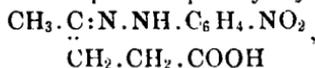
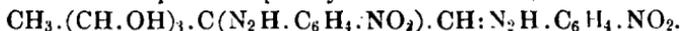


Lävulinsäure-*p*-nitrophenylhydrazon,

fällt ebenfalls sofort als hellgelber Niederschlag aus. Umkrystallisirt aus Alkohol, stellt es glänzende Nadelchen dar. Schmp. 174—175°. In Natronlauge löst es sich feurig-almandinroth.

0.1220 g Sbst.: 19.2 ccm N (24°, 720 mm).

$\text{C}_{11} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}_4$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.66.

p-Nitrophenylrhamnosazon,

1 g Rhamnose mit 4 Mol.-Gew. Nitrobase, in verdünnter Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, scheidet in wenigen Minuten das dunkelrothe Osazon ab. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und scheidet sich langsam wieder aus in mikroskopischen zinnoberrothen Nadelchen. Nach dem Trocknen ist es dunkelbraunroth. In Natronlauge löst es sich, gleich dem Nitroglucososazon, mit tiefblauer Farbe (wie ammoniakalische Kupferlösung), die bei schwachem Erwärmen in dunkelviolett übergeht. Schmp. 208° unter Aufschäumen.

0.0992 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 723 mm).

$\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_6 \text{O}_7$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.50.

332. W. Autenrieth und P. Rudolph: Die »Phosphorylirung« der aromatischen Aminbasen.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Brg.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Ruff.)

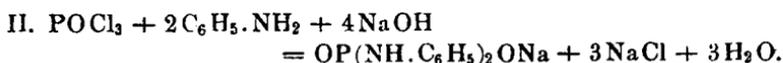
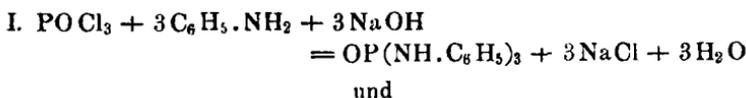
Wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat¹⁾, lassen sich einwerthige Phenole und ihre Substitutionsproducte nach Art der Schotten-Baumann'schen Methode der Benzoylirung leicht phosphoryliren, wenn man ihre Lösung in überschüssiger Natronlauge mit Phosphoroxchlorid tüchtig durchschüttelt. Hierbei erhält man ein neutrales Phosphorsäurederivat der allgemeinen Formel $\text{OP}(\text{OR})_3$ und die entsprechende disubstituirte Phosphorsäure, $\text{OP}(\text{OR})_2\text{OH}$. Der neutrale Phosphorsäureester scheidet sich bei dieser Reaction direct aus, während die betreffende Säure als Natriumsalz in Lösung bleibt. — Seit einiger Zeit mit dieser Reaction beschäftigt, haben wir versucht, dieselbe auch auf primäre Aminbasen, besonders auf die

¹⁾ Diese Berichte 30, 2369.

jenigen der aromatischen Reihe zu übertragen. Eingehendere Untersuchungen, welche in dieser Richtung von uns ausgeführt wurden, haben ergeben, dass sich die primären, aromatischen Basen gegen Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von Kalilauge, Natronlauge oder Sodalösung ähnlich verhalten, wie die Phenole, d. h., dieselben lassen sich gleichfalls leicht phosphoryliren. Auch hierbei erhält man stets zwei Abkömmlinge der Orthophosphorsäure, nämlich die neutrale Verbindung der betreffenden Aminbase von der allgemeinen Formel $OP(NH.R)_3$ und das Alkalisalz der entsprechenden disubstituirten einbasischen Phosphorsäure von der Zusammensetzung



R soll hierbei einen beliebigen, aromatischen Rest bedeuten. Die Phosphorylirung des Anilins z. B. vollzieht sich im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:



Das neutrale Orthophosphorsäurederivat scheidet sich direct aus, während die Säure als Natriumsalz in Lösung bleibt. Die ersteren Verbindungen zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und können daher durch Umkrystallisiren, meist aus Alkohol, leicht rein erhalten werden; sie sind zudem recht beständige Substanzen, welche durch Wasser, Alkalien und Mineralsäuren in der Kälte nicht verändert werden; selbst bei mehrstündigem Kochen mit viel alkoholischer Kalilauge werden sie nicht zersetzt, wohl aber beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck, wobei glatt Phosphorsäure und die betreffende Aminbase entstehen. — Die disubstituirten Phosphorsäuren, $OP(NH.R)_2OH$, hingegen werden nicht so leicht im krystallisirten Zustande erhalten und sind zudem viel weniger beständig, indem sie schon durch längeres Kochen mit Wasser oder Salzsäure in die Bestandtheile zerlegt werden. Krystallisirt bekommt man diese Säuren, wenn man ihre alkoholische oder alkoholisch-ätherische Lösung mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und diese Mischung in Eiswasser stehen lässt; hierbei scheiden sich die Säuren meist in glänzenden Blättchen aus; der Zusatz der Salzsäure ist nothwendig. Sie zeigen also dasselbe merkwürdige Verhalten, wie die diphenylirten Phosphorsäuren von der allgemeinen Formel $OP(OR)_2OH$, welche nach Versuchen von W. Autenrieth¹⁾ aus ihrer kalt bereiteten, wässrigen Lösung durch

¹⁾ Diese Berichte 30, 2371.

viel concentrirte Salzsäure im krystallisirten Zustande ausgefällt werden.

Bei der Phosphorylirung der Aminbasen muss ein bedeutender Ueberschuss an Phosphoroxychlorid genommen werden; wie uns viele Versuche gezeigt haben, ist die Ausbeute an Phosphorylirungsproducten die beste, wenn man Phosphoroxychlorid und die Aminbase im Verhältniss gleicher Moleküle auf einander einwirken lässt. Hierbei hat sich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass bei Anwendung von 10-procentiger Kali- oder Natron-Lauge die betreffende »dianilirte« Phosphorsäure in grösserer Menge entsteht, während bei Gegenwart von 25-procentiger oder noch stärkerer Lauge vorzugsweise das neutrale Derivat gebildet wird. Auch die Temperatur, bei welcher die Reaction ausgeführt wird, ist von grossem Einfluss auf die Ausbeute; bei guter Kühlung mit Eis erhielt man die beste Ausbeute; freilich haben wir die interessante Thatsache constatiren können, dass sich Aminbasen, auch wenn nicht gekühlt wird, sogar bei Verwendung von 30-procentiger Kalilauge und raschem Zufliessenlassen des Phosphoroxychlorids, noch phosphoryliren lassen; hierbei erwärmt sich das Reaktionsgemisch sehr bedeutend und steigt manchmal die Temperatur desselben auf 60–80° und noch höher. Im Allgemeinen haben wir nach dem folgenden Verfahren gearbeitet: Die betreffende Aminbase (1 Mol.) wird in einem geräumigen Kolben mit der entsprechenden, vorher abgemessenen Menge 10- bzw. 25-procentiger Natronlauge — je nachdem man grössere Ausbeute an »Säure« oder neutralem Derivat zu erhalten wünscht — zu einer möglichst feinen Emulsion angeschüttelt und in dieselbe in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln das Phosphoroxychlorid (1 Mol.) eingetragen. Da sich die Phosphorylirung unter beträchtlicher Erwärmung vollzieht, so muss der Kolben von Zeit zu Zeit in Eiswasser gestellt werden. Die Reaction der Mischung muss während der ganzen Operation eine alkalische bleiben; zweckmässig nimmt man daher von vorherein etwas mehr als die berechnete Menge Lauge. Hierbei scheidet sich das neutrale Phosphorsäurederivat aus, manchmal als eine körnige oder krümlische Masse; häufig ist dasselbe noch mit Base, die sich der Reaction entzogen hat, gemengt, und in diesem Falle fällt es meist dickflüssig aus. Um die phosphorylirten Producte zu isoliren, lässt man die alkalisch reagirende Flüssigkeit erkalten und übersättigt mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure; hierdurch wird unverändert gebliebenes Amin als Salz gelöst und gleichzeitig die disubstituirte Phosphorsäure ausgefällt. Der meist rein weisse, körnige oder flockige Niederschlag, der also aus dem neutralen Derivat und der entsprechenden Säure besteht, wird abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit überschüssiger Sodalösung oder Ammoniak gut durchgerührt und wiederum abfiltrirt.

Das betreffende Orthophosphorsäureanilid bleibt bei dieser Behandlung zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten, während die entsprechende Säure als Natrium- bezw. Ammonium-Salz in Lösung geht und aus derselben durch concentrirte Salzsäure, meist als rein weisser, flockiger Niederschlag unverändert ausgefällt wird. Die Ausbeute an Phosphorylungsproducten ist fast immer eine recht befriedigende und kann 50–80 pCt. der theoretischen Menge betragen, besonders wenn während der ganzen Operation gut gekühlt und das Phosphoroxychlorid sehr allmählich eingetragen wird. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 6 g Anilin (1 Mol.) bei Anwendung von 10 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und 140 ccm 10-procentiger Natronlauge bei guter Eiskühlung 0.5 g Trianilidophosphat und 4.6 g Dianilidophosphorsäure erhalten. Bei Verwendung von 60 ccm 25-procentiger Natronlauge lieferte dieselbe Menge Anilin und Phosphoroxychlorid 1.9 g neutrales Derivat und 1.6 g reine, bei 100° getrocknete Säure.

An Stelle der Kali- oder Natron-Lauge kann bei der Phosphorylirung der Aminbasen mit grossem Vortheil eine 30–40-procentige Sodalösung verwendet werden, die man im geringen Ueberschuss mit dem betreffenden Amin zu einer Emulsion anschüttelt und zu der man das Phosphoroxychlorid portionsweise unter Umschütteln hinzufügt. Das Reactionsgemisch erwärmt sich hierbei nicht so stark und die Ausbeute an Phosphorylungsproducten ist meist eine vorzügliche, wie Versuche mit Anilin und *p*-Toluidin gezeigt haben. Auch werden die betreffenden Verbindungen fast rein weiss, also frei von Farbstoffen, erhalten.

Die Phosphorylirung der aromatischen Aminbasen scheint einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein; wir haben bis jetzt das Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *p*-Chloranilin und *p*-Phenetidin in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und dieselben in der angegebenen Weise leicht phosphoryliren können.

Aus den disubstituirten Säuren erhält man die entsprechenden Säurechloride der allgemeinen Formel $\text{OP} \begin{matrix} \searrow \\ \text{Cl} \end{matrix} (\text{NH} \cdot \text{R})_2$, wenn man ihre trockenen Natriumsalze mit Phosphorpentachlorid in Reaction bringt; diese Chloride sind feste, krystallisirende Substanzen, die gegen kaltes Wasser beständig sind.

Es sei noch erwähnt, dass monosubstituirte Phosphorsäuren von der Zusammensetzung $\text{OP}(\text{NH} \cdot \text{R})(\text{OH})_2$ bei der Phosphorylirung der Aminbasen niemals gebildet werden. Auch bei der Verseifung der »Dianilidophosphorsäuren durch Erhitzen mit Wasser konnten dieselben als intermediäre Producte nicht nachgewiesen werden. Es scheint uns daher, als ob dieselben überhaupt nicht existenzfähig

wären, eine Vermuthung, welche bereits Michaelis (l. c.) ausgesprochen hat.

Experimenteller Theil.

Orthophosphorsäureanilid, $OP(NH.C_6H_5)_3$.

Diese Verbindung ist schon seit längerer Zeit bekannt und wiederholt näher untersucht worden. Hugo Schiff¹⁾ hat sie zuerst beschrieben und erhalten durch Zusammenbringen von Phosphoroxychlorid mit Anilin, wobei das Gemisch unter starker Erhitzung rasch zu einer festen Masse erstarrte. Einige Jahre später haben Michaelis und v. Soden²⁾ durch allmähliches Zufließenlassen von Anilin zu dem Phosphoroxychlorid, darauffolgendes Erwärmen und Auskochen mit Wasser und Salzsäure, dieses Anilid dargestellt und eingehender untersucht.

Durch Phosphorylirung des Anilins wird das Orthophosphorsäureanilid leicht und innerhalb kurzer Zeit im reinen Zustande erhalten. Die Ausbeute an Trianilidophosphat ist eine besonders günstige, wenn man Anilin und Phosphoroxychlorid im Verhältniss gleicher Moleküle und bei Gegenwart von 25-procentiger Natronlauge in Reaction bringt. Wie bereits oben erwähnt ist, verwendet man bei der Phosphorylirung des Anilins als Neutralisationsmittel mit grossem Vortheil eine 30–40-procentige Sodalösung. Bei einem derartigen Versuche wurden aus 6 g Anilin 2.6 g reines Trianilidophosphat gewonnen. — Der Farbstoff, welcher dem Präparat manchmal hartnäckig anhaftet und der häufig selbst bei längerer Digestion der alkoholischen Lösung mit Thierkohle nicht vollständig entfernt wird, kann durch Erhitzen der Substanz mit alkoholischer Kalilauge leicht beseitigt werden. Bei einer Untersuchung, welche bezweckte, das Verhalten des Trianilidophosphats gegen Alkali kennen zu lernen, wurde ein stark gefärbtes Präparat 8 Stdn. lang mit viel alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht; auf Zusatz von viel Wasser zu der alkalisch-alkoholischen Lösung wurde das Anilid fast quantitativ wieder ausgefällt und nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, rein weissen Prismen vom Schmp. 212–215° erhalten. Michaelis und von Soden (l. c.) haben den Schmelzpunkt zu 208° angegeben. Im Uebrigen zeigt das Trianilidophosphat die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf etwa 200° erfolgt unter theilweiser Verharzung und Dunkelfärbung vollständige Verseifung des Phosphorsäureanilids. Der Röhreninhalt ist alsdann in Wasser fast ohne Rückstand löslich, und in dieser Lösung lassen sich Anilin und Phosphorsäure nachweisen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 302.

²⁾ Ann. d. Chem. 229, 334.

Dianilido-orthophosphorsäure, $OP \begin{matrix} \leftarrow (NH.C_6H_5)_2 \\ \leftarrow OH \end{matrix}$.

Diese Säure ist zuerst von Michaelis und v. Soden¹⁾ dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Anilin auf überschüssiges Phosphoroxchlorid und Zersetzung des hierbei entstehenden Monochlorids, $OP(NH.C_6H_5)_2Cl$, mit Natronlauge, wobei die Dianilidophosphorsäure als Natriumsalz in Lösung geht.

Bei der Phosphorylirung des Anilins wird stets diese Säure neben dem neutralen Derivat gebildet, in grösserer Menge besonders dann, wenn man viel Phosphoroxchlorid (1 Mol.) unter guter Kühlung und bei Gegenwart von nur 10-procentiger Lauge auf das Anilin (1 Mol.) einwirken lässt; nach diesem Verfahren wurden bei einem Versuche aus 6 g Anilin 4.8 g reine Dianilidophosphorsäure erhalten. Die nach den obigen Angaben mit Natriumcarbonat oder Ammoniak erhaltene Lösung des Natrium- bzw. Ammonium-Salzes der Säure wird zunächst wiederholt mit Aether oder Chloroform gut ausgeschüttelt, damit noch vorhandenes freies Anilin und stets anhaftender Farbstoff möglichst entfernt wird, dann wird dieselbe mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt; hierbei fällt die Dianilidophosphorsäure als weisser, flockiger Niederschlag aus. Diese Säure ist nicht so leicht im krystallisirten Zustande zu erhalten, als das Trianilidophosphat; daher kommt es wohl auch, dass ihre Entdecker dieselbe als ein amorphes, weisses Pulver beschrieben haben. Man erhält aber eine krystallisirte Dianilidophosphorsäure, wenn man den abgesaugten und ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag in heissem Alkohol, ohne zu kochen, löst, die Lösung rasch abkühlt, dann ein wenig Wasser und concentrirte Salzsäure zufügt und eventuell längere Zeit in Eis stehen lässt. Hierbei krystallisirt die Dianilidophosphorsäure in silberglänzenden, meist vierseitigen Blättchen aus, welche unter schwacher Braunfärbung bei 214—216° schmelzen. Noch leichter erhält man eine krystallisirte Säure, wenn man als Lösungsmittel eine Mischung aus 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether nimmt, die gesättigte Lösung in Eis stellt und 20—30 Tropfen concentrirter Salzsäure zufügt. Alsbald scheiden sich dann reichlich die glänzenden Blättchen der Dianilidophosphorsäure aus. Ist die Säure einmal krystallisirt gewesen, so zeichnet sie sich durch ein gewisses Krystallisationsvermögen aus und wird dann selbst aus einer verdünnten ammoniakalischen Lösung durch überschüssige Salzsäure direct im krystallisirten Zustande ausgefällt.

$C_{12}H_{13}N_2O_2P$. Ber. C 58.06, H 5.24, N 11.29.

Gef. » 58.50, » 5.52, » 10.98.

Die Dianilidophosphorsäure wird von kaltem Wasser nicht verändert und ist darin nahezu unlöslich; beim Kochen mit Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 338.

geht sie alsbald in Lösung, und zwar unter vollständiger Spaltung in Anilin und Phosphorsäure. Zum Nachweis des Anilins wurde die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, dieser eingedunstet und das zurückgebliebene Oel mit Chlorkalklösung und durch die Isonitriprobe als Anilin erkannt. Kalte Salzsäure, selbst die concentrirte, ist ohne Einwirkung auf die Dianilidophosphorsäure; beim Erhitzen unter Druck wird aber die Säure vollständig zersetzt. Gegen Alkalien ist sie recht beständig; bei einem derartigen Versuche wurden 2 g der Säure mit einem bedeutenden Ueberschuss von 10-procentiger Natronlauge 6 Stdn. lang unter Rückfluss gekocht, ohne dass eine merkliche Spaltung der Säure eingetreten wäre; dieselbe wurde fast ohne Verlust wieder gewonnen. — Die noch feuchte Dianilidophosphorsäure ist in Alkohol und in Aceton leicht löslich; die bei 100° getrocknete Säure ist auffallender Weise in diesen Lösungsmitteln nur wenig löslich; sie ist ferner schwer löslich in Aether, in Petroläther und fast unlöslich in Chloroform.

Dianilido-orthophosphorsäurechlorid, $OP \begin{matrix} \leftarrow (NH.C_6H_5)_2 \\ \leftarrow Cl \end{matrix}$.

Dieses Chlorid erhält man leicht aus dem Natriumsalz der Dianilidophosphorsäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid, indem man das staubtrockne Salz (1 Mol.) mit der berechneten Menge trocknen Phosphorpentachlorids (1 Mol.) innig verreibt. Unter Entwicklung von wenig Chlorwasserstoff wird die Masse dickflüssig und beim Eingiessen in Wasser, das Eisstückchen enthält, erstarrt sie nach einigem Stehen vollständig. Zur Reindarstellung wird das ausgeschiedene Chlorid mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst und die völlig erkaltete Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Opalescenz versetzt. Hierbei erhält man das Dianilido-orthophosphorsäurechlorid in rein weissen, feinen Nadelchen, die bei 159° schmelzen.

$C_{12}H_{12}ON_2P$ Cl. Ber. Cl 13.3. Gef. Cl 12.6.

Die Chlorbestimmung wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, dass das Chlorid mit viel Wasser 2 Stdn. lang unter Rückfluss gekocht wird, wobei es in Lösung geht und vollständig in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure zerfällt; die mit Salpetersäure versetzte Lösung wird dann mit Silbernitrat ausgefällt. Von kaltem Wasser wird das Chlorid nicht verändert und ist auch darin nahezu unlöslich; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es sehr leicht löslich. Schüttelt man das Chlorid mit concentrirtem Ammoniak gut durch und lässt diese Mischung einige Stunden damit stehen, so geht es ohne Zweifel in das

Dianilido-orthophosphorsäureamid, $OP \begin{matrix} \leftarrow (NH.C_6H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$,

über, dass aber bis jetzt nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte.

Orthophosphorsäure-*p*-toluid, $OP(NH.C_6H_4.CH_3)_3$,

Fein zerriebenes *p*-Toluidin reagirt bei Gegenwart von Kali- oder Natron-Lauge sehr lebhaft mit Phosphoroxchlorid; auch hierbei ist ein erheblicher Ueberschuss an Phosphoroxchlorid nothwendig, ferner muss während der ganzen Operation gut gekühlt werden, da sich die Reaction unter bedeutender Wärmeentwicklung vollzieht. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass die beste Ausbeute an Phosphorylirungsproducten erzielt wird, wenn man auf 1 Mol. *p*-Toluidin 2 Mol. Phosphoroxchlorid einwirken lässt, und zwar erhält man bei Gegenwart von 25-procentiger Lauge hauptsächlich das neutrale Derivat, während eine verdünntere Natronlauge (10-proc.) grössere Mengen der Di-*p*-Toluidophosphorsäure entstehen lässt. Die beiden Producte der Reaction werden nach den beim Trianilidophosphat gemachten Angaben getrennt. Aus 10 g *p*-Toluidin (1 Mol.) und 30 g Phosphoroxchlorid (2 Mol.) bei Gegenwart von 25-procentiger Natronlauge wurden 6 g Phosphorsäure-*p*-toluid und nur 0.8 g Säure erhalten. — Besonders glatt und ohne starke Erwärmung verläuft die Phosphorylirung des *p*-Toluidins bei Anwendung einer 30–40-procentigen Sodalösung als Neutralisationsmittel. Nach diesem Verfahren wurden einmal aus 30 g *p*-Toluidin 16 g reines, neutrales Derivat und 6 g Säure gewonnen und zwar beide im ganz ungefärbten Zustande.

$C_{21}H_{24}ON_3P$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.4.

Das Orthophosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 192–194^o schmelzen und in Wasser ganz unlöslich, in Aether und Benzol schwer, in Aceton, heissem Alkohol, sowie in Chloroform leicht löslich sind. Die von uns dargestellte Substanz ist identisch mit dem von P. Rudert¹⁾, durch directe Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das *p*-Toluidin erhaltene Toluid.

Ortho-Phosphorsäuremonobrom-*p*-toluid,
 $OP(NH.C_6H_3Br.CH_3)_3$.

Die neutralen Ortho-Phosphorsäurederivate der aromatischen Aminbasen lassen sich leicht bromiren. — Um das Monobromderivat des Ortho-Phosphorsäure-*p*-toluids darzustellen, vertheilt man das fein zerriebene Toluid (1 Mol.) unter wenig Wasser und fügt

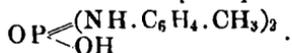
¹⁾ Diese Berichte 26, 569.

unter Umschütteln und gelindem Erwärmen in kleinen Portionen das Brom (6 At.) hinzu, das fast völlig gebunden wird. Das Reactionproduct, das sich hierbei als bräunlich gefärbte, krümlige Masse ausscheidet, wird mit Wasser gründlich ausgewaschen, dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht, um nicht bromirtes Toluïd in Lösung zu bringen, und der hierbei ungelöst bleibende Antheil aus viel Alkohol umkrystallisirt. Eine Brombestimmung der erhaltenen Krystalle zeigte, dass ein Monobromderivat des Phosphorsäure-*p*-toluïds vorgelegen hat.

$C_{21}H_{21}O N_3 P Br_3$. Ber. Br 40.1. Gef. Br 39.4.

Das Brom-ortho-phosphorsäure-*p*-toluïd krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, weissen Nadeln, die bei 222° schmelzen; es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, in Aether und in Chloroform schwer löslich, wird aber von heissem Eisessig ziemlich leicht gelöst.

Di-*p*-toluïdo-orthophosphorsäure,



Diese Säure wird bei der Phosphorylirung des *p*-Toluïdins stets neben dem neutralen Derivat gebildet und zwar in grösserer Menge, wenn man viel Phosphoroxychlorid und nur 10-proc. Lauge verwendet. Z. B. wurden bei einem derartigen Versuch aus 10 g *p*-Toluïdin 3.6 g reine Di-*p*-toluïdophosphorsäure erhalten. Aus der Alkalisalzlösung wird die Säure durch Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt; wird derselbe gut ausgewaschen, in heissem Alkohol, ohne zu kochen, gelöst und die erkaltete Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, so scheiden sich beim Stehen in Eiswasser alsbald glänzende Blättchen vom Schmp. 195° aus, die nach der Analyse aus reiner Di-*p*-toluïdophosphorsäure bestehen. An dieser Säure kann man sehr schön sehen, dass bei der Herstellung der krystallisirten Säuren der allgemeinen Formel $OP(NH.R)_2OH$ ein Zusatz von Salzsäure unbedingt nothwendig ist, wie folgender Versuch zeigt. Stellt man sich eine alkoholische Lösung der Säure her, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile und fügt zu dem einen Theil einige Tropfen concentrirte Salzsäure und zu dem anderen die gleiche Menge Wasser, so erhält man nur im ersteren Fall reichlich Krystallblättchen, besonders beim Stehen in Eis. — Die so gewonnenen Blättchen lösten sich in Ammoniak, in Natronlauge und in Alkalicarbonatlösung völlig klar auf und sind somit frei von neutralem Derivat gewesen. Eine Stickstoffbestimmung der Krystalle lieferte zudem einen für die Säure gut stimmenden Werth.

$C_{14}H_{17}O_2N_2P$. Ber. N 10.14. Gef. N 9.94.

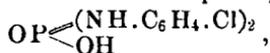
Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, dass die von uns erhaltenen Blättchen vom Schmp. 195° aus der reinen Di-*p* toluidophosphorsäure bestehen. P. Rudert (l. c.) hat diese Säure als ein weisses, amorphes Pulver beschrieben, das bei 124° schmilzt. Die Differenz in den Schmelzpunkten ist wohl darauf zurückzuführen, dass Rudert eine noch wasserhaltige, amorphe, noch nicht ganz reine Säure in Händen gehabt hat, welche erheblich niedriger schmelzen dürfte, als die krystallisirte Säure.

Orthophosphorsäure-*p*-Chloranilid, $OP(NH.C_6H_4.Cl)_3$.

p-Chloranilin lässt sich nach dem angegebenen Verfahren leicht phosphoryliren. Will man farblose Producte erhalten, so muss für die Reaction ein frisch destillirtes Chloranilin verwendet werden, denn gerade dem Tri-*p*-Chloranilidophosphat und der entsprechenden Säure haftet leicht hartnäckig etwas Farbstoff an, den man selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Blutkohle nur schwer entfernen kann. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man die Phosphorylirung unter guter Eiskühlung ausführt. — Das Orthophosphorsäure-*p*-Chloranilid krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen Nadelchen, die bei 248—250° unter schwacher Braunfärbung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel und chemische Agentien genau so verhalten, wie das Trianilidophosphat.

$C_{18}H_{15}OCl_3N_3P$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.92.

Di-*p*-Chloranilido-orthophosphorsäure,



wird aus der Natriumsalzlösung durch concentrirte Salzsäure als ein amorpher Niederschlag gefällt, der meist röthlich gefärbt ist. Im krystallisirten Zustande erhält man die Säure, wenn man den Niederschlag in heissem Alkohol oder Aceton löst, die Lösung erkalten lässt, dann Wasser bis zur Opalescenz und einige Tropfen Salzsäure zufügt; beim Stehenlassen in Eis krystallisirt die Di-*p*-Chloranilidophosphorsäure alsbald in hübschen, glänzenden Blättchen aus, die, anfangs farblos, sich an der Luft alsbald röthlich färben.

$C_{12}H_{11}O_2Cl_2N_2P$. Ber. N 8.83, Cl 22.35.

Gef. » 8.90, » 21.79.

Die Di-*p*-Chloranilidophosphorsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aceton sehr leicht löslich, in Chloroform, sowie in Benzol fast unlöslich; von Aether wird sie reichlich gelöst; sie schmilzt unscharf bei 218° unter Braunfärbung. Wie die anderen disubstituirten Phosphorsäuren von der Zusammensetzung $OP(NH.R)_2OH$ wird auch die Di-*p*-chloranilidophosphorsäure beim

Kochen mit Wasser vollständig gespalten und zwar in *p*-Chloranilin und Phosphorsäure. Gegen Alkalien ist die Säure indessen sehr beständig.

Orthophosphorsäure-*p*-Phenetidid, $OP(NH.C_6H_4.OOC_2H_5)_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung durch Phosphorylirung muss ein frisch destillirtes *p*-Phenetidin verwendet werden, welches bei 242—244° fast unzersetzt und farblos übergeht. Die Phosphorylirung dieser Base verläuft dann glatt, ohne Bildung von gefärbten Nebenproducten, und die Ausbeute an Phosphorsäurederivaten ist auch eine recht befriedigende, wenn man während der ganzen Operation gut kühlt und Phosphoroxychlorid im Ueberschuss anwendet. Auch bei dem *p*-Phenetidin hat sich ergeben, dass bei Verwendung von 25-procentiger Lauge vorzugsweise neutrales Derivat entsteht, während bei Gegenwart von schwächerer Natronlauge (10-procentig) hauptsächlich Diphenetidinophosphorsäure gebildet wird. 10 g Phenetidin (1 Mol.) lieferten mit 10 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und 25-procentiger Kalilauge 6 g reines *o*-Phosphorsäure-*p*-phenetidid und 0.8 g Di-*p*-phenetidino-phosphorsäure; bei Verwendung von nur 10-procentiger Lauge wurden aus derselben Menge Phenetidin und Phosphoroxychlorid 2 g neutrales und 2.6 g saures Orthophosphorsäure-phenetidinderivat erhalten.

Ein Versuch, das Orthophosphorsäure-*p*-phenetidid nach dem von Michaelis und seinen Mitarbeitern bei anderen aromatischen Aminen vielfach benutzten Verfahren, nämlich direct aus *p*-Phenetidin und Phosphoroxychlorid darzustellen, lieferte ein ungünstiges Ergebniss. Lässt man Phosphoroxychlorid (1 Mol.) zu der Base (6 Mol.) langsam zutropfen, so tritt wohl lebhafte Reaction ein unter Entwicklung von Chlorwasserstoff; es bildet sich aber eine stark dunkel gefärbte Masse, aus der sich ein einheitlich zusammengesetztes Product kaum isoliren lässt.

Das durch Phosphorylirung erhaltene neutrale Derivat muss man öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, um ein ganz farbloses Präparat zu erhalten.

$C_{24}H_{30}O_4N_3P$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.14.

Das Orthophosphorsäure-*p*-phenetidid bildet weisse, glänzende Prismen, die bei 168° schmelzen; es ist in Wasser, auch siedendem, unlöslich, in kaltem Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich, während es von heissem Alkohol sowie von Chloroform leicht gelöst wird. Gegen alkoholische Kalilauge ist es beständig, wird aber durch starke Salzsäure beim Erhitzen allmählich gespalten, sodass dann die Indophenolreaction sehr schön eintritt.

Nitro-orthophosphorsäure-*p*-phenetidid,
 $\text{OP}[\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_3$.

Orthophosphorsäure-*p*-phenetidid lässt sich wie das Phenacetin leicht nitriren; man erhitzt das fein zerriebene *p*-Phenetidid mit überschüssiger 15—20-procentiger Salpetersäure unter Umschütteln fast zum Sieden; hierbei färbt sich die Substanz intensiv gelb und geht zum Theil mit gelb- bis braun-rother Farbe in Lösung, man lässt dann erkalten und krystallisirt den gut ausgewaschenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol oder besser Eisessig um. — Oder man löst das Phenetidid in Eisessig und giebt unter guter Eiskühlung allmählich ein gleiches Volum concentrirter Salpetersäure hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich hierbei die Nitrirung, indem sich die Flüssigkeit blutroth bis braunroth färbt. Durch Eingiessen in Wasser wird dann das Nitroderivat als gelber Niederschlag gefällt, der nach gründlichem Auswaschen wiederholt aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden muss.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{P}$. Ber. N 14.24. Gef. N 14.38.

Das Nitro-orthophosphorsäure-*p*-phenetidid schmilzt uncharf bei 126° unter Zersetzung, ist in Wasser sehr wenig löslich, in Aether fast unlöslich, wird aber von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst.

Di-*p*-phenetidinosphosphorsäure, $\text{OP} \begin{matrix} \leftarrow (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Diese Säure wird dem Phosphorylirungsproduct des *p*-Phenetidins mit Ammoniak oder verdünnter Sodalösung entzogen, wobei das neutrale Phenetidid ungelöst bleibt; die erhaltene Salzlösung muss zunächst mit Aether ausgeschüttelt werden, um stets vorhandenen Farbstoff in diesen überzuführen. Beim Ansäuern der wässrigen Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure wird dann die Di-*p*-phenetidinosphosphorsäure als rein weisser Niederschlag gefällt, der nach dem obigen für die Di-*p*-toluidinosphosphorsäure angegebenen Verfahren im krystallisirten Zustande erhalten wird.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$. Ber. N 7.71. Gef. N 7.46.

Die Di-*p*-phenetidinosphosphorsäure schmilzt bei 202° , ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und in Aether schwer löslich, wird aber von siedendem Alkohol reichlich gelöst. Sie ist eine ziemlich starke Säure und löst sich als solche in Ammoniak, wie auch in stark verdünnten Lösungen der Alkalicarbonate leicht und vollständig auf; aus diesen Lösungen fällen Mineralsäuren die Säure wieder unverändert aus.

Das Natriumsalz der Di-*p*-phenetidinosphosphorsäure wird am Besten in der Weise hergestellt, dass man die Säure in Sodalösung im geringen Ueberschuss löst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht und die durch Ein-

dampfen concentrirte alkoholische Lösung mit viel Aether versetzt; hierdurch wird das Natriumsalz in Form glänzender, feiner Nadelchen ausgeschieden; auch aus der gesättigten Lösung in Aceton erhält man das Natriumsalz in glänzenden Prismen, wenn dieselbe mit viel Aether versetzt wird. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich.

A n h a n g.

Die »Phosphorylirung« des Phenylmercaptans.

Von W. Autenrieth und O. Hildebrand.

Wie eingangs dieser Abhandlung erwähnt worden ist, lassen sich Phenole in alkalischer Lösung mit Hilfe von Phosphoroxychlorid leicht in Phosphorsäurederivate überführen. Es liegt der Gedanke [nahe, diese Reaction auf Mercaptane der aromatischen Reihe zu übertragen. Ein in dieser Richtung von uns mit dem Phenylmercaptan ausgeführter Versuch hat in der That ergeben, dass sich dieses Mercaptan gerade so leicht phosphoryliren lässt, wie die Phenole. Um das

Trithiophenylphosphat, $OP(SC_6H_5)_3$,

darzustellen, löst man reines Phenylmercaptan in überschüssiger verdünnter Natronlauge auf und fügt unter kräftigem Umschütteln und gutem Kühlen etwas mehr als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen hinzu. Das Gemisch wird dann ausgeäthert und der Aetherrückstand zur Entfernung von stets vorhandenem Phenyldisulfid wiederholt aus grösseren Mengen Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man schliesslich das Trithiophenylphosphat in grossen, klaren Prismen, während das Phenyl-disulfid in Lösung bleibt.

$C_{18}H_{15}OS_3P$. Ber. C 57.75, H 4.00, S 25.64.

Gef. » 57.80, » 4.32, » 24.98.

Das Trithiophenylphosphat schmilzt bei 114° , ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und in Chloroform ziemlich leicht löslich. — Schwarze¹⁾ will durch mehrstündiges Kochen von Phenylmercaptan mit Phosphoroxychlorid unter Rückfluss ein Trithiophenylphosphat bereits erhalten haben und giebt für sein Product den Schmelzpunkt zu 72° , während doch die reine Verbindung, wie wir gefunden haben, erst bei 114° schmilzt und zwar ohne vorhergehendes Zusammensintern. Ohne Zweifel hat Schwarze eine sehr unreine, mit viel Phenyl-disulfid (Schmp. 63°) vermengte, phosphorhaltige Substanz in Händen gehabt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 10, 226.