

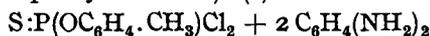
164. W. Autenrieth und Wilhelm Meyer: Über phosphorhaltige Verbindungen und *P*-Thio-diazphosphole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 31. Dezember 1924.)

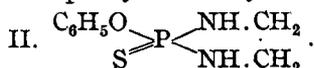
Die leichte Ersetzbarkeit der beiden Chloratome der Sulfophosphordichloride der Formel $S:P(OR)Cl_2$ ¹⁾ durch den Ammoniak-, Anilin- und Phenylhydrazin-Rest legte den Gedanken nahe, daß diese Dichloride auch mit zweiwertigen Stickstoffbasen wie mit *o*-Diaminen, Äthylendiamin und Hydrazin in Reaktion treten würden. Es war zu erwarten, daß hierbei Verbindungen mit einem phosphor-stickstoff-haltigen Ringsystem entstehen. Von Autenrieth und Hildebrand²⁾ liegt ein in dieser Richtung ausgeführter Versuch vor, der es wahrscheinlich machte, daß bei der Einwirkung von Phenoxy-sulfophosphordichlorid, $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$, auf *o*-Phenylendiamin eine solche cyclische Verbindung gebildet wird. Bei Wiederholung des Versuches konnten wir die Richtigkeit dieser Angabe bestätigen.

Nach unseren bisherigen Versuchsergebnissen läßt sich diese Reaktion verallgemeinern; denn wir haben sowohl mit anderen Sulfophosphordichloriden als auch mit anderen Diaminen entsprechende Ringschlüsse verwirklichen können. Die hierbei entstehenden cyclischen Verbindungen wollen wir Diazphosphole nennen. Da wir Diazphosphole mit $S:P(OR)Cl_2$ ³⁾ und solche mit $O:P(OR)Cl_2$ oder mit $O:P(NH.R)Cl_2$ bis jetzt erhalten haben, sollen sie als *P*-Thio- und *P*-Oxo-diazphosphole unterschieden werden. Über die letzteren wird später berichtet werden. Diejenigen Diazphosphole, deren Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege bestimmt werden konnte, enthalten im Ringsystem je zwei N- und C-Atome sowie ein Phosphoratom. Den mit Hydrazinhydrat erhältlichen Tetrazdiphosphinen liegt nach den Ergebnissen der Molekulargewichts-Bestimmungen ein aus zwei Phosphor- und vier Stickstoff-Atomen bestehender Sechsering zugrunde.

o-Phenylendiamin liefert beim Zusammenschmelzen mit *p*-Tolyl-oxy-sulfophosphordichlorid das krystallisierende *p*-Tolyl-oxy-*P*-thio-dihydro-benzodiazphospholium (Thiophosphorsäure-*p*-tolylester-*o*-phenylendiamid) (I).



Äthylendiaminhydrat reagiert mit Phenoxy-sulfophosphordichlorid sehr lebhaft, so daß das erstere in verdünnt-wäßriger Lösung zur Einwirkung kommen muß; es entsteht das Phenoxy-*P*-thio-dihydro-diazphospholium (Thiophosphorsäure-phenylester-äthylendiamid) (II).



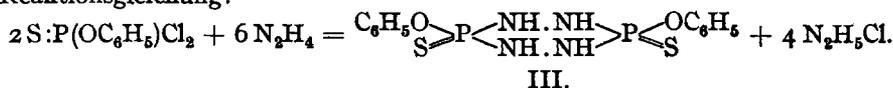
Um die Wirkungsweise des Hydrazinhydrats auf Sulfophosphormonochloride kennen zu lernen, ließen wir diese Base zunächst auf das Diphenoxysulfophosphorchlorid, $S:P(OC_6H_5)_2Cl$, einwirken, wobei das prächtig krystallisierende Thiophosphorsäure-diphenylester-hydrazid,

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung. ²⁾ B. 31, IIII [1898].

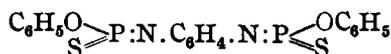
³⁾ R soll stets einen aromatischen Rest bedeuten.

S:P(OC₆H₅)₂(NH.NH₂), erhalten wurde. Wie zu erwarten war, liefert dieses mit Benzaldehyd leicht das Benzalderivat S:P(OC₆H₅)₂(NH.N:CH.C₆H₅).

Bei den Versuchen zwischen Phenoxy-sulfophosphordichlorid, das auch als Thiophosphorsäure-phenylester-dichlorid bezeichnet werden kann, und Hydrazinhydrat erhielten wir, je nach den äußeren Bedingungen, das kürzlich von Wilhelm Strecker und Heinrich Heuser⁴⁾ beschriebene Thiophosphorsäure-phenylester-dihydrazid, S : P (OC₆H₅) (NH.NH₂)₂, oder die cyclische Verbindung, nämlich das *P, P'*-Diphenoxy-*P, P'*-dithio-tetraazdiphosphonium (III). Nur das Dihydrazid gibt mit Benzaldehyd das schön krystallisierende Dibenzalderivat S:P(OC₆H₅)₂(NH.N:CH.C₆H₅)₂. Da aus III ein Benzalderivat nicht erhältlich ist, ist dadurch der Beweis erbracht, daß es keine freie —NH.NH₂-Gruppe enthält. Für die von uns dargestellte Verbindung III kann daher eine Konstitutionsformel wie S:P(OC₆H₅)(:N.NH₂) oder deren Duploformel mit einem Viererring nicht in Betracht kommen. Die Entstehung von III entspricht der Reaktionsgleichung:



Während beim Zusammenschmelzen von Phenoxy-sulfophosphordichlorid und *o*-Phenylendiamin das entsprechende Thio-diazphosphol entsteht, erhielten wir durch Erhitzen dieses Gemisches in Benzol-Lösung eine prächtig krystallisierende Substanz, der wir nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Molekulargewichts-Bestimmung vorläufig die Formel



geben wollen.

Beschreibung der Versuche.

Von dem von Autenrieth und Hildebrand dargestellten Thiophosphorsäure-phenylester-*o*-phenylendiamid oder Phenoxy-*P*-thio-dihydrobenzodiazphospholium (C₆H₅O)(S:)P<NH>C₆H₄, Schmp. 185°, haben wir eine Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphthalin ausgeführt.

0,1311 g Subst. in 10 g Naphthalin: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0,38°.

C₁₂H₁₁ON₂SP. Ber. Mol.-Gew. 262. Gef. Mol.-Gew. 241.

Diese Verbindung ist somit in Übereinstimmung mit obiger Formel monomolekular.

p-Tolyloxy-*P*-thio-dihydro-benzodiazphospholium (I).

Erhitzt man ein Gemisch aus *p*-Tolyloxy-sulfophosphordichlorid (1 Mol.) und fein zerriebenem *o*-Phenylendiamin (2 Mole) in einem, mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen im Ölbad allmählich bis auf 180°, so tritt bei dieser Temperatur lebhaftere Reaktion ein, das Gemisch schmilzt zusammen, färbt sich blauviolett, und es treten gleichzeitig Salzsäuredämpfe auf. Zieht man alsdann nach dem Erkalten mit wenig kaltem Wasser aus, so geht das entstandene salzsaure *o*-Phenylendiamin in Lösung, während I größtenteils ungelöst bleibt und aus heißem Wasser oder Alkohol in feinen Prismen vom Schmp. 147° erhalten wird. Die Krystalle zeigen Neigung zur Zwillingen-

⁴⁾ B. 57, 1364 [1924].

bildung. Man kann die Verbindung auch mit Äther ausschütteln und den Verdunstungsrückstand aus Benzol umkrystallisieren.

0.1180 g Sbst.: 0.246 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 744 mm). — 0.1337 g Sbst.: 0.1060 g BaSO₄. — 0.1145 g Sbst.: 0.0436 g Mg₂P₂O₇.
C₁₃H₁₈OSN₂P. Ber. C 56.49, H 4.74, N 10.14, S 11.60, P 11.23.
Gef. „ 56.88, „ 4.76, „ 10.43, „ 10.89, „ 10.57.

Dieses Diazphosphol ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von verd. Salzsäure wird es langsam gelöst und es bleibt dann beim Eindampfen der Lösung unverändert zurück. Von kalten wäßrigen Alkalien wird es nicht verändert; beim Kochen mit denselben geht es unter Zersetzung mit rotgelber Farbe in Lösung.

Phenoxy-*P*-thio-dihydro-diazphospholium (II).

Beim Schütteln von Phenoxy-sulfophosphordichlorid (1 Mol.) mit Äthylendiaminhydrat (2 Mole), das man vorher mit 5 Tln. Wasser verdünnt hat, erwärmt sich das Gemisch stark und es fällt eine zähe, dickflüssige Masse aus, die bei längerem Schütteln und darauf folgendem Einstellen in Eis allmählich fest wird. Nach gründlichem Auswaschen mit Eiswasser und längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man ein weißliches, in den organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Bei längerem Auskochen desselben mit Alkohol unter Rückfluß geht nur sehr wenig in Lösung; es bleibt ein rein weißes, mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 187° zurück. Bei einem zweiten Versuche wurde für das auf diese Weise dargestellte Pulver ein scharfer Schmelzpunkt von 189° gefunden. Die Verbindung ist gegen Wasser, wäßrige Alkalilaugen und verd. Säuren beständig.

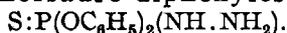
Da dieses Diazphosphol in Naphthalin und den anderen in Betracht kommenden Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte eine Molekulargewichts-Bestimmung nicht ausgeführt werden.

0.1378 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 741 mm). — 0.1251 g Sbst.: 0.1348 g BaSO₄, 0.0670 g Mg₂P₂O₇.
C₈H₁₁OSN₂P. Ber. C 44.83, H 5.14, N 13.08, S 14.96, P 14.48.

Gef. „ 43.55, „ 5.41, „ 13.19, „ 14.82, „ 14.94.

Mehrere Kohlenstoff-Bestimmungen nach der von Dennstedt für phosphorhaltige Substanzen angegebenen Vorschrift, nämlich Verbrennung der Substanz im porösen Tonschiffchen, lieferten die besten Werte mit 43.55% C, während verschiedene andere Bestimmungen mit Bleichromat nach Liebig hinter diesem Werte zurückblieben. Aber auch das Arbeiten nach Dennstedt bereitet manchmal Schwierigkeiten, insofern, als selbst bei vorsichtigem Erhitzen plötzlich eine lebhafte Gasentwicklung einsetzen kann, so daß Teilchen der Substanz aus dem Schiffchen herausgeschleudert werden. Ferner scheidet sich im Schiffchen fast immer ein glänzender Belag ab, der selbst bei stärkstem Erhitzen im Sauerstoff-Strom nur äußerst langsam verbrennt. Die im Schiffchen zurückbleibende Metaphosphorsäure hält nämlich hartnäckig Kohlenstoff zurück. Nach der Verbrennung muß daher das aus dem Brennungsrohr herangezogene Schiffchen mit heißer Salzsäure ausgezogen werden, um Phosphorsäure und Phosphate zu lösen; der Kohlenstoff bleibt in Form glänzender Flitter im Schiffchen zurück, das getrocknet, in das Brennungsrohr zurückgebracht und nochmals im Sauerstoff-Strom erhitzt wird, um die letzten Spuren des Kohlenstoffs zu verbrennen.

Thiophosphorsäure-diphenylester-hydrazid,



Diphenoxy-sulfophosphormonochlorid (1 Mol.) wird mit Hydrazinhydrat (2 Mole), das mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt ist, einige Zeit unter

Umschütteln bis über den Schmelzpunkt des Chlorids (67°) auf einem Wasserbade erwärmt. Der Geruch des Hydrazinhydrats verschwindet alsbald, und beim Abkühlen scheidet sich eine krystallinische Masse aus, die aus Alkohol schön ausgebildete farblose Prismen des Hydrazids liefert.

0.1626 g Sbst.: 0.1392 g BaSO₄, 0.0710 g Mg₂P₂O₇.

C₁₂H₁₃O₂SN₂P. Ber. S 11.73, P 11.07. Gef. S 11.49, P 11.89.

Das Hydrazid schmilzt bei 63° , ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter und in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich. — Beim Erwärmen des Hydrazids mit einem Überschuß von Benzaldehyd geht es in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen Benzalderivate S:P(OC₆H₅)₂(NH.N:CH.C₆H₅) aus. Zu seiner Isolierung dampft man die Benzaldehyd-Lösung samt Kryställchen auf einem Wasserbade ein, löst den Rückstand in heißem Alkohol und fügt etwas Wasser hinzu; das Benzalderivat krystallisiert dann in großen Prismen vom Schmp. 120° aus.

0.1316 g Sbst.: 0.0850 g BaSO₄. — C₁₉H₁₇O₂N₂P. Ber. S 9.17. Gef. S 8.86.

P, P'-Diphenoxy-*P, P'*-dithio-tetraazdiphosphonium (III).

Beim Zusammenbringen von Phenoxy-sulfophosphordichlorid (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat (2 Mole) in der doppelten Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Glycerin und Wasser tritt ziemlich starke Erwärmung ein; beim Erkalten erhält man dann ein weißes, mikrokristallinisches Pulver das bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, bei 183° schmelzende Prismen liefert, die aus der Verbindung obiger Zusammensetzung bestehen.

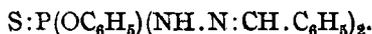
0.1712 g Sbst.: 0.2050 g BaSO₄, 0.1020 g Mg₂P₂O₇. — 0.1335 g Sbst., 18.8 ccm N (20° , 741 mm). — 0.1252 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.21°.

C₁₂H₁₄O₂S₂N₂P₂. Ber. S 17.20, P 16.66, N 15.05, Mol.-Gew. 372.

Gef. „ 16.48, „ 16.60, „ 15.34, „ 412.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser nur wenig, in siedendem Wasser etwas leichter löslich; aus diesem krystallisiert es in mikroskopisch feinen Blättchen. Von Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform wird es leicht gelöst. Aus der Acetonlösung krystallisiert es auf Zusatz von Wasser in feinen Nadeln aus. Es ist uns auf keine Weise geglückt, mit Benzaldehyd, weder bei direktem Erhitzen, noch unter Zusatz von Salzsäure oder etwas Natronlauge, ein Benzalderivat darzustellen.

Thiophosphorsäure-phenylester-dihydrazid, S:P(OC₆H₅)₂(NH.NH₂)₂, entsteht beim Schütteln des Phenoxy-sulfophosphordichlorids (1 Mol.) mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat (4 Mole), das mit dem doppelten Volum einer Mischung aus gleichen Teilen Glycerin und Wasser verdünnt ist. Es krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 95° und ist identisch mit dem von Strecker und Heuser (l. c.) dargestellten Derivat. Erwärmt man dieses Dihydrazid mit einem Überschuß von alkoholischer Benzaldehyd-Lösung, dampft auf einem Wasserbade zur Trockne ein, schüttelt mit Natriumcarbonat-Lösung und krystallisiert den hierbei bleibenden Rückstand aus Alkohol um, so erhält man große, glänzende, bei 115° schmelzende Prismen des Dibenzalderivate:



0.1390 g Sbst.: 17.8 ccm N (20° , 727 mm).

C₂₀H₁₉OSN₂P. Ber. N 14.25. Gef. N 14.46.