

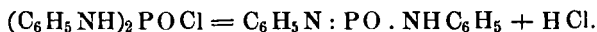
123. A. Michaelis und E. Silberstein: Ueber Oxyphosphazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

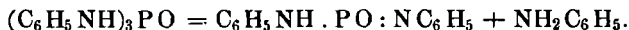
(Eingegangen am 9. März.)

P. Otto¹⁾ beobachtete zuerst, dass beim Erhitzen des durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. salzsauren *p*-Chloranilins gebildeten Masse, welche das secundäre *N*-Oxychlorphosphin des *p*-Chloranilins enthielt, unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein Körper entstand, der die Zusammensetzung $C_6H_4Cl.N:PO.NHC_6H_4Cl$ besass, also eine Oxyphosphazoverbindung darstellte. Da Michaelis und Schulze²⁾ bei der Untersuchung der Oxychlorphosphine des Anilins und Toluidins die Bildung derartiger Körper nicht beobachtet hatten, so schien es zunächst so, als ob Oxyphosphazoverbindungen am leichtesten von durch elektronegative Radicale substituirten aromatischen Aminen zu erhalten seien. Wir untersuchten deshalb zunächst die isomeren Chlor- und Bromaniline in dieser Richtung, fanden jedoch im Laufe der Untersuchung, dass sich ebenso leicht wie die Oxyphosphazoverbindungen dieser Amine auch die des Anilins und Toluidins erhalten lassen. Es ergab sich, dass die Oxyphosphazoverbindungen entstehen:

1. durch Erhitzen der secundären *N*-Oxychlorphosphine unter Abspaltung von Salzsäure. Erhitzt man z. B. das Dianilin-*N*-oxychlorphosphin im Reagensglas, so schmilzt dasselbe zunächst, dann entwickelt sich bei stärkerem Erhitzen Salzsäure und zuletzt erstarrt die ganze Masse zu dem hochschmelzenden Oxyphosphazobenzolanilid:



2. Durch Erhitzen der tertiären *N*-Phosphinoxyde oder der Amin-derivate der Orthophosphorsäure unter Abspaltung des betreffenden Amins. Das Orthophosphorsäureanilid, $(C_6H_5NH)_3PO$ zerfällt z. B. so geradeauf in Oxyphosphazobenzolanilid und Anilin:



3. Durch Erhitzen von 2 Mol. des primären aromatischen Amins mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Xylol als Verdünnungsmittel. Dies ist die zweckmässigste Methode, deren Einzelheiten weiter unten angegeben werden.

Die Oxyphosphazoverbindungen sind entweder in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche, oder wenn sie hoch methyliert sind, sehr schwer lösliche Körper von hohem Schmelzpunkt. Von Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren oder Alkalien werden sie bei gewöhnlichem Druck nicht verändert. In alkoholischem Natriumalkoholat

¹⁾ Diese Berichte 28, 619.

²⁾ Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

oder in Phenol sind sie leicht löslich, indem Alkohol bezw. Phenol addirt wird.

Oxyphosphazobenzolanilid, $C_6H_5N:PO \cdot NHC_6H_5$.

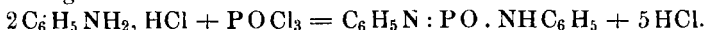
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2 Mol. fein gepulvertes salzsaures Anilin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid¹⁾ und soviel Steinkohlentheer-Xylol versetzt, dass die Masse dickflüssig wird. Diese Mischung wird am Rückflusskühler zuerst 15 Stunden auf 120° und dann so lange auf 150° erhitzt, bis der ölig gewordene Kolbeninhalt vollkommen in eine weisslich-grüne, krümlige Masse übergegangen ist. Diese wird in einer offenen Schale mit Wasser mehrere Stunden erhitzt, um das zugesetzte Xylol zu verjagen, überschüssiges salzsaures Salz zu lösen und eventuell gebildetes primäres *N*-Oxychlorphosphin zu zersetzen. Das resultirende weissgrüne Pulver wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann am Rückflusskühler zweimal längere Zeit mit Alkohol und einmal mit Aether ausgekocht, bis die ablaufende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint.

Das Oxyphosphazobenzolanilid hinterbleibt als blendend weisses Pulver, das folgende Zahlen bei der Analyse gab:

Analyse: Ber. Procente:	C 62.60,	N 12.17,	P 13.47.
Gef. » »	62.94, 62.22,	» 12.62, 12.17,	» 13.20.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs ist in der gewöhnlichen Weise durch Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat nicht ausführbar; es wurden so bis 30 pCt. Kohlenstoff zu wenig gefunden, wahrscheinlich dadurch, dass die gebildete Phosphorsäure Kohlenstoff umhüllte²⁾. Dagegen erhält man sehr gute Resultate durch Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Messinger³⁾, das daher bei der Untersuchung der nachfolgend beschriebenen Verbindungen fast ausschliesslich angewandt wurde und dessen Zuverlässigkeit und Sicherheit wir hier besonders hervorheben möchten.

Die Bildung des Oxyphosphazobenzolanilids erfolgt nach der Gleichung:



¹⁾ Das Phosphoroxychlorid muss vollkommen rein sein und darf nicht, wie dies häufig vorkommt, von seiner Gewinnung als Nebenproduct her, Thionylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w. auch in sehr kleinen Mengen enthalten. Am besten stellt man dasselbe aus Phosphortrichlorid und chloresauerm Kalium nach der Methode von Derwin her.

²⁾ Diese Schwerverbrennlichkeit ist vielen Phosphorstickstoffverbindungen eigenthümlich. J. E. Gilpin (diese Berichte **28**, 2212, Anmerk. 1) sagt z. B. in seiner Dissertation, Baltimore 1892 »this substance, containing carbon, nitrogen and phosphorous, so that the carbon could not be determined quantitatively in these substances«.

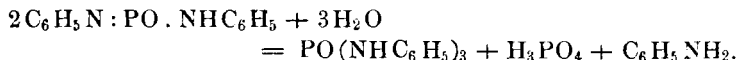
³⁾ Diese Berichte **21**, 2910; **23**, 1756.

Man kann also durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anilin oder salzsaures Anilin nicht weniger als vier verschiedene Phosphorstickstoffverbindungen erhalten. Das erste Einwirkungsproduct ist immer das primäre *N*-Oxychlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{POCl}_2$, dann folgt die secundäre Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{POCl}$, an welche sich das tertiäre Phosphinoxid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{PO}$ anschliesst und das Endproduct ist in allen Fällen das Oxyphosphazobenzolanilid.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nach dem beschriebenen Verfahren eine sehr gute: es wurden z. B. aus 250 g salzsaurem Anilin und 150 g Phosphoroxychlorid 210 g Oxyphosphazobenzolanilid erhalten, während die berechnete Menge 225 g betragen würde (90 pCt.).

Das Oxyphosphazobenzolanilid bildet ein sandartiges, feines, blendend weisses Pulver, welches (unter Benutzung eines mit Stickstoff gefüllten Normalthermometers) bei 357° zu einem gelblichen Oele schmilzt. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, äusserst beständig und wird bei gewöhnlichem Druck weder von concentrirter Salzsäure, noch von heissen Alkalilösungen verändert. Ebenso wenig reagirt trocknes Salzsäuregas bei gleichzeitiger Erwärmung auf 150° . Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung leicht beim Erwärmen unter Bildung von Anilin und Phosphorsäure, ebenso Salzsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Theilweise zersetzt wird sie durch Erhitzen mit Anilin und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 160° , indem sich phosphorsaures Anilin bildet.

Erhitzt man das Oxyphosphazobenzolanilid ferner längere Zeit mit Eisessig, so geht es vollkommen in Lösung, indem unter Aufnahme von Wasser Trianilin-*N*-phosphinoxid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{PO}$, Phosphorsäure und Anilin entstehen:



Durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem Anilin entsteht ferner das Trianilin-*N*-phosphinoxid, welches sich, wie schon angegeben, bei stärkerem Erhitzen wieder in Oxyphosphazobenzolanilid und Anilin spaltet.

Oxyphosphazobenzolanilid und Natriumalkoholat.

Zu einer concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol wurde allmählich so viel Oxyphosphazobenzolanilid hinzugefügt, als sich beim schwachen Erwärmen löste und die Lösung dann in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich alsbald eine weisse Masse aus, welche abgesaugt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

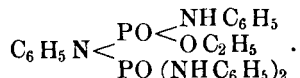
Die Analysen führten zu der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_3$.

Analyse:	Ber. Procente:	C 61.66,	N 11.06,	P 12.25.
Gef.	»	» 61.43, 61.45,	» 11.40, 11.27,	» 11.95.

Danach ist die Verbindung durch Anlagerung von 1 Mol. Alkohol zu 2 Mol. Oxyphosphazobenzolanilid entstanden:



Die Constitution derselben ist, entsprechend dem unten Angegebenen, wahrscheinlich:



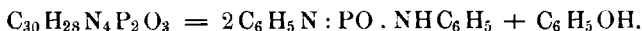
Die Verbindung krystallisirt in glänzenden kleinen Schuppen vom Schmelzpunkt 220° . Sie ist in Alkohol und in Eisessig löslich, in Aether und in Wasser unlöslich. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird sie nicht verändert.

Oxyphosphazobenzolanilid und Phenol.

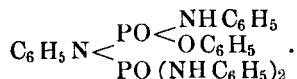
Zu etwa 30 g wasserfreiem Phenol, welche im Oelbad auf 140° erhitzt waren, wurden in 3–4 Portionen allmählich 10 g Oxyphosphazobenzolanilid hinzugefügt und das Erhitzen noch etwa 1 Stunde lang fortgesetzt. Das erhaltene gelbe Oel erstarrte beim Erkalten bald. Es wurde wenig Alkohol zu der noch warmen Masse hinzugefügt und der abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 64.98, N 10.10, P 11.19.
 Gef. » » 64.59, 64.35, » 10.35, 10.39, » 10.92.

Es hatte sich also auch hier zu 2 Mol. des Oxyphosphazobenzolanilids 1 Mol. Phenol addirt:



Die Constitution dieser Verbindung ist wahrscheinlich analog der Aethylverbindung:



Der Körper krystallisirt in schönen silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 240° und ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Benzol sehr schwer löslich. Von Alkalien und Säuren wird er nicht verändert.

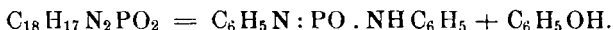
Lässt man Phenol auf das Oxyphosphazobenzolanilid bei höherer Temperatur einwirken, so erfolgt eine andere Reaction. 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Oxyphosphazobenzolanilid wurden über freier Flamme zusammengeschnitten und, da nach dem Erkalten die Masse noch trübe und undurchsichtig erschien, als ob sich nicht alles Oxyphosphazobenzolanilid in Phenol gelöst hätte (nach nochmaligem Schmelzen) einen Moment zum Sieden erhitzt. Das dann nach dem Erkalten klare glasartige Product wurde in Alkohol gelöst mit Thierkohle entfärbt

und die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{17}N_2PO_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.60, N 8.64.

Gef. » » 66.36, » 8.72.

Danach hatten sich jetzt gleiche Moleküle Phenol und Oxyphosphazobenzolanilid vereinigt:



Aller Wahrscheinlichkeit nach musste so der Phenylester der secundären Anilin-*N*-phosphinsäure, $(C_6H_5NH)_2PO.OC_6H_5$, entstehen, der bereits früher durch Einwirkung von Phenol auf das Di-anilin-*N*-oxychlorphosphin $(C_6H_5NH)_2POCl$ von Michaelis und Schulze erhalten war¹⁾.

Die Eigenschaften des von uns erhaltenen Körpers stimmten jedoch mit denen dieses Esters nicht überein. Die Verbindung bildete feine weisse verfilzte Nadeln, die bei 165° schmolzen, während der genannte Ester nach Michaelis und Schulze tafelförmige Krystalle vom Schmp. 125° bildet. Dieser Ester zeigt jedoch danach auffallende Aehnlichkeit mit dem Phenylester der primären *N*-Phosphinsäure (Schmp. 129°), der durch zu weit gehende Einwirkung des Phenols auf das secundäre *N*-Oxychlorphosphin entstanden sein konnte:



Da auch die Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff beider Ester nahezu übereinstimmen und die unterscheidende Stickstoffbestimmung früher nicht ausgeführt war, so haben wir die Einwirkung des Phenols auf das secundäre Anilin-*N*-oxychlorphosphin wiederholt.

Zur Darstellung des genannten *N*-Oxychlorphosphins $(C_6H_5NH)_2POCl$ haben wir die frühere Methode etwas abgeändert und so statt einer Ausbeute von 15 pCt. eine solche von 60–70 pCt. erhalten. Wir verfahren folgendermaassen: 2 Mol. trockenes, fein gepulvertes, salzsaures Anilin wurden mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid und einem diesem gleichen Volum Xylol versetzt und die breiförmige Masse zuerst 40 Stunden auf dem Wasserbad und dann noch so lange im Oelbad auf 150° erhitzt, bis ein klares, hellgelbes Oel entstanden war. Bei weiterem Erhitzen würde eine erneute stürmische Salzsäureentwicklung stattfinden, indem das Oxychlorphosphin in das Oxyphosphazobenzolanilid übergeht. Gelingt es nun, diesen ersten Moment der Umwandlung des Oels in das feste Oxyphosphazobenzolanilid zu beobachten, und giesst man dann den noch heissen Kolbeninhalt schnell in kaltes Wasser, so erhält man beinahe eine theoretische Ausbeute. Man wird aber trotzdem gut thun, diesen Moment nicht

¹⁾ Diese Berichte 27, 2572.

abzuwarten, da die Umwandlung sehr schnell vor sich geht und lieber das Oel, sobald sich alles salzsaure Salz gelöst hat, weiter verarbeiten, wobei die Ausbeute immer noch 60—70 pCt. beträgt. Die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht, wodurch sie fest werden muss, und der Rückstand, ein beinahe weisses, kaum backendes Pulver aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das so erhaltene secundäre *N*-Oxychlorphosphin des Anilins hatte den richtigen Schmelzpunkt 174° . Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse wollen wir dem Früheren hinzufügen, dass es sich gut aus heissem Xylol umkrystallisiren lässt, aus dem es sich beim Erkalten in langen feinen Nadeln ausscheidet.

Der Phenylester wurde dargestellt, indem molekulare Mengen völlig wasserfreien Phenols und des secundären *N*-Oxychlorphosphins vorsichtig über der Flamme so lange erhitzt wurden, bis keine Salzsäureentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Die Masse wurde dann mit Alkohol ausgezogen, die Lösung wiederholt mit Thierkohle behandelt und unter Zusatz von Wasser der Krystallisation überlassen. Der ausgeschiedene Aether bildete weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. $164\text{--}165^{\circ}$ und erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus Oxyphosphazobenzolanilid erhaltenen identisch. Als Darstellungsmethode ist die aus letztgenanntem Körper als Ausgangspunkt die beste.

Verhalten des Oxyphosphazobenzolanilids beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol u. s. w. unter Druck.

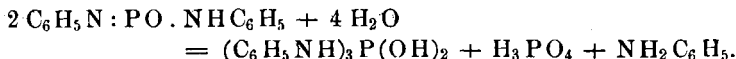
10 g Oxyphosphazobenzolanilid wurden mit etwa dem doppelten Volum Alkohol, Wasser oder verdünnter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 150° sechs Stunden lang erhitzt. In allen drei Fällen bildete sich derselbe Körper. Wurde Alkohol angewandt, so resultirte eine gelbe klare Lösung, während bei Anwendung von Wasser oder verdünnter Natronlauge bereits im Rohr ein Krystallbrei von dünnen Nadeln enthalten war. Dieser, bzw. die aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten gewonnene Masse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so die entstandene neue Verbindung rein erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{PO}_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.34, N 12.31, P 9.10.
Gef. » » 63.43, 63.43, » 12.28, 12.53, 12.21, » 8.92,

Die obige Formel lässt sich auflösen zu $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{PO} + \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\text{P}(\text{OH})_2$. Dass diese Verbindung in der That vorlag, geht daraus hervor, dass sich dieselbe auch aus dem Orthophosphorsäureanilid durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° bildet.

Die Einwirkung des Wassers u. s. w. auf das Oxyphosphazobenzolanilid war also nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Sowohl Phosphorsäure als Anilin konnten in der Mutterlauge von der Krystallisation des Hydroxyds nachgewiesen werden.

Das Trianilin-*N*-phosphinhydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{P}(\text{OH})_2$ oder das Trianilid der Pentahydroxylphosphorsäure $\text{P}(\text{OH})_5$ bildet lange, leicht zerbrechliche Nadeln, die bei 217° schmelzen und leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Aether sind. Der Körper ist sehr beständig, so dass er weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien angegriffen wird. Er verliert auch, auf 120° erhitzt, kein Wasser und geht bei stärkerem Erhitzen unter gleichzeitiger Abspaltung von Anilin und Wasser in das Oxyphosphazobenzolanilid über.

Wir wollen hier noch anführen, dass das Orthophosphorsäureanilid sich auch mit Anilin zu einer, allerdings wenig beständigen Verbindung vereinigt. Löst man das Anilid in Anilin und kocht die Lösung einige Zeit, so scheiden sich beim Erkalten grosse, prachtvolle, durchsichtige Säulen aus, die bei 180° schmelzen und die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{PO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ besitzen:

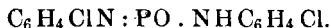
Analyse: Ber. Procente: C 69.23, N 13.46.

Gef. » » 69.50, » 13.26.

Die Verbindung wird durch verdünnte Salzsäure sofort, durch Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich unter Abspaltung von Anilin in das bei 208° schmelzende Orthophosphorsäureanilid übergeführt.

Auch aus Chlor- und Bromanilinen lassen sich, wie schon im Eingang dieser Abhandlung angeführt ist, Oxyphosphazoverbindungen erhalten.

Oxyphosphazometachlorbenzolchloranilid,



Die Verbindung wird analog dem Oxyphosphazobenzolanilid durch Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. fein gepulvertem salzsauren *m*-Chloranilin, 1 Mol. Phosphoroxychlorid und soviel Xylol, dass ein dicker Brei entsteht, erhalten. Zuerst erhitzt man 15 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf 120° und dann so lange auf höhere Temperatur, bis der ganze Kolbeninhalt sich in eine feste Masse umgewandelt hat. Die Menge des zugesetzten Xylols darf keine zu grosse sein, da sonst der Kolbeninhalt nicht heiss genug wird. Die erhaltene grüne krümlige Masse wird ebenso wie bei dem Oxyphosphazobenzolanilid angegeben, mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt.

Analyse: Ber. Procente: C 48.32, H 9.40.

Gef. » » 48.70, » 9.73.

Das Oxyphosphazometachlorbenzochloranilid ist ein blendend weisses sandartiges Pulver, das bei 341° schmilzt, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

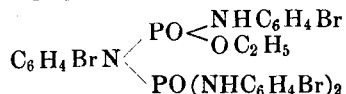
Oxyphosphazometabrombenzobromanilid,
 $C_6H_4BrN:PO \cdot NHC_6H_4Br$.

Die Verbindung lässt sich ganz analog der vorigen unter Anwendung von *m*-Bromanilin darstellen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.11, H 7.21, N 41.24.

Gef. » » 37.54, » 7.26, » 40.90.

Der Körper bildet entweder ein weisses sandartiges Pulver oder bei sehr vorsichtigem Arbeiten feine Kryställchen, die bei 329° schmelzen. Durch Auflösen in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Ausfällen mit Wasser erhält man eine weisse Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Ester $2 C_6H_4Br \cdot N:PO \cdot NHC_6H_4Br + C_2H_5OH$ oder



liefert.

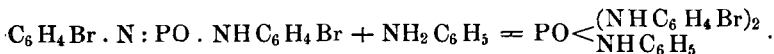
Der Ester bildet kleine, wenig schillernde Blättchen vom Schmp. 203° . Er ist in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich und wird weder von verdünnten Säuren noch Alkalien angegriffen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.95, H 6.81.

Gef. » » 38.30, » 6.81.

Auch mit Anilin lässt sich die Oxyphosphazoverbindung leicht vereinigen. 5 g derselben wurden in der doppelten Menge Anilin gelöst und diese Lösung einige Minuten im Sieden erhalten. Die nach dem Erkalten ziemlich feste Masse wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab, dass das gemischte tertiäre *N*-Phosphinoxid gebildet war:



Analyse: Ber. Procente: N 8.73.

Gef. » » 8.88.

Die Verbindung bildet ziemlich lange, dicke glänzende Nadeln, die allmählich an der Luft matter werden und bei 165° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen spaltet sich die Verbindung wieder in Oxyphosphazometabrombenzolanilid und Anilin.

Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid,
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{N} : \text{PO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ¹⁾.

Auch von zweifach chlorirten Anilinen lassen sich leicht Oxyphosphazoverbindungen erhalten. Es wurde in dem Versuch gewöhnliches unsymmetrisches *m*-Dichloranilin ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$) angewandt, das nach dem Verfahren von Beilstein und Kurbatow ²⁾ dargestellt war. 2 Mol. des salzsauren Salzes desselben wurden, wie bei den übrigen Oxyphosphazoverbindungen, mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid und Xylol im Oelbad und zwar auf $140 - 145^\circ$ erhitzt. Nach etwa zweistündiger Einwirkung war sämmtliches salzsaure Dichloranilin in Lösung gegangen und bei weiterem Erhitzen begann sich nun an der Wandung des Kolbens ein weisslicher fester Körper auszuschcheiden, dessen Menge rasch wuchs und schliesslich den ganzen Raum der vorherigen Flüssigkeit einnahm. Die erhaltene harte Masse wurde dann im Mörser zerstoßen und durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt.

Analyse: Ber. Proc.: C 39.13, Cl 38.58.

Gef. » » 39.06, » 38.16.

Die Verbindung ist ebenso unlöslich und schwer schmelzbar wie die übrigen Oxyphosphazoverbindungen, unterscheidet sich jedoch von diesen dadurch, dass sie in heisser wässriger Natronlauge (1 : 5) löslich ist ³⁾.

Eine Anlagerung von Phenol an die Oxyphosphazoverbindung gelang nur schwierig; die Lösung derselben im Phenol erfolgt bei einer Temperatur von 135° schon in 1–2 Minuten. Das erhaltene ölige Product erstarrte jedoch nicht und schied in Wasser gegossen Dichloranilin ab, während Phosphorsäure in Lösung war. Die Oxyphosphazoverbindung war also durch Phenol vollkommen zersetzt. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es schliesslich, ein Anlagerungsproduct durch 6stündiges sehr allmähliches Erhitzen der Oxyphosphazoverbindung mit Phenol auf 120° zu erhalten. Das Product lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Schüppchen, welche der Analyse nach den Phenylester der secundären *N*-Phosphinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH})_2\text{PO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ darstellen.

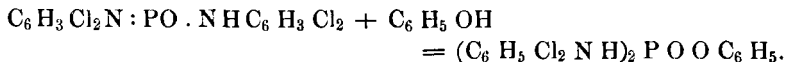
¹⁾ Diese Verbindung wurde von Hrn. W. Heinrici dargestellt und untersucht.

²⁾ Ann. d. Chem. 182, 95.

³⁾ Uebersättigt man diese Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen klebrigen Niederschlag, der durch nochmaliges Auflösen in Alkali und Fällern mit Säure gereinigt ein lockeres Pulver bildet von der Zusammensetzung der secundären Dichloranilin-*N*-Phosphinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$. Da jedoch die entsprechende Dibromverbindung und auch die Trichlor- und Tribromverbindungen dieses Verhalten gegen Natronlauge nicht theilen, so ist hier noch eine genauere Untersuchung nöthig.

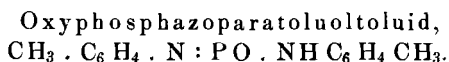
Analyse: Ber. Procente: C 46.57, Cl 30.73.
 Gef. » » 46.69, » 30.60.

Die Oxyphosphazoverbindung hatte also 1 Mol. Phenol addirt:



Der Ester schmolz bei 227° und wurde durch siedendes Wasser zersetzt.

Nach Versuchen von B. Aschner lassen sich auch vom Dibrom- und Tribromanilin Oxyphosphazoverbindungen erhalten. Erstere schmilzt bei 335°, letztere überhaupt nicht mehr. Die Oxyphosphazoverbindung des Trichloranilins schmilzt bei 285°. Diese sowie die entsprechende Bromverbindung lösen sich unverändert in heissem Eisessig und scheiden sich beim Erkalten fein krystallinisch aus.



Die Oxyphosphazoverbindung des *p*-Toluols bildet sich sowohl aus dem von Michaelis und Schulze¹⁾ dargestellten Di-*p*-toluidin-*N*-Oxychlorphosphin durch Abspaltung von Salzsäure, als auch aus dem von Rudert²⁾ dargestellten Tri-*p*-toluidin-*N*-phosphinoxid durch Abspaltung von Toluidin. Bei der Darstellung aus dem salzsauren Salz muss das Gemisch von 2 Mol. desselben mit 1 Mol. Phosphoroxchlorid und dem gleichen Volumen Xylol zunächst 15—18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden, weil bei anfänglich zu hohem Erhitzen ein Zerfall des Salzes in Salzsäure und Toluidin eintritt und sich dann Orthophosphorsäuretoluid bildet. Man erhitzt dann sehr allmählich im Oelbad bis auf 180°, wobei der Kolbeninhalt anfangs in ein gelbes Oel, dann in eine weisse krümlige Masse übergeht. Diese wird wie bei der Darstellung des Oxyphosphazobenzolanilids mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt. Als Nebenproducte bilden sich immer Orthophosphorsäuretoluid und Di-*p*-toluidin-*N*-oxychlorphosphin, doch beträgt die Ausbeute noch 60 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.85.
 Gef. » » 11.24.

Das Oxyphosphazoparatoluoltoluid gleicht ganz dem Anilid und schmilzt bei 328°.

Auch von Monobromparatoluidin, ($\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$), lässt sich in der angegebenen Weise eine Oxyphosphazoverbindung erhalten³⁾. Diese, das Oxyphosphazomonobromtoluolbromtoluid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{PO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_3\text{BrCH}_3$, hat die dieser Körper-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2572.

²⁾ Diese Berichte 26, 565.

³⁾ Dieselbe ist von Hr. W. Heinrici dargestellt und untersucht.

klasse eigenthümlichen Eigenschaften; es wird von heissem Eisessig in das tertiäre *N*-Phosphinoxid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}_3\text{NH})_3\text{PO}$, übergeführt, das weisse bei 268° schmelzende Nadeln bildet, und giebt mit Phenol den Phenylester der secundären *N*-Phosphinsäure,

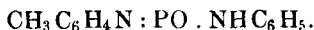


Derselbe krystallisirt in kleinen, stark seidenglänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt 221° besitzen und von siedendem Wasser nicht verändert werden.

Analyse: Ber. Procente: C 47.05, Br 31.37.

Gef. » » 46.87, » 31.25.

Oxyphosphazoorthotoluoltoluid,



Die Oxyphosphazoverbindung des *o*-Toluols wird ganz wie die des *p*-Toluols erhalten. Sie bildet nicht wie die vorher beschriebene ein weisses sandartiges Pulver, sondern kleine, schillernde, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 309° . Namentlich werden durch Erhitzen des secundären *N*-Oxychlorphosphins des *o*-Toluidins hübsche Kryställchen erhalten. Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung ganz wie die übrigen Oxyphosphazoverbindungen.

Analyse: Ber. Procente: C 65.11, N 10.85.

Gef. » » 65.39, » 10.71.

Oxyphosphazoverbindungen des Mesidins und Pseudocumidins.

Diese Verbindungen, welche zeitlich vor den beschriebenen von J. Höfker erhalten wurden, unterscheiden sich von denselben dadurch, dass sie in heissem Alkohol und Eisessig wenn auch schwer löslich sind. Sie wurden durch 48stündiges Erhitzen von 4 Mol. salzsaurem Mesidin oder Pseudocumidin (also unter Anwendung eines Ueberschusses dieser Salze) mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid im Oelbad auf 145° erhalten. Wahrscheinlich ist auch hier zur Vergrösserung der Ausbeute ein Zusatz von Xylol zweckmässig. Der feste graue Rückstand wurde dann im Mörtel fein zerrieben, mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol gewaschen und in viel heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiren die Oxyphosphazoverbindungen sofort aus und werden mit kaltem Alkohol gewaschen und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Mesidinverbindung, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N} : \text{PO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 68.79, H 7.32, P 9.87.

Gef. » » 68.27, » 7.92, » 8.47, » 9.43.

Sie bildet schneeweisse lange dünne Nadeln, die seidenen Fäden ähnlich sehen und bei 240° schmelzen.

Die Pseudocumidinverbindung von derselben Formel ist der Mesidinverbindung ganz ähnlich und schmilzt bei 217°.

Ber. Procente: C 68.79, H 7.32, N 8.91, P 9.87.
 Gef. » » 68.60, » 7.47, » 8.51, 9.32, » 9.51.

Constitution der Oxyphosphazoverbindungen.

Die beschriebenen Oxyphosphazoverbindungen sind sämtlich Derivate des Phosphamids (oder Phosphorsäureimidoamids)

$\text{PO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{array}$ oder $\text{HN}:\text{PO} \cdot \text{NH}_2$, das durch Einwirkung von Ammoniak

auf Phosphorpentachlorid und Behandlung der erhaltenen Masse mit Wasser, kohlen saurem Kalium und verdünnter Salpetersäure erhalten wird und von Wöhler und Liebig¹⁾, sowie von Gerhardt²⁾ näher untersucht wurde. Es ist, wie die Oxyphosphazoverbindungen, ein weisses unlösliches Pulver, das von Reagentien nur sehr langsam verändert wird. Beim Glühen geht es unter Verlust von Ammoniak in Phosphornitril $\text{N} \cdot \text{PO}$ über, das auch aus Schiff's Phosphortri amid $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ durch Glühen erhalten wird. Wahrscheinlich entsteht dabei intermediär das Phosphamid:



entsprechend dem Uebergang des Phosphorsäuretrianilids in Oxyphosphazobenzolanilid.

Die physikalischen Eigenschaften aller dieser Verbindungen, namentlich der hohe Schmelzpunkt und die Un- oder Schwerlöslichkeit machen es wahrscheinlich, dass denselben ein höheres Molekulargewicht zukommt. Dies direct, etwa durch Gefrierpunktserniedrigung, zu ermitteln, war bei den meisten hierher gehörigen Verbindungen, der Löslichkeitsverhältnisse wegen nicht möglich. Aber auch bei den löslichen Derivaten ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, dass auch bei einfachen, Phosphor und Stickstoff enthaltenden Substanzen das Molekulargewicht durch Gefrierpunkts erniedrigung zu niedrig gefunden wurde.

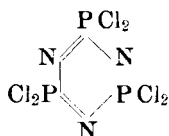
Das Orthophosphorsäureanilid ergab z. B. eine Molekulargrösse von 280, während die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{PO}$ 323 verlangt, das Orthophosphorsäure-*p*-toluid das Molekulargewicht 193 bis 204, während sich hier die Formel $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_3\text{PO}$ zu 365 berechnet. Wir werden durch weitere Untersuchungen den Grund dieser Abweichungen festzustellen suchen.

Da die Formel einer flüchtigen anorganischen Phosphorstickstoffverbindung, nämlich die des Chlorphosphorstickstoffs PNCl_2 der

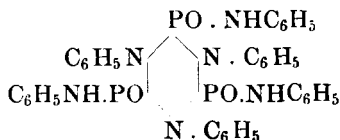
¹⁾ Ann. d. Chem. 11, 139.

²⁾ Gerhardt, Ann. chem. phys. (3) 18, 188.

Dampfdichtebestimmung nach verdreifacht werden muss¹⁾, so liegt es nahe auch die der Oxyphosphazoverbindungen zu verdreifachen. Es würde dann in beiden Fällen ein sechsgliedriger, sehr symmetrischer Ring entstehen können, in welchem abwechselnd Stickstoff und Phosphoratom enthalten sind:

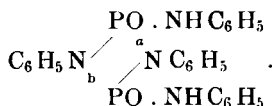


Chlorphosphorstickstoff

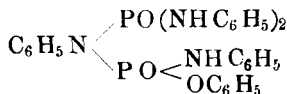


Oxyphosphazobenzolanilid.

Allein die Existenz der Aethyl- und Phenolverbindungen $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{PO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ macht es wahrscheinlicher, dass die Formel der Oxyphosphazoverbindungen nur verdoppelt werden muss. Man erhält so den viergliedrigen Ring:



Bei der Addition von Alkohol oder Phenol kann entweder die Bindung a oder auch b aufgelöst werden. Im ersteren Fall erhält man (bei der Einwirkung von Phenol) die noch complexe Verbindung



Im letzteren Fall zerfällt das Molekül, indem sich zwei Mol. des secundären Phosphinsäurephenylesters $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{POOC}_6\text{H}_5$ bilden. Durch Einwirkung von Aminen z. B. von Anilin erfolgt ebenfalls Lösung der beiden Bindungen a und b, indem tertiäre *N*-Phosphinoxyde entstehen. Auch die Bildung der letzteren beim Erhitzen mit Eisessig erklärt die Formel leicht. Es ist ja in derselben jede Gruppe PO schon mit drei phenylirten Stickstoffatomen verbunden, sodass unter Zutritt von Wasser sehr leicht das tertiäre *N*-Phosphinoxyd und aus der übrig bleibenden Gruppe $\text{PO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, Phosphorsäure und Anilin entstehen kann.

Die verdoppelte Formel als viergliedriger Ring erklärt also alle bis jetzt bekannten Reactionen der Oxyphosphazoverbindungen am einfachsten.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Gebietes sind wir beschäftigt.

Rostock, den 6. März 1896.

¹⁾ Michaelis, Anorg. Chem. 2, 441.