

870. A. Michaelis und W. Kerkhof: Ueber die Salol-O-phosphinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Anschütz¹⁾ hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Moore²⁾ und Emery³⁾, gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure das Oxychlorophosphin, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COCl \\ O.POCl_2 \end{smallmatrix}$, entsteht und aus diesem durch Einwirkung von Wasser die Säure $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOH \\ O.PO(OH)_2 \end{smallmatrix}$ erhalten (*o*-Carbonylphenylorthophosphorsäure), die nach der von dem einen von uns angewandten Nomenklatur⁴⁾ als Salicyl-*O*-phosphinsäure zu bezeichnen wäre.

Es erschien danach nicht unwahrscheinlich, dass sich auch eine Salol-*O*-phosphinsäure, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.PO(OH)_2 \end{smallmatrix}$, erhalten liesse, welche uns in mancher Beziehung nicht uninteressant erschien. Wir haben dieselbe in der That leicht und in guter Ausbeute erhalten. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salol entstand zunächst ein Salol-*O*-tetrachlorophosphin, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.PCl_4 \end{smallmatrix}$, welches durch längeres Behandeln mit Schwefeldioxyd in das Oxychlorophosphin, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.POCl_2 \end{smallmatrix}$, überging. Letzteres endlich lieferte bei der Zersetzung mit Wasser in Benzollösung die Salol-*O*-phosphinsäure im krystallisierten Zustande. Sie hat, so erhalten, die Zusammensetzung: $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.P(OH)_4 \end{smallmatrix}$ oder $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.PO(OH)_2 \end{smallmatrix} + H_2O$ und verliert 1 Mol. Wasser beim gelindem Erwärmern oder beim Trocknen im Exsiccator neben Schwefelsäure. Von dieser Säure liess sich leicht eine Reihe von Derivaten erhalten.



Bringt man 1 Mol. Salol (38 g) und etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen (wir wandten gewöhnlich $1\frac{1}{3}$ Mol. oder 50 g an), so erfolgt unter lebhafter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure sofort Einwirkung, die, wenn die Reaction nachlässt, durch vorsichtiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Man erhält so eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer harten weissen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung ist, wenn man bedenkt, dass

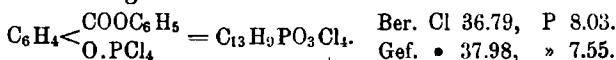
¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 308.

²⁾ Ann. d. Chem. 239, 314.

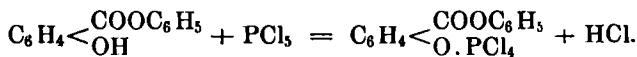
³⁾ Ann. d. Chem. 239, 306.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2556.

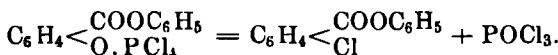
sie ein Derivat des Phosphorpentachlorids ist, äusserst beständig. Von Wasser wird sie nur allmählich verändert und erst beim Erwärmen gelöst. Doch gelang es nicht, das Tetrachlorphosphin ganz unverändert umzukristallisiren; zur Reinigung mussten wir uns begnügen, die Verbindung zur Entfernung überschüssigen Phosphorpentachlorids kurze Zeit mit Schwefeldioxyd zu behandeln und das gebildete Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vacuum zu entfernen. Die Analyse konnte dann nur annähernd richtige Zahlen ergeben.



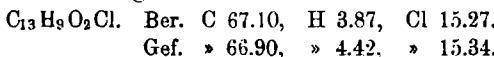
Das Tetrachlorphosphin bildet so erhalten eine weisse, kristallinische Masse, die bei etwa 44° schmilzt und in Wasser oder Alkali klar löslich ist. Es entsteht entsprechend der Gleichung:



Verläuft bei der Darstellung der Verbindung die Reaction zu heftig, so bildet sich daneben immer etwas eines in Wasser und Alkalien unlöslichen Körpers, der sich als Orthochlorbenzoësäurephenylester, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$, erwies. Dieser wird leicht und glatt durch Erhitzen des Tetrachlorphosphins im Rohr auf $180-200^\circ$ während 12 Stunden erhalten, indem sich Phosphoroxychlorid abspaltet:



Durch Behandeln mit Wasser und Umkristallisiren aus Alkohol liess sich die Verbindung leicht im reinen Zustand erhalten:



Der (bisher noch nicht bekannte) Orthochlorbenzoësäurephenylester bildet derbe, farblose Krystalle, die bei 37° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser nicht löslich sind.



Alle Derivate des Phosphorpentachlorides, welche den Rest PCl_4 enthalten, werden nach den Erfahrungen von Michaelis leicht durch Schwefeldioxyd in die Oxychlorophosphine übergeführt. Wir liessen deshalb auf das Salol-O-tetrachlorphosphin das genannte Dioxyd einwirken, mussten jedoch dies Gas 5 Stunden lang zu dem auf $130-135^\circ$ erhitzten Chlorid hinzuleiten, um eine völlige Umsetzung zu erzielen. Das Salol-O-tetrachlorphosphin ist also gegen Schwefeldioxyd ganz besonders beständig. Nachdem das gebildete Thionylchlorid völlig

verflüchtigt war, hinterblieb das Oxychlorphosphin als gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu rein weissen Krystallen erstarnte. Das Product erwies sich schon jetzt als annähernd rein.

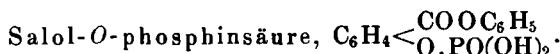
$C_{13}H_9PO_4Cl_2$. Ber. Cl 21.43, P 9.37.
Gef. » 19.90, » 8.55.

Die Ausbeute betrug von 38 g Salol und 50 g Phosphorpentachlorid 57 g.

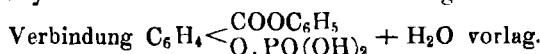
Völlig rein wird die Verbindung durch Destillation im luftverdünnten Raum erhalten, wobei jedoch ein ziemlich beträchtlicher Theil Zersetzung erleidet, sodass diese Methode zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist:

Ber. Cl 21.43, P 9.37.
Gef. » 21.72, » 9.29.

Das Salol-*O*-oxychlorphosphin bildet weisse, glänzende Krystalle, die bei 70—71° schmelzen und zwischen 125 und 135° bei 13 mm Druck unter theilweiser Zersetzung destilliren.



Lässt man auf das Salol-*O*-tetrachlorphosphin Wasser einwirken, so gelingt es nicht, die entsprechende Säure zu erhalten, da diese durch die sich bildende Salzsäure zersetzt wird. Dagegen wird die *O*-Phosphinsäure leicht durch Zusatz von Wasser zu der Benzollösung des Oxychlorphosphins gewonnen. Zu diesem Zweck wurden 16 g des Salol-*O*-oxychlorphosphins in 182 g Benzol gelöst, 2 g Wasser hinzugefügt und das Ganze in einem grossen Glascylinder neben Natronkalk und Aetzkali gebracht. Da die feuchte Salzsäure leichter aufgenommen wird, brachten wir unten in den Cylinder noch eine Schale mit Wasser. Im Verlauf von 24 Stunden hatte sich die Säure fast quantitativ aus der Benzollösung abgeschieden. Nach dem Umrütteln aus warmem Benzol ergaben die Analysen, dass die

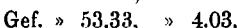


$C_{13}H_{13}PO_7$. Ber. C 50.00, H 4.17, P 9.94.
Gef. » 50.24, 50.08, » 4.12, 4.21, » 10.25, 9.82.

Beim Trocknen im Luftbad auf 58—60° während 24 Stunden, betrug der Gewichtsverlust 6.43 pCt., beim Trocknen im Exsiccator neben Schwefelsäure (6 Wochen lang) 5.69 pCt., während sich ein solcher für 1 Mol. Wasser zu 5.77 pCt. berechnet.

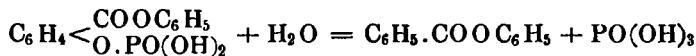
Die Salol-*O*-phosphinsäure mit 1 Molekül H_2O lässt sich als Derivat der Pentahydroxylphosphorsäure bezeichnen, wofür man auch

die Existenz eines unten beschriebenen vierbasischen Silbersalzes anführen kann. Sie würde dann die Constitution $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.P(OH)_4 \end{smallmatrix}$ besitzen. Sie bildet weisse, perlmuttenglänzende Krystalle, die bei 62° schmelzen und in Wasser sehr leicht, in Chloroform, Eisessig und heissem Benzol leicht löslich sind. Im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst die Säure anfangs und erstarrt dann wieder zu der Säure $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ O.PO(OH)_2 \end{smallmatrix}$.

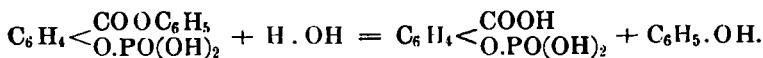


Diese Säure bildet derbere Krystalle, als die mit 1 Mol. Wasser, und schmilzt bei 88° .

Löst man die Salol-*O*-phosphinsäure in Wasser, erhitzt zum Sieden und verdampft zur Trockne, so zieht Wasser Phosphorsäure aus, während Aether Salol aufnimmt. Es findet also Spaltung im Sinne der Gleichung:



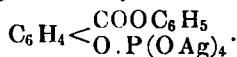
statt. In ähnlicher Weise wirkte auch Erhitzen der Säure mit 3-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade; es war völlige Spaltung in Phosphorsäure und Salol eingetreten. Bei zweistündigem Erwärmen der Salol-*O*-phosphinsäure mit $1\frac{1}{2}$ -prozentiger Salzsäure auf 37° blieb die Säure dagegen fast unverändert, sodass also auch bei innerer Darreichung die Phosphinsäure den Magen unverändert passiren würde. Durch Zusatz von Alkali zu Salolphosphinsäure in geringem Ueberschuss, ohne zu erwärmen, tritt Spaltung in Phenol und Salicyl-*O*-phosphinsäure ein:



Das Phenol konnte aus der mit Kohlensäure gesättigten alkalischen Lösung ausgezogen werden und liess sich leicht durch Eisenchlorid und durch Bromwasser identifizieren. Nach Zusatz von Salzsäure zu der vom Phenol befreiten Flüssigkeit nahm Aether keine Salicylsäure auf; es musste diese also in Verbindung mit Phosphorsäure in Lösung sein. Beim Eindampfen der sauren Lösung schied sich jedoch Salicylsäure ab, und es war Phosphorsäure nachweisbar, in Uebereinstimmung damit, dass sich die Salicyl-*O*-phosphinsäure beim Eindampfen mit Säuren zersetzt.

Erwärm't man dagegen Salol-*O*-phosphinsäure mit Alkalilauge oder dampft die vermischten Lösungen ein, so tritt völlige Spaltung in Salicylsäure, Phosphorsäure und Phenol ein.

Salol-O-phosphinsaures Silber. Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge von Ammoniak und fügt eine concentrirte Lösung von Silbernitrat hinzu, so entsteht ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der nach dem Trocknen bei wiederholten Darstellungen, dem Silbersalz einer Tetrahydroxylsäure, wenn auch nicht ganz genau, entsprach, also dem Salz



$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Ag}_4\text{PO}_7$. Ber. Ag 58.38. Gef. Ag 59.58, 57.08.

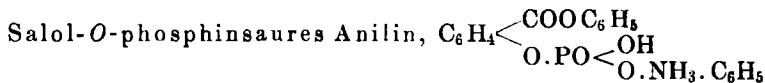
Als jedoch in derselben Weise, aber bei einer Temperatur unter 0° verfahren wurde, entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag des normalen Salzes $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \swarrow \\ \text{O.PO(OAg)}_2 \end{array}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Ag}_2\text{PO}_6$. Ber. Ag 42.52. Gef. Ag 42.61.



Entsteht durch Zusatz von essigsaurem Blei zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure als krystallinischer, aus feinen Blättchen bestehender Niederschlag.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{PbPO}_6$. Ber. Pb 41.48. Gef. Pb 42.02.

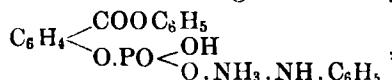


Dies gut krystallisirende Salz wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle der Componenten in weissen Nadeln erhalten, die bei 161° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich sind.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NPO}_6$. Ber. C 58.91, H 4.65, N 3.62.

Gef. » 59.01, » 4.72, » 3.83.

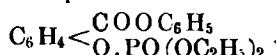
Das in entsprechender Weise dargestellte Phenylhydrazinsalz,



bildet weisse, bei 141° schmelzende Nadelchen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PO}_6$. Ber. N 6.97. Gef. N 7.24.

Salol-O-phosphinsäurediäthylester,



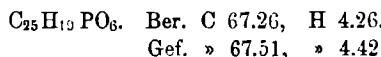
Nicht völlig rein wird dieser Ester erhalten, indem man das Oxychlorophosphin in Alkohol löst, zum Sieden erhitzt und mit Wasser versetzt. Der Ester scheidet sich alsdann als Oel aus, das mit

Aether aufgenommen wird. Die Lösung trocknet man mit Kaliumcarbonat, filtrirt und destillirt den Aether ab. Der Ester bleibt dann als farblose, dicke Flüssigkeit zurück, die bei der Analyse nicht genau stimmende Zahlen gab. Es wurde deshalb das Oxychlorphosphin mit in Benzol suspendirtem trocknem Natriumäthylat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, vom gebildeten Chlornatrium abfiltrirt und der Rückstand im luftverdünnten Raum destillirt. Das bei 105—115° unter 13 mm Druck erhaltene Destillat erwies sich als rein:



Salol-O-phosphinsäurediphenylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{O.PO(OCC}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$

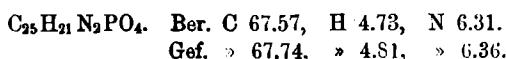
Der Ester wird nur durch Einwirkung von Phenolnatrium auf das Oxychlorphosphin erhalten. Man löst eine gewogene Menge von Phenol in trockenem Benzol, fügt die berechnete Menge metallisches Natrium in Bandform hinzu, erhitzt am Rückflusskühler, bis das Natrium verschwunden ist und versetzt dann mit der berechneten Menge des in Benzol gelösten Salol-O-oxychlorphosphins. Nachdem mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt war, wurde filtrirt, das Benzol abdestillirt und der ölige Rückstand abgekühlt. Derselbe erstarrte alsdann leicht und lieferte beim Umkristallisiren aus Alkohol den reinen Ester:



Der Salol-O-phosphinsäurephenylester bildet wasserhelle Kristalle, die bei 76—77° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Die Ausbeute an den Ester beträgt 50 pCt.

Dianilid der Salol-O-phosphinsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{O.PO(NH.C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$

Bringt man 1 Mol. des O-Oxychlorphosphins mit 4 Mol. Anilin zusammen, so erfolgt unter Wärmeentwickelung sofort Reaction. Zur Beendigung derselben erhitzt man bis zur völligen Verflüssigung und behandelt nach dem Erkalten den harzigen Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure. Es wird alsdann salzaures Anilin aufgenommen, während das gebildete Dianilid zurückbleibt, das man aus Alkohol umkristallisiert.



Das Anilid bildet feine weisse Nadeln, die bei 174—175° schmelzen und in Alkohol sowie in Eisessig leicht, in heissem Benzol und Chloroform schwerer löslich sind. Das

p-Ditoluid der Salol-*O*-phosphinsäure,



wird durch Einwirkung von 4 Mol. *p*-Toluidin auf die ätherische Lösung von 1 Mol. des Oxychlorphosphins erhalten. Die vom abgeschiedenen salzauren Toluidin abfiltrte ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten einen ölichen Rückstand, der mit verdünnter Salzsäure abgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird.



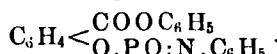
Das Toluid bildet feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 146° schmelzen.

Wir bemerken noch, dass ein Amid der Salol-*O*-phosphinsäure durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf das Oxychlorphosphin nicht zu erhalten war. Das Diphenylhydrazid,
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{O.PO} < \begin{matrix} \text{NH.NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.NH.C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \end{matrix}$, dagegen liess sich in ähnlicher Weise

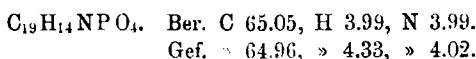
wie das Anilid leicht darstellen und bildete derbe, weisse Nadeln, die bei 170° schmelzen.



Oxyphosphazoverbindung der Salol-*O*-phosphinsäure,



A. Michaelis und dessen Schüler haben gezeigt, dass durch Einwirkung von salzaurem Anilin auf Phosphoroxychlorid oder Derivate desselben sehr beständige Oxyphosphazoverbindungen entstehen. Eine solche wird auch durch Einwirkung von Salol-*O*-oxychlorphosphin auf salzaures Anilin erhalten. Es wurden zu diesem Zweck 9 g des Oxychlorphosphins und 4 g salzaures Anilin mit wenig Xylol zu einem dicken Brei angerieben und das Ganze 12 Stunden lang im Oelbad auf 180° erhitzt, wobei lebhaft Salzsäure entwich. Das zugesetzte Xylol wurde alsdann durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser abgewaschen. Die schmutzig-braune Masse, welche chlorfrei war, wurde getrocknet und aus Alkohol oder aus Benzol umkristallisiert. Die farblose, krystallinische Masse ergab für obige Formel stimmende Zahlen.



Die Verbindung schmilzt bei 152° und ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Das Destillat ist anfangs zähe, erstarrt aber beim Reiben und zeigt dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt. Eine Stickstoffbestimmung ergab z. B.:

Ber. N 3.99. Gef. N 4.11.

Wahrscheinlich muss die Formel dieser Verbindung wie die aller Oxyphosphazoverbindungen verdoppelt werden.

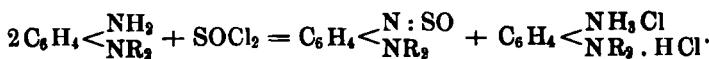
Rostock, August 1898.

871. A. Francke: Ueber einige Thionylverbindungen substituierter *p*-Phenyldiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Buntrock¹⁾ hat früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Phenyldiamin in Benzollösung das Thionyl-*p*-phenyldiamin, $C_6H_4<^N:\text{SO}$, in gelben Krystallen erhalten wird, und Michaelis und Petow²⁾ zeigten vor kurzer Zeit, dass hierbei als Nebenproduct auch die Monoverbindung $C_6H_4<^{\text{NH}_2}\text{N}:\text{SO}$ in rothen Krystallen entsteht, welche durch die NH₂-Gruppe noch basische Eigenschaften besitzt. Ich habe schon vor einiger Zeit entsprechende Thionylverbindungen der substituierten Phenylamine von der Formel $C_6H_4<^{\text{NH}_2}_{\text{NR}_2}$ dargestellt, die leicht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf diese Amine entstehen:



Diese Thionylamine bilden dunkelrothe, derbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer und sind beständiger, als das Mono- und Di-Thionylphenyldiamin. Sie werden durch Wasser nur allmählich verändert, lösen sich in Säuren sofort unter Zersetzung und bilden in Benzol- oder Aether-Lösung, mit trockner Salzsäure behandelt, salzaure Salze, die sich in Berührung mit Wasser zersetzen. An der Luft gehen sie in die entsprechenden Thionaminsäuren über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 261.

²⁾ Diese Berichte 31, 984. Es ist dort durch einen Druckfehler der Name Petow statt Petow angegeben.