

sobald ich wieder über reichlicheres Material verfüge. Bei der Gewinnung des bisher verarbeiteten Materials hatte ich mich der werthvollen Unterstützung der Chemischen Fabrik a. A. (vorm. E. Schering) hier, sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen zu erfreuen, denen ich dafür zu grossem Danke verpflichtet bin.

Bei der Ausführung dieser, zum Theil die grössten Ansprüche an die Geduld des Experimentators stellenden Arbeit hat sich Hr. Dr. Ernst Ziegler mit grosser Sorgfalt und Ausdauer bethätigt.

Berlin, im April 1901.

198. A. Michaelis und A. Flemming: Ueber die Phosphinsäuren des Dibenzylmethans und des Oxymethylencamphers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Nachdem von dem Einen von uns die organischen Phosphorverbindungen, welche den Phosphor an Kohlenstoff, an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden enthalten, näher charakterisirt waren, musste es möglich sein, die Natur organischer Phosphorverbindungen, welche zufällig früher von verschiedenen Chemikern erhalten waren, deren Constitution aber noch unbekannt war, näher aufzuklären. Solche Verbindungen sind z. B. die Säure, welche C. Graebe bei der Darstellung des Dibenzylmethans durch Reduction von Dibenzylketon, und der sogenannte Phosphorigsäureester des Oxymethylencamphers, den L. Claisen bei der Darstellung des Oxymethylencampherchlorides als Nebenproduct erhielt. Es ist uns gelungen, die Constitution beider Verbindungen aufzuklären; sie gehören zu den Kohlenstoff¹⁾-Phosphorverbindungen und sind Phosphinsäuren von der Constitution $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OH)_2$ und $C_9H_{14}O \cdot C:CH \cdot PO(OH)_2$.

1. Dibenzylmethanphosphinsäure und Derivate.

Durch Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhielt, wie schon angeführt, C. Graebe²⁾ neben Dibenzylmethan eine phosphorhaltige Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{17}PO_3$, in welcher er schon damals eine Phosphinsäure vermuthete, ohne jedoch die Constitution derselben festzustellen. Durch Destillation der Säure mit Natronkalk erhielt er der Haupt-

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 194, 195. ²⁾ Diese Berichte 7, 1627 [1874].

sache nach Toluol, dem wenig eines bei 300° siedenden Kohlenwasserstoffs und vielleicht etwas Aethylbenzol beigemischt war.

Zur näheren Untersuchung der Säure stellten wir dieselbe nach der Vorschrift von Graebe in grösserer Menge dar, indem in Einschmelzröhren je 10 g Dibenzylketon mit 12 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und 2.5 g amorphem Phosphor 6 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Das dickflüssige Reactionsproduct wurde mit concentrirter Natronlauge versetzt, dem erhaltenen Krystallbrei durch Aether der Kohlenwasserstoff entzogen und das Salz in wenig Wasser gelöst.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel die Phosphinsäure krystallinisch aus und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Sie bildete dicke, grosse Nadeln, schmolz bei 142° und löste sich leicht in Alkohol, Aether und heissem, sehr wenig in kaltem Wasser. Die Analyse bestätigte die von Graebe aufgestellte Formel $C_{15}H_{17}PO_3$.

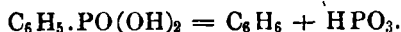
0.1429 g Sbst.: 0.3421 CO_2 , 0.0798 H_2O . — 0.3998 g Sbst.: 0.1584 $Mg_2P_2O_7$.

$C_{15}H_{17}PO_3$. Ber. C 65.21, H 6.16, P 11.23.

Gef. » 65.68, » 6.36, » 11.05.

Die Säure reducirte Quecksilberchloridlösung nicht, sodass kein Abkömmling der phosphorigen Säure vorliegen konnte. Um festzustellen, ob der Phosphor an Sauerstoff oder an Kohlenstoff gebunden sei, wurde die Säure sowohl mit concentrirter Salzsäure eingedampft, als auch im Einschmelzrohr mit dieser Säure erhitzt. In beiden Fällen wurde keine Phosphorsäure abgespalten, während alle O-Phosphinsäuren in dieser Weise zerlegt werden. Es musste also der Phosphorsäurerest an Kohlenstoff gebunden sein. Bestätigt wurde dies durch das Verhalten der Säure gegen Phosphorpentachlorid; es entstand so ein unter vermindertem Drucke unzersetzt flüchtiges Oxychlorphosphin $(C_6H_5.CH_2)_2CH.POCl_2$ (siehe unten), das mit Wasser die Säure wieder zurückbildete und mit Anilin, Ammoniak, Phenylhydrazin wohlcharakterisirte Derivate lieferte.

Um die Natur des mit dem Phosphinsäurerest verbundenen organischen Radicals festzustellen, wurde die Säure trocken destillirt. Alle Phosphinsäuren spalten sich dabei so, dass ein Kohlenwasserstoff und Metaphosphorsäure entstehen z. B.



Die Untersuchung des gebildeten Kohlenwasserstoffs musste über die Constitution des genannten Radicals Aufschluss geben.

Während Graebe bei der Destillation der Säure mit Natronkalk hauptsächlich Toluol erhielt, ergab die trockne Destillation der Säure für sich nur wenig Toluol und hauptsächlich einen bei 290—300° siedenden Kohlenwasserstoff, der dem Dibenzylmethan

ähnlich sah, dem aber noch ein phosphinartig riechender Körper anhaftete. Dieser konnte durch Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden.

Nach dem Trocknen und wiederholter fractionirter Destillation wurde alsdann ein farbloser, aromatisch riechender, gegen 300° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, welcher die Zusammensetzung des Dibenzylmethans besass.

0.1432 g Sbst.: 0.4815 g CO₂, 0.1086 H₂O.

C₁₅H₁₆. Ber. C 91.83, H 8.17.

Gef. » 91.70, » 8.42.

Um nun festzustellen, ob dieser Kohlenwasserstoff in der That mit Dibenzylmethan identisch sei, haben wir von reinem Dibenzylmethan, das neben der Phosphinsäure bei der Reduction des Dibenzylketons erhalten wurde, einige Derivate dargestellt und diese mit den unter den gleichen Bedingungen aus dem abgespaltenen Kohlenwasserstoff erhaltenen Producten verglichen.

Tetranitrodibenzylmethan, C₁₅H₁₂(NO₂)₄. Reines Dibenzylmethan wurde in rauchende Salpetersäure getropft und die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wodurch sich ein gelbes Oel abschied, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Verbindung wurde mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt und bildete dann weisse Krystallnadelchen, welche bei 162 — 164° schmolzen. Die Analyse ergab, dass eine Tetranitroverbindung vorlag.

0.1419 g Sbst.: 18.5 ccm N (14°, 762 mm). — 0.1892 g Sbst.: 24.4 ccm N 16°, 766 mm).

C₁₅H₁₂N₄O₈. Ber. N 14.89. Gef. N 15.31, 15.10.

Dinitrodibenzylmethan, C₁₅H₁₄(NO₂)₂. Die Verbindung wurde durch Eintropfen von rauchender Salpetersäure in eine Lösung von Dibenzylmethan in Eisessig erhalten. Durch Eingiessen in Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt, bildete die Verbindung weisse Nadelchen, die bei 139° schmolzen.

0.1412 g Sbst.: 12.4 ccm N (16°, 764 mm).

C₁₅H₁₄N₂O₄. Ber. N 9.79. Gef. N 10.08.

Es wurde nun der durch trockne Destillation der Phosphinsäure erhaltene Kohlenwasserstoff in der gleichen Weise wie das Dibenzylmethan mit Salpetersäure behandelt und festgestellt, dass so dieselben Nitroverbindungen entstehen. Danach kann kein Zweifel bestehen, dass die untersuchte Verbindung in der That Dibenzylmethanphosphinsäure ist. Dass der Phosphinsäurerest an das Kohlenstoffatom des Methans bzw. Carbonylrestes getreten ist, erscheint ebenfalls fast zweifellos. Die Bildung der Säure kann in folgender Weise erfolgen:

$$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CO + 2H_2O + P + J = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO_3H_2 + HJ.$$

Das nach dieser Gleichung nöthige Jod bildet sich bei der Reduction des Ketons durch die Jodwasserstoffsäure zu Dibenzylmethan.¹⁾

Zur weiteren Charakterisirung der Säure haben wir noch einige Derivate derselben dargestellt.

Silbersalz, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OAg)_2$. Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet wurde. Die Zusammensetzung desselben entsprach dem neutralen Salz, doch enthält der Niederschlag sehr leicht etwas zu wenig Silber.

0.2314 g Sbst.: 0.1349 g Ag Cl.

$C_{15}H_{15}PO_3Ag_2$. Ber. Ag 44.08. Gef. Ag 43.86.

Anilinsalz, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO < \begin{smallmatrix} OH \\ O.NH_3.C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Durch Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung erhalten, bildet das Salz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, seidenglänzende Nadeln und schmilzt bei 126° .

0.1441 g Sbst.: 0.3626 g CO_2 , 0.0886 g H_2O . — 0.1135 g Sbst.: 4.2 ccin N (23° , 760 mm).

$C_{21}H_{21}NPO_3$. Ber. C 68.29, H 6.50, N 3.79.

Gef. » 68.55, » 5.73, » 4.17.

Das Phenylhydrazinsalz von analoger Zusammensetzung bildet, in gleicher Weise erhalten, weisse Nadeln und schmilzt bei $148-149^\circ$.

0.1034 g Sbst.: 6.8 ccin N (23° , 766 mm).

$C_{21}H_{25}N_2PO_3$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.47.

Dibenzylmethanoxychlorphosphin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot POCl_2$. Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. der Säure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im offenen Kölbchen erhalten und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

0.1736 g Sbst.: 0.1605 g Ag Cl. — 0.3486 g Sbst.: 0.1167 g $Mg_2P_2O_7$

$C_{15}H_{15}POCl_2$. Ber. Cl 22.68, P 9.90.

Gef. » 22.81, » 9.32.

Das Oxychlorphosphin bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit, welche unter einem Drucke von 20 mm bei 228° siedet und ein spec. Gew. von 1.036 bei 15° besitzt. Durch Wasser wird es leicht wieder in die Säure übergeführt.

Dibenzylmethanphosphinsäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO_2$ entsteht nach der allgemeinen, von dem Einen von uns angegebenen

¹⁾ Es gelang uns bis jetzt nicht, durch Erhitzen von anderen aromatischen Ketonen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ähnliche Phosphinsäuren zu erhalten. Doch sollen diese Versuche noch fortgesetzt werden.

Methode¹⁾ durch Erhitzen gleicher Mol.-Gew. der Säure und des Oxychlorphosphins in Benzollösung und wird durch Zusatz von Petroläther ausgeschieden.

0.1422 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₅H₁₅PO₂. Ber. C 69.76, H 5.81.

Gef. » 69.85, » 6.08.

Das Anhydrid bildet weisse tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 151°.

Anilid der Dibenzylmethanphosphinsäure,
(C₆H₅.CH₂)₂CH.PO(NH.C₆H₅)₂.

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. des Oxychlorphosphins mit 4 Mol.-Gew. Anilin, Erhitzen bis zur völligen Verflüssigung des Gemisches und Ausziehen des Reactionproductes mit verdünnter Salzsäure erhalten. Das zurückbleibende Anilid wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1868 g Sbst.: 0.5226 g CO₂, 0.1089 g H₂O. — 0.2054 g Sbst.: 12 ccm N (24°, 767 mm).

C₂₇H₂₇PN₂O. Ber. C 76.05, H 6.37, N 6.57.

Gef. » 76.29, » 6.47, » 6.61.

Das Anilid bildet weisse, derbe Nadeln, schmilzt bei 196° und ist leicht in Alkohol, sowie in heissem Benzol und Chloroform löslich.

Durch Einwirkung von concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit auf das Oxychlorphosphin entsteht die

Dibenzylmethanphosphinaminsäure, (C₆H₅.CH₂)₂CH.PO< $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$,

welche weisse, glänzende Blättchen bildet, die bei 230° zusammensintern und bei 244° schmelzen.

0.1115 g Sbst.: 5.2 ccm N (25°, 767 mm).

C₁₅H₁₅NPO₂. Ber. N 5.09. Gef. N 5.25.

Auch ein Silbersalz dieser Verbindung wurde als weisser Niederschlag erhalten.

Das Phenylhydrazid, (C₆H₅.CH₂)₂CH.PO(NH.NH.C₆H₅)₂, wird in ähnlicher Weise wie das Anilid, jedoch in ätherischer Lösung dargestellt und scheidet sich beim Verdunsten des Filtrats als rasch erstarrendes Oel aus.

0.1130 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 762 mm).

C₂₇H₂₅PN₂. Ber. N 12.28. Gef. N 12.43.

Es bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadeln, die bei 164° schmelzen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 207.

Der Diäthylester, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Auflösen des Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Rein wird er jedoch nur durch Einwirkung einer ätherischen Lösung des Oxychlorphosphins auf trocknes Natriumäthylat erhalten.

0.2249 g Sbst.: 0.5708 g CO_2 , 0.1589 g H_2O .

$C_{19}H_{25}PO_3$. Ber. C 68.67, H 7.53.

Gef. » 69.01, » 7.84.

Der Ester bildet eine dicke, unter 20 mm Druck bei 240° siedende Flüssigkeit.

Leichter erhält man den

Diphenylester, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OC_6H_5)_2$,

durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Oxychlorphosphins mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf $115-120^\circ$. Er bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, harte Prismen, die bei 120° schmelzen.

0.1120 g Sbst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .

$C_{27}H_{25}PO_3$. Ber. C 75.70, H 5.80.

Gef. » 75.54, » 6.18.

Der entsprechende Kresolester schmilzt bei 131° .

2. Die Phosphinsäure des Oxymethylenamphers und deren Derivate.

Diese Verbindung wurde von L. Claisen¹⁾ bei der Darstellung des Oxymethylenamphers als Nebenproduct erhalten. Es schien ihm in derselben ein saurer Phosphorigsäureester, $C_{10}H_{14}O:CH \cdot O \cdot P(OH)_2$, vorzuliegen. Wir stellten dieselbe genau nach der Vorschrift Claisen's durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid auf 3 Mol.-Gew. Oxymethylenampher und Behandeln des Productes mit Wasser, Aether, Sodalösung dar. Aus der alkalischen Lösung fiel die Säure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reichlich aus und wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Diese so dargestellte Verbindung bildete farblose Nadelchen, löslich in heissem Wasser, Alkohol, siedendem Benzol und zeigte den von Claisen angegebenen Schmp. $113-115^\circ$.

Die Formel ergab sich bei der Analyse übereinstimmend mit Claisen (der eine Phosphorbestimmung ausgeführt hatte), zu $C_{11}H_{17}PO_4$, jedoch enthielt die Verbindung lufttrocken $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das bei 110° entwich.

0.5581 g Sbst.: 0.0217 g Gewichtsverlust bei 110° . — 0.1291 g Sbst.: 0.2478 g CO_2 , 0.0887 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 0.0851 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4293 g Sbst.: 0.1868 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{11}H_{17}PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 3.55, C 52.17, H 7.11, P 12.23.

Gef. » 3.88, » 52.12, » 7.59, » 12.18.

¹⁾ Bishop, Claisen und Sinclair, Ann. d. Chem. 281, 363.

Die bei 110° getrocknete Säure gab für die Formel $C_{11}H_{17}PO_4$ stimmende Zahlen:

0.1166 g Sbst.: 0.2316 g CO_2 , 0.0751 g H_2O . — 0.2865 g Sbst.: 0.1298 g $Mg_2P_2O_7$.

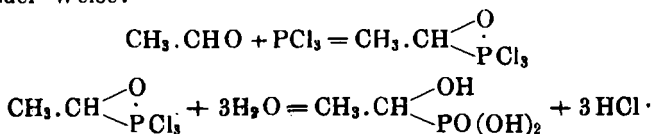
$C_{11}H_{17}PO_4$. Ber. C 54.09, H 6.96, P 12.70.

Gef. » 54.19, » 7.15, » 12.68.

Die Säure erwies sich bei wiederholtem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure als völlig beständig, während alle Phosphorigsäureester (oder *O*-phosphinigen Säuren) sehr unbeständig sind, bezw. unter Abspaltung von phosphoriger Säure zerfallen. Ein solcher Ester ist z. B. die von Kunz¹⁾ mittelst des Naphtol-*O*-chlorphosphins dargestellte *O*-Phosphinige Säure, $C_{10}H_7O.PO_2H_2$. Diese lässt sich nur schwierig darstellen und zerfällt schon beim Erwärmen mit Wasser in Naphtol und phosphorige Säure. Eine phenol-*O*-phosphinige Säure, $C_6H_5O.P(OH)_2$, ist dagegen überhaupt nicht zu erhalten, indem das Chlorphosphin mit Wasser immer in phosphorige Säure und Phenol zerfällt²⁾.

Die wässrige Lösung der Säure reducirt ferner Quecksilberchloridlösung auch beim Erhitzen nicht und giebt mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz, während phosphinige Säuren in beiden Fällen nur reducirend wirkt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid endlich war ein im luftverdünnten Raume unzersetzt siedendes Oxychlorphosphin, $C_{10}H_{14}O.CH.POCl_2$, zu erhalten, das sich in ein Anilid, Toluid, einen Aethylester u. s. w. überführen liess. Danach kann man es wohl als sicher betrachten, dass in der That in dieser phosphorhaltigen Säure der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist und also eine Kohlenstoff-Phosphinsäure, $C_{10}H_{14}O.CH.PO(OH)_2$, vorliegt. Es fragt sich nun, wie eine solche durch die Wirkung des Phosphortrichlorids entstehen kann. Es giebt in der That Analogiefälle, dass durch dieses Chlorid Phosphinsäuren entstehen, nämlich die Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone. Im ersteren Fall entstehen die von Fossek³⁾ entdeckten Oxyphosphinsäuren, im letzteren Fall über das Diacetonylphosphorchlorid die Diacetonphosphinsäure. Die Bildung der letzteren Verbindung ist völlig aufgeklärt, während bei der Entstehung der Oxyphosphinsäuren das primäre Product nicht isolirt werden konnte.

Nach dem Einen von uns verläuft die Reaction wahrscheinlich in folgender Weise:

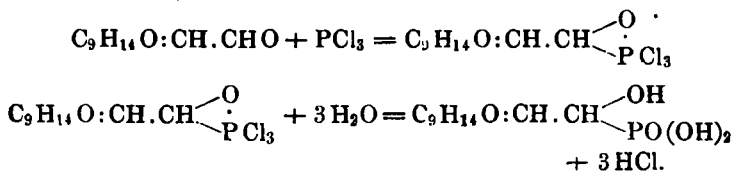


¹⁾ Diese Berichte 27, 2557 [1894].

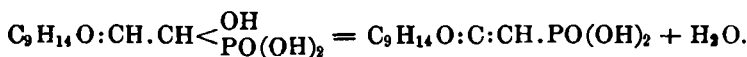
²⁾ E. Noack, Ann. d. Chem. 218, 90.

³⁾ Chem. Centralbl. 1884, 454; 1885, 88; 1886, 321.

Entsprechend dieser Reaction ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Phosphortrichlorides auf den Oxymethylencampher dieser zum Theil in der Aldehydform reagirt und so zunächst eine Oxyphosphinsäure entsteht:



Diese Oxyphosphinsäure verliert dann sofort 1 Mol. Wasser, indem die an CH gebundene Hydroxylgruppe mit dem an das zweite Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom austritt:



In dieser Weise scheint uns die Bildung der Phosphinsäure völlig erklärt zu sein¹⁾.

Wir haben noch folgende Derivate der Säure dargestellt:

Ammoniumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}.\text{NH}_4 \end{array}$. Das Salz hinterbleibt beim Eindampfen einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak. Er bildet weisse Blättchen, die sich leicht in Alkohol und in Wasser lösen.

0.1792 g Subst.: 8.5 ccm N (16°, 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NPO}_4$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.55.

Anilinsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}.\text{NH}_3.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen gleicher Mol.-Gew. der Säure und für sich destillirten Anilins, so scheidet sich das Salz krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 195—196°.

0.1408 g Subst.: 0.3142 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.1261 g Subst.: 4.8 ccm N (14°, 762 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{PO}_4\text{N}$. Ber. C 60.53. H 7.20, N 4.15.

Gef. » 60.84, » 7.29, » 4.29.

Silbersalz. Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein rein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der bei der Analyse immer 1—2 pCt. weniger Silber lieferte, als dem neutralen Salz entspricht. Es muss daher ein Gemisch des neutralen und sauren Salzes vorliegen.

Bleisalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO}_3\text{Pb}$. Das Salz fällt als weisser Niederschlag aus, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung der Säure

¹⁾ Bei der trocknen Destillation der Säure erfolgt weitgehende Zersetzung.

mit essigsurem Blei versetzt. Es bildet getrocknet ein weisses krystallinisches Pulver.

0.5610 g Sbst.: 0.3846 g PbSO_4 . — 0.3151 g Sbst.: 0.2138 g PbSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{PbPO}_4$. Ber. Pb 45.98. Gef. Pb 46.75, 46.23.

Oxychlorphosphin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{POCl}_2$. Die Verbindung wird dargestellt, indem man 1 Mol.-Gew. der Säure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid erhitzt und das Product im luftverdünnten Raume destillirt. Das Oxychlorphosphin geht dann zwischen 175° und 185° über und erstarrt in der Vorlage sogleich zu einer weissen krystallinischen Masse. Man erhält jedoch nur etwa 40 pCt. der berechneten Menge, da sich ein grosser Theil des Productes bei der Destillation zersetzt.

0.1407 g Sbst.: 0.1426 g AgCl . — 0.3516 g Sbst.: 0.1738 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{PO}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 25.26, P 11.04.

Gef. » 25.02, » 10.91.

Das Oxychlorphosphin bildet weisse, tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 51° und geht an der Luft durch Feuchtigkeitsanziehung wieder in die Säure über.

Anilid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{P}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Verbindung muss durch Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Anilin auf eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxychlorphosphins dargestellt werden, da die Substanzen ohne Verdünnung zu heftig auf einander wirken. Das ätherische Filtrat vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin hinterlässt eine harzige Masse, die aus alkoholischer Lösung Krystalle des Anilids liefert.

0.1185 g Sbst.: 7.4 ccm N (12° , 766 mm). — 0.3815 g Sbst.: 0.1065 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PO}_2$. Ber. N 7.10, P 7.86

Gef. » 7.47, » 7.71.

Die Verbindung bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei $227-228^\circ$.

Das *p*-Toluidid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO}(\text{NH}.\text{C}_7\text{H}_7)_2$, wird in analoger Weise erhalten und schmilzt bei 210° .

0.1128 g Sbst.: 6.5 ccm N (13° , 759 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PO}_2$. Ber. N 6.65. Gef. N 6.80.

Auch das *p*-Diphenetidid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wurde dargestellt und analysirt. Es bildet voluminöse, gelbe Nadeln und schmilzt bei 137° .

Diäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Der Ester wird durch Zusatz einer ätherischen Lösung des Oxychlorphosphins zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat erhalten und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

0.1582 g Sbst.: 0.3483 g CO₂, 0.1189 g H₂O.
 C₁₅H₂₅PO₄. Ber. C 60.00, H 8.03.
 Gef. » 60.04, » 8.34.

Der Ester ist eine dickliche Flüssigkeit, die unter 20 mm Druck bei 195—205° siedet und von Wasser zersetzt wird.

Rostock, März 1901.

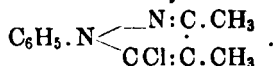
199. A. Michaelis, U. Voss und M. Greiss: Ueber einige Phenylalkyl-5-halogenpyrazole.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von R. Pasternack¹⁾, H. Behn²⁾ und dem Einem von uns haben wir die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf höher alkylirte Phenylmethylpyrazolone untersucht und so in der That eine Reihe wohlcharakterisirter 5-Chlorpyrazole erhalten, die wir im Nachfolgenden kurz beschreiben wollen.

1. 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-chlorpyrazol,



Diese Verbindung ist zuerst von H. Röhmer³⁾ und dem Einem von uns dargestellt, aber nicht weiter untersucht worden. Sie wurde, ganz wie früher angegeben, analog dem Phenylmethylchlorpyrazol erhalten; wir heben nur hervor, dass es nöthig ist, die ätherische Lösung des rohen Chlorpyrazols sorgfältig mit verdünnter Natronlauge auszuschütteln, da sonst bei der Destillation festes salzsaures Salz mit übergehen und das Ablaufrohr verstopfen kann. Die erste Destillation wird immer im luftverdünnten Raume vorgenommen. Die Analyse ergab:

0.0966 g Sbst.: 0.2256 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1205 g Sbst.: 13.8 ccm N (12°, 733 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1004 g AgCl.

C₁₁H₁₁N₂Cl. Ber. C 63.92, H 5.32, N 13.56, Cl 17.19.
 Gef. » 63.66, 63.92, » 5.69, 5.32, » 13.64, » 16.98.

Das Phenyldimethylchlorpyrazol bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, siedet unter Atmosphärendruck bei 287° (Quecksilbersäule ganz in Dampf) unter 12 mm Druck bei 147° und erstarrt beim Abkühlen zu derben, farblosen Krystallen, die bei

¹⁾ Diese Berichte 32, 2398 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2595 [1900].

³⁾ Diese Berichte 31, 3193 [1898].