

### 31. W. Autenrieth und Alfred Geyer: Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Phenolen und Fünffach-Chlorphosphor.

[Mitteil. aus d. Med. Abt. d. Chem. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1907).

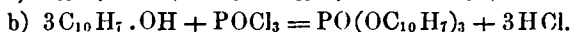
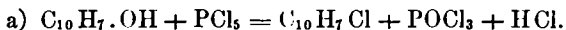
Schon längst weiß man, daß der Verlauf der Reaktion zwischen Phenolen und Fünffach-Chlorphosphor kein so einfacher ist, als daß er immer durch die Gleichung:



ausgedrückt werden könnte.

Scrugham<sup>1)</sup> hat schon 1854 aus Phenol und Fünffach-Chlorphosphor der Hauptsache nach Triphenylphosphat,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , erhalten, und Riche<sup>2)</sup>, welcher die vom Scrugham ausgeführten Versuche wiederholte, hat dessen Angaben bestätigen können; auch er konnte hierbei »sehr große Mengen von phosphorsaurem Phenyl« isolieren. Zu dem gleichen Resultate führten die Versuche von Glutz<sup>3)</sup>.

Ferner hat Anna Wolkow<sup>4)</sup> aus *p*-Kresol und Phosphorpentachlorid eine braune, ölige Masse erhalten, welche beim Behandeln mit Kalilauge fest wurde und beim Umkrystallisieren aus Äther reines Tri-*p*-kresylphosphat lieferte, und Schaeffer<sup>5)</sup> hat aus den beiden Naphtholen in analoger Weise deren neutrale Phosphorsäureester dargestellt. Schaeffer hat die beim Erhitzen äquivalenter Mengen Naphthol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade resultierende Masse erst mit Wasser, dann mit Kalilauge behandelt; obgleich hierbei keine Spur Chlornaphthalin isoliert werden konnte, gibt Schaeffer für die Bildung der Phosphorsäurenaphtholester eine, freilich sehr naheliegende Erklärung, welche durch die folgenden Gleichungen illustriert wird:



Später gelang W. Rimarenko<sup>6)</sup> die Darstellung des  $\beta$ -Chlornaphthalins, als er ein Gemenge von  $\beta$ -Naphthol und Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur erhitzte und hierauf das Reaktionsgemisch der Destillation unterwarf.

<sup>1)</sup> Jahresber. f. Chem. **1854**, 604.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **121**, 357 [1862].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **143**, 181 und Jahresber. f. Chem. **1867**, 627.

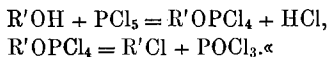
<sup>4)</sup> Jahresber. f. Chem. **1870**, 742.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **2**, 90 [1869] und Ann. d. Chem. **152**, 290 [1869].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **9**, 663 [1876].

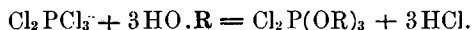
R. Anschütz<sup>1)</sup> kommt bei seinen umfassenden Studien über die Einwirkung von Phosphortrichlorid und -pentachlorid auf Salicylsäure, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure auf die theoretisch möglichen Zwischenprodukte, welche bei der Reaktion zwischen Phenolen und Phosphorpentachlorid auftreten können, wiederholt zu sprechen. Besonders das aus dem Phenylphosphorigsäuredichlorid,  $C_6H_5 \cdot OPCl_2$ , mit Chlor oder Phosphorpentachlorid, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr, erhältliche Phenyl-phosphorigsäuretetrachlorid (Phenoxyphosphintetrachlorid),  $C_6H_5 \cdot OPCl_4$ , sehen Anschütz und Emery<sup>2)</sup> als ein solches Zwischenprodukt an; sie schreiben darüber wie folgt:

»Wenn es uns auch nicht gelungen ist, die Verbindung  $C_6H_5 \cdot OPCl_4$  als erstes Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Phenol festzuhalten, und wir sie nur auf einem Umweg im Zustand der Reinheit darzustellen vermochten, so hegen wir doch keinen Zweifel daran, daß sie sich zunächst bei der genannten Reaktion bildet. — Die Existenz der Verbindung  $C_6H_5 \cdot OPCl_4$  eröffnet einen neuen Einblick in die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf alle Hydroxylverbindungen, indem man sich nun dieselbe so vorstellen kann, daß man als erstes Produkt der Reaktion die Entstehung einer Substanz von der allgemeinen Formel  $R' \cdot O \cdot PCl_4$  annimmt. Sitzt der Sauerstoff nicht zu fest an dem Radikal  $R'$ , so findet sofort, als zweite Reaktion, der Ersatz des Sauerstoffatoms durch Chlor und die Bildung von  $POCl_3$  statt, entsprechend den Gleichungen:



Zahlreiche Versuche, welche zur Aufklärung des Verlaufs der Reaktion zwischen einwertigen Phenolen und Fünffach-Chlorphosphor in der letzten Zeit von uns ausgeführt wurden, haben zu den folgenden Resultaten geführt.

Bringt man Phenol, eines der Kresole oder  $\beta$ -Naphthol mit Phosphorpentachlorid, welches vorher mehrere Stunden bei 140—160° ausgetrocknet wird und das somit praktisch frei von Phosphoroxychlorid ist, im Verhältnis von 3 Mol. des ersteren mit 1 Mol. des letzteren, in Reaktion, so entsteht, meist unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoff, als erstes faßbares Produkt ein Phosphorigsäureesterdichlorid (Phosphitdichlorid) der allgemeinen Formel  $Cl_2P(OR)_2$ , wobei R einen Phenol-, Kresol- oder Naphtholrest bedeuten soll. Die Reaktion verläuft dabei im Sinne der folgenden Umsetzungsgleichung:



Die mit Hilfe von Fünffach-Chlorphosphor aus den Phenolen entstehenden Phosphitdichloride sind identisch mit den durch Anlagerung

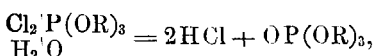
1) Ann. d. Chem. **228**, 308 [1885]; **239**, 312, 333 [1887]; **253**, 105 [1889].

2) Ann. d. Chem. **253**, 120 [1889].

von trockenem Chlor an die Phosphorigsäureester,  $P(OR)_3$ , erhältlichen Chloradditionsprodukten; beispielsweise ist das von uns aus Carbonsäure (3 Mol.) und Phosphorpentachlorid (1 Mol.) erhaltene Derivat identisch mit dem von Anschütz und Emery (l. c.) aus Triphenylphosphit und Chlor dargestellten Triphenylphosphitdichlorid,  $Cl_2P(OC_6H_5)_3$ .

Die Phosphitdichloride werden als klare, gelb bis bräunlich gefärbte Flüssigkeiten erhalten, die bei niederen Temperaturen dicklich werden, aber nur schwer zum Krystallisieren gebracht werden können. Bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit sind sie relativ beständig und können selbst auf  $150^\circ$  und höher erhitzt werden, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden; bei stärkerem Erhitzen, von  $180$ — $200^\circ$  an, spalten sie unter Entwicklung von Chlorwasserstoff chlorierte Benzolkohlenwasserstoffe ab; diese Zersetzungen treten meist nicht plötzlich ein, sondern verlaufen langsam und nehmen mit Steigerung der Temperatur an Intensität zu. Nach der Menge Halogenbenzol, welche bei der Zersetzung der Phosphitdichloride durch Erhitzen erhalten wird, ist der Vorgang der Zerlegung ein recht komplizierter, der sich nicht durch eine einfache Gleichung zum Ausdruck bringen läßt. Die Zersetzungstemperatur der Phosphitdichloride liegt erheblich höher ( $40$ — $50^\circ$ ), als der Siedepunkt der aus ihnen abspaltbaren Halogenderivate. Während beispielsweise Chlorbenzol bei  $132^\circ$  siedet, wird das Triphenylphosphitdichlorid,  $Cl_2P(OC_6H_5)_3$ , erst gegen  $200^\circ$  so zersetzt, daß Chlorbenzol reichlich überdestilliert.

Durch Wasser werden die Phosphitdichloride leicht in die Phosphorsäureester der betreffenden Phenole und Chlorwasserstoff hydrolytisch gespalten:



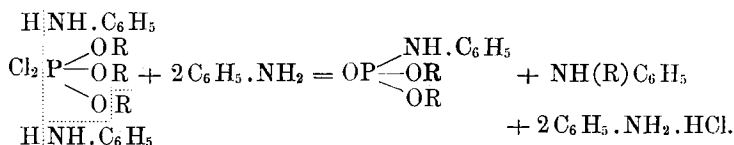
wie dies Anschütz und Emery für das Triphenylphosphitdichlorid bereits nachgewiesen haben.

Infolge des angegebenen Verhaltens erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ein Phenol entweder überhaupt kein Halogenbenzol oder höchstens Spuren davon, wenn man das Reaktionsgemisch nicht bis auf die Zersetzungstemperatur des zunächst gebildeten Phosphitdichlorids erhitzt, sondern direkt mit Wasser oder Alkalilauge versetzt. So ist auch die Angabe von Schaeffer, daß beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Eingießen des Reaktionsgemisches in verdünnte Kalilauge ausschließlich Tri- $\beta$ -naphthylphosphat,  $OP(OC_{10}H_7)_2$ , erhalten wird, verständlich, während andererseits Rimarenko bei stärkerem Erhitzen des gleichen Gemisches, nämlich bei der Destillation über freiem Feuer,  $\beta$ -Chlornaphthalin isolieren konnte.

Bei Wiederholung des Versuches mit  $\beta$ -Naphthol (3 Mol.) und vorher gut ausgetrocknetem Phosphorpentachlorid (1 Mol.) konnten wir das Tri- $\beta$ -naphthylphosphitdichlorid,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$ , darstellen, welches mit Wasser Tri-naphthylphosphat lieferte, und bei der Destillation aus einem Graphitbade von  $310\text{--}320^\circ$  an (Thermometer in der Flüssigkeit) zersetzt wurde, indem hierbei  $\beta$ -Monochlornaphthalin überdestillierte.

Besonders eine mit Anilin ausgeführte Reaktion hat uns über die Zusammensetzung der aus einwertigen Phenolen (3 Mol.) mit Fünffach-Chlorphospor (1 Mol.) erhältlichen Verbindungen Aufschluß gebracht. Läßt man z. B. auf in Benzol gelöstes Anilin (4 Mol.) das aus Phenol und Phosphorpentachlorid dargestellte Dichlorid einwirken, so scheidet sich unter beträchtlicher Erwärmung fast augenblicklich die berechnete Menge salzsaures Anilin (2 Mol.) aus, während das schön krystallisierende Monoanilino-di-phenylphosphat der Formel  $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$  und Diphenylamin gelöst bleiben. — Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn die aus den Phosphorigsäurephenolestern durch Anlagerung von trockenem Chlor entstehenden Chloradditionsprodukte mit Anilin unter den gleichen Bedingungen zusammengebracht werden. Hierdurch ist die Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Phosphitdichloride erwiesen.

Die in Frage kommende Reaktion mit Anilin findet in der folgenden Umsetzungsgleichung ihren Ausdruck:



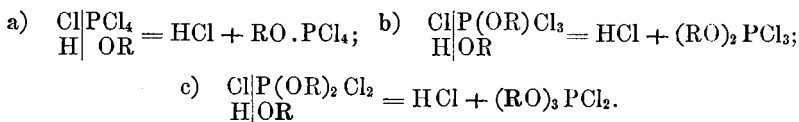
Während es meist leicht gelingt, aus dem Reaktionsgemisch die disubstituierten Phosphorsäureanilide zu isolieren, bereitet die Reindarstellung der substituierten Aniline der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}(\text{R})$  große Schwierigkeiten. In einem Fall ist uns die Darstellung des Diphenylamins — aus Triphenylphosphitdichlorid + Anilin — dadurch geglückt, daß wir die Mutterlauge von dem auskrystallisierten Anilinodiphenylphosphat im Vakuum destillierten und das erstarrte Destillat wiederholt umkrystallisierten. Der sichere Nachweis des Diphenylamins erschien uns um so wichtiger zu sein, als durch ihn die oben gegebene Erklärungsweise für die Reaktion zwischen den Phosphitdichloriden und Anilin eine wesentliche Stütze bildet und zu einer nahezu einwandfreien wird.

Wenn es auch von vornherein wenig wahrscheinlich war, daß die Phosphorsäurephenylester,  $OP(OR)_3$ , mit Anilin, in Benzollösung und ohne Zufuhr von Wärme, disubstituierte Phosphorsäureanilide,  $OP(NH.C_6H_5)(OR)_2$ , geben, so haben wir doch zur Entscheidung dieser Frage mehrere Gramm Triphenylphosphat sowohl in Benzollösung mit überschüssigem Anilin kalt stehen lassen, als auch mit letzterem direkt 2 Tage lang unter Rückfluß gekocht. Keine Spur Anilinderivat war hierbei entstanden; das angewandte Triphenylphosphat wurde quantitativ zurückgewonnen.

Die Bildung des Monoanilindiphenylphosphats,  $OP(NH.C_6H_5)(OC_6H_5)_2$ , kann somit nicht etwa darauf zurückgeführt werden, daß das Reaktionsgemisch aus Phenol und Fünffach-Chlorphosphor oder das Chloradditionsprodukt des Triphenylphosphits bereits Triphenylphosphat — etwa durch Zutritt von Luftfeuchtigkeit — enthalten habe, und daß das letztere unter Bildung des Anilinderivats mit Anilin in Reaktion getreten sei.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenole und Naphthole und darauf folgender Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser oder Alkalilaugen so leicht Phosphorsäureester erhalten werden, führt unwillkürlich zu der Annahme, daß die Phosphitdichloride auch dann als Zwischenprodukte der Reaktion entstehen, wenn das Phenol oder Naphthol nicht im Verhältnis von 3 Mol. zu 1 Mol. mit dem Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht wird.

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß die Ergebnisse unserer Versuche sich nicht im Widerspruche befinden mit der oben zitierten Ansicht von Anschütz und Emery über die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf Phenole. In der ersten Phase der Reaktion wird wohl nach a) das Phenylphosphorigsäure-tetrachlorid gebildet werden, welches aber nach b) und c) mit weiteren Mengen des Phenols alsbald in Reaktion treten dürfte:



Während aber die nach a) und b) entstehenden Tetra- und Trichloride bis jetzt nicht gefaßt werden konnten, wenigstens nicht bei der Reaktion zwischen Phenolen und Phosphorpentachlorid, sind die Phosphitdichloride (nach c) verhältnismäßig leicht zu isolieren und näher zu charakterisieren.

## Beschreibung der Versuche.

*Phenol und Phosphorpentachlorid.*

Triphenyl-phosphitdichlorid,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ .

In einen mit einem größeren Chlorcalciumrohr versehenen trocknen Kolben bringt man 28.2 g frisch destilliertes Phenol (3 Mol.), fügt in kleineren Mengen, auf 3 oder 4 Mal, 21 g gut ausgetrocknetes Phosphorpentachlorid (1 Mol.) zu, schließt den Kolben nach jedem Zusatz des Pentachlorids sofort wieder und schüttelt tüchtig durch. Unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffgas wird das Pentachlorid zum großen Teil gelöst; die Lösung erfolgt vollständig, wenn das Gemisch unter Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt wird; um die Reaktion zu Ende zu führen und den gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen, wird der Kolben im Ölbad ganz allmählich bis auf  $140^\circ$  erhitzt und so lange trockenes Kohlendioxyd durchgeleitet, bis aus dem Chlorcalciumrohr kaum mehr Chlorwasserstoff entweicht. Zweckmäßig wägt man den Kolben vor dem Versuch, so daß der bei der Reaktion entstehende Gewichtsverlust = frei gewordener Chlorwasserstoff bestimmt werden kann. Wenn man in dieser Weise arbeitet, ist nach etwa 2 Stunden Gewichtskonstanz erreicht. Der so bestimmte Gewichtsverlust stimmt meist gut für 3 Mol. Chlorwasserstoffgas, welche bei der Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 3 Mol. Phenol frei werden. Selten unterschied sich der Gewichtsverlust um mehr als 0.6 % vom berechneten Wert. Statt der berechneten 10.7 g Gewichtsverlust wurden bei drei Versuchen 10.9, 10.2 und 9.9 g Verlust bestimmt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt besteht im wesentlichen aus Triphenyl-phosphorsäuredichlorid und stellt ein klares, in der Wärme leicht bewegliches, gelb oder gelbbraunlich gefärbtes Öl dar, das in einer Kältemischung dick und zähflüssig wird, aber meist nicht erstarrt.

0.7954 g Sbst.: 0.5830 g AgCl. — 1.9708 g Sbst.: 1.4112 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{P}$ . Ber. Cl 18.62. Gef. Cl 18.13, 17.72.

Besser stimmende Analysenwerte können kaum erhalten werden, weil das Phosphitdichlorid unter Verlust von Chlorwasserstoff schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird.

## Versuch mit Anilin.

Man vermischt in einem trocknen, mit Chlorcalciumrohr versehenen, geräumigen Kolben etwas mehr als die berechnete Menge Anilin (4 Mol.) mit etwa der vierfachen Menge Benzol und fügt das ebenfalls mit Benzol vermischte, nach den obigen Angaben dargestellte Reaktions-

produkt aus Phenol und Phosphorpentachlorid, also das Triphenylphosphorigsäuredichlorid (1 Mol.), allmählich und unter tüchtigem Umschütteln zu. Unter beträchtlicher Erwärmung scheidet sich alsbald reichlich salzsaures Anilin aus. Ist alles »Dichlorid« eingetragen, so läßt man das Gemisch unter häufigem Umschütteln noch kurze Zeit stehen, saugt dann das ausgeschiedene salzsaure Anilin ab, spült es mit Benzol aus und destilliert aus dem Filtrat das Lösungsmittel ab. Die Menge an erhaltenem salzsaurem Anilin zeigte uns wiederholt, daß Reaktion im Sinne der oben aufgestellten Gleichung eingetreten war, und daß somit ursprünglich Triphenylphosphorigsäuredichlorid vorgelegen hat; so wurden bei einem Versuche 9.7 g reines, salzsaures Anilin erhalten, während nach der Theorie 10.2 g hätten entstehen sollen. — Der nach dem Abdestillieren des Benzols bleibende Rückstand, meist ein bräunlich gefärbtes Öl, wird zur Entfernung des überschüssigen Anilins erst mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, dann mit Äther ausgezogen; schließlich wird die ätherische Lösung mit Natronlauge gut durchgeschüttelt, um etwa vorhandenes Phenol zu entfernen. Die so gereinigte Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers einen meist dunkel gefärbten, dicklichen Rückstand, welcher beim Stehen in einer Kältemischung oder beim Durchrühren mit wenig kaltem Alkohol alsbald fest und krystallinisch wird, und der dann bei wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 129° liefert. Diese bestehen nach dem Ergebnisse der Analyse aus Monoanilino-diphenylphosphat,  $\text{OP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ .

0.1686 g Sbst.: 0.4136 g  $\text{CO}_2$ , 0.076 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1546 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 742 mm). — 0.2198 g Sbst.: 0.077 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ . — 0.2692 g Sbst.: 0.0944 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NP}$ . Ber. C 66.46, H 4.92, N 4.32, P 9.54.

Gef. » 66.90, » 4.94, » 4.99, » 9.75, 9.76.

Anilinodiphenylphosphat ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol und in Äther; bringt man zu seiner Acetonlösung einige Tropfen Wasser, so krystallisiert es fast augenblicklich in schön ausgebildeten, glänzenden Blättchen aus.

Wie im allgemeinen Teil bereits angeführt ist, haben wir weiterhin nach einer von Noack<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift erst Triphenylphosphit,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , und aus diesem nach Angaben von Anschütz und Emery<sup>2)</sup>, in absolut-ätherischer Lösung und bei guter Kühlung, dessen Chloradditionsprodukt dargestellt. Bei verschiedenen Versuchen erstarrte das erst ölig ausgeschiedene Dichlorid beim Stehenlassen in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **218**, 96 [1883].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **253**, 112 [1889].

einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis, und zwar schön kristallisiert. — Für die Reaktion mit Anilin wurden durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd erst überschüssiges Chlor und Chlorwasserstoff beseitigt, dann der Äther und gebildete chlorierte Äther im trocken Kohlendioxydstrom abdestilliert, wobei das Triphenylphosphorsäuredichlorid als ein klares, gelblich gefärbtes Öl zurückblieb, das beim Eingießen in Eiswasser fast augenblicklich zu Triphenylphosphat erstarrte. — Die Reaktion mit Anilin, welche in der oben geschilderten Weise ausgeführt wurde, verlief genau so, wie bei dem zuerst ausgeführten Versuche; es wurde auch hierbei Monoanilino-diphenylphosphat vom Schmp. 128—129° erhalten; auch das Gemisch der beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Anilinderivate zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, daß das von Anschütz-Emery dargestellte Chloradditionsprodukt des Triphenylphosphits mit dem von uns aus Phenol (3 Mol.) und Phosphorpentachlorid (1 Mol.) erhaltenen Dichlorid identisch ist.

Analyse des Anilinderivats, dargestellt mit Hilfe des Anschütz-Emeryschen Dichlorids:

0.2020 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 734 mm). — 0.1480 g Sbst.: 0.0536 g  $P_2O_7Mg_2$ .

$C_{18}H_{36}O_3NP$ . Ber. N 4.32, P 9.54.

Gef. » 4.53, » 10.05.

Das von uns in der angegebenen Weise erhaltene Monoanilino-diphenylphosphat vom Schmp. 128—129° ist zweifelsohne identisch mit dem von O. Wallach und Th. Heyner<sup>1)</sup> durch Einwirkung eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen von Phenol und Anilin auf Phosphoroxychlorid dargestellten Phosphanilsäure-diphenyläther und mit dem von A. Michaelis und G. Schulze<sup>2)</sup> aus dem *N*-Oxychlorphosphin des Anilins,  $C_6H_5.NH.POCl_2$  (1 Mol.), mit Hilfe von Phenol (2 Mol.) erhaltenen Anilin-*N*-phosphinsäurephenyl-ester, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 129° liegt.

#### Zersetzung des Triphenyl-phosphitdichlorids durch Erhitzen.

Wie im allgemeinen Teil bereits auseinander gesetzt wurde, erlält man aus Phenol (3 Mol.) und Phosphorpentachlorid (1 Mol.) entweder kein Chlorbenzol oder höchstens nur Spuren desselben, wenn das Gemisch der beiden Stoffe nicht höher als auf 140—150° erhitzt wird. Selbst bei Anwendung von 40 g Phenol konnten unter diesen Bedin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **8**, 1235 [1875].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 2937 [1893]; **27**, 2572 [1894].



gungen nur einige Tropfen Chlorbenzol gewonnen werden, als das Reaktionsprodukt erst in Wasser gegossen, dann ausgeäthert und die getrocknete Ätherlösung fraktioniert wurde. Wird aber das obige Gemisch auf höhere Temperatur erhitzt, so wird infolge der Zersetzung des primär gebildeten Phosphitdichlorids Chlorbenzol abgespalten. Will man die Zersetzungstemperatur des ersteren bestimmen, so erhitzt man das nach den gemachten Angaben dargestellte Triphenylphosphitdichlorid in einem Fraktionierkölbchen, das mit einem zweiten in Verbindung steht, in einem Ölbad oder Graphitbad langsam: Bis gegen 165° bleibt das Dichlorid ruhig; bei dieser Temperatur beginnen aus der Flüssigkeit vereinzelt Gasblasen aufzusteigen, die wohl größtenteils noch aus gelöst gewesenen Chlorwasserstoff bestehen; erst von 180° an, besonders aber zwischen 200—210°, kommt die Flüssigkeit ins lebhafte Sieden, so daß diese Temperatur als die Zersetzungstemperatur des Triphenylphosphitdichlorids angesehen werden kann; hierbei beginnt auch eine regelmäßige Destillation von Chlorbenzol. Die Ausbeute an demselben ist eine verhältnismäßig geringe; aus einem Gemisch von je 28.2 g Phenol und je 21 g Phosphorpentachlorid wurden bei drei Versuchen nur 5—7 g reines Chlorbenzol erhalten.

Das Chloradditionsprodukt des Triphenylphosphits, dargestellt nach Anschütz-Emery, verhält sich beim Erhitzen unter sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit genau so wie eben angegeben wurde; bei 180° Beginn der Zersetzung, aber erst zwischen 200—210° (Thermometer in der Flüssigkeit) lebhafte Destillation; auch aus dem hierbei gewonnenen Destillat konnte reines Chlorbenzol abgeschieden werden.

#### *p*-Kresol und Phosphorpentachlorid.

Beide Stoffe reagieren unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoff äußerst lebhaft mit einander. Bei einem Versuche ließen wir in der für Phenol angegebenen Weise 20 g *p*-Kresol (3 Mol.) auf 13 g Phosphorpentachlorid (vorher bei 150—160° ausgetrocknet) einwirken; es war ein etwa 2-stündiges Erhitzen des Gemisches erst im Wasserbade, dann im Ölbad bis auf 140° notwendig, bis kaum mehr Chlorwasserstoff entwich und nahezu Gewichtskonstanz erreicht war. Der Gewichtsverlust betrug 6.4 g, während sich ein solcher von 6.7 g berechnet, unter der Annahme, daß auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid 3 Mol. Chlorwasserstoff entweichen. Eine Chlorbestimmung des erhaltenen klaren, gelblich gefärbten Öls zeigte, daß in ihm das Tri-*p*-kresyl-phosphorigsäuredichlorid, Cl<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(1.4) vorliegen hat.

1.018 g Sbst. : 0.7202 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>P. Ber. Cl 16.77. Gef. Cl 17.49.

Beim Eingießen in Eiswasser wurde dieses Dichlorid alsbald fest; die fest gewordene Masse lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol bei 76° schmelzende rhombische Tafeln von Tri-*p*-kresylphosphat,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)$  (1.4).

Mit Anilin (4 Mol) in Benzollösung reagiert das Tri-*p*-kresylphosphitdichlorid bereits in der Kälte gerade so leicht wie das entsprechende Phenylderivat; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich das Monoanilino-di-*p*-kresylphosphat,  $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_2$ , das sich durch großes Krystallisationsvermögen auszeichnet, nach dem für das erstere angegebenen Verfahren leicht in reinem Zustande gewinnen.

0.1568 g Sbst.: 0.3924 g  $\text{CO}_2$ , 0.0802 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2094 g Sbst.: 8.1 ccm N (25°, 743 mm). — 0.177 g Sbst.: 0.0576 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NP}$ . Ber. C 67.99, H 5.66, N 3.96, P 8.78.  
Gef. » 68.25, » 5.68, » 4.20, » 9.08.

Dieses Anilinderivat schmilzt ohne Zersetzung bei 125° und verhält sich gegen Lösungsmittel gerade so wie das beschriebene Phenylderivat.

Ferner haben wir das Tri-*p*-kresylphosphit,  $\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_3$  (1.4), nach einer von Michaelis und Kühne<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt und dasselbe als eine farblose, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten, welche unter einen Druck von 25 mm zwischen 265—270° fast unzersetzt überdestillierte. Die Anlagerung von Chlor (2 At.) an das Phosphit erfolgte in absolut-ätherischer Lösung und bei guter Kühlung mit Eis-Kochsalz. Nach dem Abdestillieren des Äthers in einem trocknen Kohlendioxidstrome hinterblieb das Tri-*p*-kresylphosphitdichlorid,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_3$ , als klares, gelblich gefärbtes Öl, das in einer Kältemischung dicklich wurde, aber nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Mit Anilin in der wiederholt angegebenen Weise in Reaktion gebracht, lieferte es das gleiche Monoanilino-di-*p*-kresylphosphat vom Schmp. 125°, wie das aus *p*-Kresol (3 Mol.) und Fünffach-Chlorphosphor (1 Mol.) erhaltene Dichlorid. Die beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Dichloride des *p*-Kresylphosphits müssen somit identisch sein.

Die Zersetzungstemperatur des Tri-*p*-kresylphosphitdichlorids, bestimmt in der für das Phenylderivat angegebenen Weise, liegt bei 200—210°; bei dieser Temperatur kommt die Flüssigkeit ins Sieden, und es geht ein farbloses Destillat über, welches nach dem Schütteln mit Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 160—163°

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 1051 [1898].

überdestilliert; hierdurch und durch eine Chlorbestimmung wurde das erhaltene Destillat als *p*-Chlor-toluol erkannt. Die Ausbeute an diesem ist gering, denn aus 24 g Tri-*p*-kresylphosphitdichlorid wurden nur 5 g reines *p*-Chlortoluol gewonnen. Nebenbei erhält man, freilich nur in geringer Menge, eine höher siedende Substanz, wahrscheinlich ein Dichlor-toluol. — Auch das durch Anlagerung von Chlor an Tri-*p*-kresylphosphit entstehende Chloradditionsprodukt wird unter Abspaltung von *p*-Chlortoluol bei 200—210° zersetzt; aus 24 g des Phosphitdichlorids wurden 4 g reines *p*-Chlortoluol erhalten.

#### *m*-Kresol und Phosphorpentachlorid.

*m*-Kresol verhält sich gegen trocknes Phosphorpentachlorid genau so wie die bereits besprochenen Phenole; es entsteht Tri-*m*-kresylphosphitdichlorid,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3$  (1.3), dessen Zersetzungstemperatur über 200° liegt. Als bei einem derartigen Versuche in einem Fraktionierkolben 32.5 g *m*-Kresol (3 Mol.) und 20.8 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) bei Ausschluß von Feuchtigkeit längere Zeit im Graphitbad bis auf 200° erhitzt wurden, gingen etwa 6 Tropfen Destillat über; erst als die Temperatur auf 210° gestiegen war (Thermometer in der Flüssigkeit), trat eine regelmäßige Destillation ein; aus dem Destillate konnten 7 g reines *m*-Chlor-toluol vom Sdp. 162° isoliert werden. Der Gewichtsverlust bei diesem Versuch — selbstverständlich vor der Destillation bestimmt — betrug, entsprechend der Theorie für 3 Mol. Salzsäure, 5.5 g.

Mit Anilin (4 Mol.) reagiert das Tri-*m*-kresylphosphitdichlorid (1 Mol.), in Benzollösung und bereits in der Kälte gerade so leicht wie die bisher behandelten Phosphitdichloride; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich das entstandene Monoanilino-di-*m*-kresylphosphat,  $\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2$  (1.3), in der wiederholt angegebenen Weise leicht rein darstellen, da es sich ebenfalls durch großes KrySTALLISATIONSVERMÖGEN auszeichnet.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NP}$ . Ber. P 8.78. Gef. P 8.45.

Es bildet derbe, prismatische Krystalle, welche bei 82° schmelzen und in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich sind; weniger leicht löst es sich in Petroläther.

Auf einem zweiten Wege wurde das Tri-*m*-kresylphosphitdichlorid erhalten, nämlich durch Anlagerung von Chlor an das *m*-Kresylphosphit; das letztere, nach einer von Michaelis und Kühne (loc. cit.) gegebenen Vorschrift dargestellt, destillierte bei einem Druck von 17 mm zwischen 248—256° fast unzersetzt über. Wie die bereits behandelten Phosphorigsäureester nimmt auch das *m*-Kresylphosphit in absolut-ätherischer Lösung und bei guter Kühlung 2 At.

Chlor auf, und zwar unter Bildung desselben Tri-*m*-kresylphosphitdichlorids, welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf *m*-Kresol (3 Mol.) gebildet wird. Der Nachweis der Identität der beiden auf verschiedene Weise erhaltenen Substanzen erstreckt sich auf die gleiche Zersetzungstemperatur, wobei in beiden Fällen *m*-Chlortoluol abdestilliert, auf die Zersetzung mit Wasser zu Salzsäure und *m*-Tri-kresylphosphat und auf die Reaktion mit Anilin, wobei in beiden Fällen das bei 87° schmelzende Monoanilino-di-*m*-kresylphosphat erhalten wird.

#### *o*-Kresol und Phosphorpentachlorid.

Da diese beiden Substanzen außerordentlich lebhaft auf einander einwirken, ist es notwendig, den Siedekolben, in dem sich das *o*-Kresol befindet, in Eis zu stellen, um dadurch die Reaktion zu mäßigen, und das zerriebene Pentachlorid in kleinen Mengen allmählich einzutragen. Schließlich wird, wie immer, unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang im Öl- oder Graphitbad bis auf 140° erhitzt; zweckmäßig leitet man gegen Ende trocknes Kohlendioxyd hindurch, um noch gelösten Chlorwasserstoff auszutreiben. Bei Anwendung von 14 g *o*-Kresol (3 Mol.) und 10.5 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wurde hierbei ein Gewichtsverlust von 5.6 g konstatiert, was mit der Theorie, daß 3 Mol. Salzsäure ausgetreten sind, gut übereinstimmt. Das hierbei erhaltene Tri-*o*-kresylphosphitdichlorid,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3(1.2)$ , ist ein gelbbraunlich gefärbtes Öl, dessen Zersetzungstemperatur bei etwa 180° liegt; von dieser Temperatur an destilliert *o*-Chlortoluol über, von welchem 3.2 g erhalten wurden.

Mit Anilin in Benzollösung erhält man ein gut krystallisierendes Monoanilino-di-*o*-kresylphosphat,  $\text{OP}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)(\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2(1.2)$ , das aus reiner Acetonlösung auf Zusatz von wenig Wasser alsbald in glänzenden, bei 126—127° schmelzenden Prismen krystallisiert. Als bei einem Versuche 18.5 g Tri-*o*-kresylphosphitdichlorid (1 Mol.) mit 20 g Anilin (etwas mehr als 4 Mol.), beide in Benzol gelöst, in Reaktion gebracht wurden, konnten 9.9 g reines salzsaures Anilin gewonnen werden, gegen 11.1 g, welche bei Abspaltung von 2 Mol. salzsauren Anilin hätten entstehen sollen. Dieser Versuch dürfte wiederum ein Beweis dafür sein, daß die Anilinreaktion in dem im allgemeinen Teil angegebenen Sinne verläuft, ferner, daß das längere Zeit auf 140° erhitzt gewesene Tri-*o*-kresylphosphitdichlorid so gut wie unzersetzt ist.

#### $\beta$ -Naphthol und Phosphorpentachlorid.

Ein Gemisch aus 20 g Naphthol (3 Mol.) und 10 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wurde unter Durchleiten von trockenem Kohlen-

dioxyd 2 Stunden lang bis auf  $150^{\circ}$  erhitzt, wobei ein Gewichtsverlust von 6 g eintrat, was der Theorie, Verlust durch frei gewordenen Chlorwasserstoff (3 Mol.), genau entspricht. Das gebildete Tri- $\beta$ -naphthylphosphitdichlorid, eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, kann bis auf  $310^{\circ}$  erhitzt werden, ohne wesentlich zersetzt zu werden; erst von dieser Temperatur an kommt die vorher ruhig fließende Flüssigkeit zum Sieden, indem  $\beta$ -Chlor-naphthalin überdestilliert, das in der Vorlage alsbald erstarrt. Aus einem Gemisch von 40 g  $\beta$ -Naphthol und 20 g Phosphorpentachlorid wurden 8 g reines  $\beta$ -Chlor-naphthalin vom Schmp.  $56^{\circ}$  und dem Sdp.  $265^{\circ}$  erhalten.

Wie alle untersuchten Phosphitdichloride gibt auch das Tri- $\beta$ -naphthylphosphitdichlorid mit Anilin ein schön krystallisierendes Derivat, nämlich das Monoanilino-di- $\beta$ -naphthylphosphat,  $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2(\beta)$ . Da das Ausgangsmaterial, das Dichlorid, im Benzol schwer löslich ist, arbeitet man in diesem Fall am besten in Chloroformlösung, indem man die Lösung des Dichlorids in trockenem Chloroform unter Umschütteln zu derjenigen des Anilins gießt. Auch hierbei scheidet sich sofort salzsaures Anilin aus. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in der üblichen Weise das in kaltem Alkohol schwer lösliche Monoanilinderivat isolieren, das aus Alkohol in glänzenden Prismen und langen Nadeln vom Schmp.  $193$ – $195^{\circ}$  krystallisiert.

0.2299 g Sbst.: 0.058 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ . — 0.3164 g Sbst.: 7.9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NP}$ . Ber. N 3.30, P 7.30.  
Gef. » 3.12, » 7.03.

Hrn. cand. chem. Mühlinghaus, mit welchem der eine von uns verschiedene der beschriebenen Versuche mit Phenol und *p*-Kresol zuerst ausgeführt hat, danken wir für seine höchst wertvolle Vorarbeit auch an dieser Stelle recht herzlich.

### 32. H. Kiliani: Über Saccharinsäuren.

[Aus der Mediz. Abteil. des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Baden.]

(Eingegangen am 10. Januar 1908.)

Nef hat vor kurzem eine neue Theorie der Saccharinsäurebildung entwickelt<sup>1)</sup> und gleichzeitig einige flüchtige (und deshalb nicht kontrollierbare) Andeutungen beigefügt über experimentelle Erfolge, welche er auf diesem Gebiete schon erzielt haben will. Verschiedene dieser

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **357**, 301.