, » 9.90.

Das Oxyphosphazo-*p*-chlorbenzolchloranilid, $C_6H_4Cl.N:PO.NHC_6H_4Cl.$ bildet lange, schneeweisse Nadeln, die erst über 300° schmelzen und ist von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur in heissem Eisessig löslich. Es ist äusserst beständig und wird weder von concentrirter Salzsäure noch von Alkalien verändert. Erst beim Erhitzen mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohr auf 200° trat Spaltung in *p*-Chloranilin und Phosphorsäure ein.

Nitrooxyphosphazo-*p*-chlorbenzolchloranilid,
 $NO_2.C_6H_2ClN:PO.NHC_6H_3.NO_2.Cl.$

Zur Nitrirung der beschriebenen Oxyphosphazoverbindung wird dieselbe in Eisessig gelöst, das gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure hinzugefügt und vorsichtig erwärmt, bis sich die Flüssigkeit orangeroth gefärbt hat. Die noch warme Lösung wird dann in viel Wasser gegossen und der ausgeschiedene orangerothe Niederschlag ausgewaschen und in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Nitroverbindung in Nadeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 14.39.
 Gef. » » 14.58.

Die Nitroverbindung krystallisirt in schönen, citronengelben Nadeln, die ebenso wie die Ausgangsverbindung über 300° schmelzen und im Reagensglas mit der directen Flamme erhitzt ziemlich heftig verpuffen. Sie lösen sich nur in heissem Eisessig.

Tertiäre *n*-Phosphinoxyde des *p*-Chloranilins.

Erhitzt man 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit 6 Mol. *p*-Chloranilin bis zur völligen Verflüssigung, zieht die erhaltene glasige Masse mit heissem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus heissem ver-

dünnten Alkohol um, so erhält man leicht das tertiäre Phosphinoxyd $(C_6H_4ClNH)_3PO$ in kleinen weissen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 50.64, H 3.51, P 7.26.
Gef. » » 50.68, » 3.84, » 6.90.

Es schmilzt bei 230° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Eisessiglösung dieses *n*-Phosphinoxydes erhält man die Nitroverbindung $(C_6H_4ClNO_2NH)_3PO$ in uringelben Nadeln, die bei 249° schmelzen.

Analyse: Ber. Proc.: N 14.95.
Gef. » » 15.21.

Versetzt man die Eisessiglösung des *p*-Chloranilin-*n*-phosphinoxydes mit 3 Mol. Brom und erwärmt im Wasserbad, so krystallisirt beim Erkalten die Tribromverbindung, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Eisessig rein ist. Die Analyse führte zu der Formel $(C_6H_3ClBr.NH)_3PO$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.08, Br 36.02.
Gef. » » 15.64, » 36.29.

Die Verbindung bildet feine, weisse, verfilzte Nadeln, die bei 236° schmelzen und in Chloroform und Eisessig leicht, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Aether löslich sind.

Gemischte tertiäre *n*-Phosphinoxyde des *p*-Chloranilins lassen sich leicht durch Einwirkung verschiedener aromatischer Amine auf das *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin erhalten. Die Anilinverbindung, $C_6H_4Cl.NH.PO(NHC_6H_5)_2$, bildet weisse Blättchen, die bei 115° schmelzen, die *o*-Toluidinverbindung bei 150° schmelzende Nadeln und das Piperidid, $C_6H_4Cl.NH.PO(NC_5H_{10})_2$, weisse glänzende, bei 175° schmelzende Blättchen.

Rostock, im März 1895.

138. P. Fromm: Ueber einige Arsenigsäureester der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

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

Von den Estern der hypothetischen orthoarsenigen Säure $As(OH)_3$ sind bis jetzt der Methyl-, Aethyl- und Isoamylester, $As(OCH_3)_3$ u. s. w. von Kraffts¹⁾ dargestellt worden. Sie können nur durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Arsentrichlorid erhalten werden, da wie Kraffts gezeigt hat, die Alkohole selbst weder beim Erhitzen am Rückflusskühler noch im zugeschmolzenen Rohr mit Arsentrichlorid

¹⁾ Bull. soc. chim. 14, 99.