

317. A. Michaelis und A. Reese: Ueber eine einfache Methode zur Darstellung von Triphenylphosphin.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung haben L. Gleichmann¹⁾ und der eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Phosphenylchlorid und Brombenzol Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, entsteht. Es lag der Gedanke nahe, dass diese Verbindung auch aus Natrium, Phosphorchlorür und Brombenzol sich werde erhalten lassen. Der Versuch hat gezeigt, dass diese Vermuthung vollkommen richtig ist. Versetzt man ein mit dem drei- bis vierfachen Volum Aether verdünntes Gemisch von 1 Molekül Phosphorchlorür und 3 Moleküle Brombenzol mit in dünne Scheiben geschnittenem Natrium, so entsteht nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion, die durch Einstellen des mit einem Rückflusskühler verbundenen Gefässes in kaltes Wasser gemässigt werden muss. Nach etwa 12 Stunden erwärmt man eine Zeit lang am Rückflusskühler, giesst die ätherische Lösung ab, zieht wiederholt mit Aether aus, filtrirt und destillirt aus dem Wasserbade. Es hinterbleibt dann eine dicke Flüssigkeit, die beim Stehen fast völlig erstarrt. Durch Abpressen und KrySTALLISIREN aus heissem Alkohol erhält man sogleich völlig reines Triphenylphosphin, mit allen den früher beschriebenen Eigenschaften.

Da die Ausbeute an Triphenylphosphin eine ziemlich beträchtliche ist, so kann man jetzt diese schöne Verbindung leichter und bequemer darstellen als ein Trialkylphosphin. Wahrscheinlich werden sich auch die homologen tertiären aromatischen Phosphine in ähnlicher Weise erhalten lassen. Mit dahin zielenden Versuchen sind wir beschäftigt.

Aachen, Juni 1882.

318. R. Behrend: Ueber substituirte Sulfamide und Amido-sulfurylchloride.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das früher²⁾ von mir beschriebene Dimethylamidofulfonchlorid, oder wie ich es lieber nennen möchte, Dimethylamidofulfurylchlorid, liefert bei der Einwirkung auf Ammoniak und Aminbasen eine Reihe von substituirten Sulfamiden nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XV, 801.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1810.

Ueber die Darstellung des Tetramethylsulfamids habe ich bereits berichtet.

Diäthylamin wirkt in Chloroformlösung leicht auf das Dimethylamidosulfurylchlorid ein. Eine Abscheidung von salzsaurem Diäthylamin findet nicht statt, da dasselbe ebenso wie das salzsaure Dimethylamin in Chloroform löslich ist¹⁾.

Das Chloroform wird abdestillirt und der hinterbleibende Rückstand mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird nacheinander mit Salzsäure, kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das entstandene Dimethyldiäthylsulfamid in reinem Zustande zurück.

Dasselbe stellt ein gelbes, angenehm aromatisch riechendes Oel dar, welches, schwerer als Wasser, sich darin nicht löst, leicht dagegen von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen wird. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unter geringer Zersetzung. Bei 229° siedet es unter partieller Zersetzung.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$		Gefunden	
C	40.00	39.49	39.60 pCt.
H	8.89	9.29	9.43 »
N	15.55	15.79	— »
S	17.78	17.86	— »

Wenn man Ammoniak in Dimethylamidosulfurylchlorid einleitet, so geht die Reaktion unter Erwärmung vor sich, doch bleibt stets ein Theil des Chlorids unzersetzt. Aus der festgewordenen Masse zieht Aether das entstandene Dimethylsulfamid aus. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt dasselbe in schönen, säulenförmigen Krystallen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden.

Dieselben schmelzen bei 96 — 96.5° und lösen sich in Alkohol, Aether und Wasser.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$		Gefunden	
C	19.36	18.88	pCt.
H	6.44	6.74	»
N	22.58	22.91	»
S	25.81	25.44	»

¹⁾ Anmerkung. Diese Berichte XIV, 722 und 1810 habe ich angegeben, dass sich bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Sulfurylchlorid resp. auf Dimethylamidosulfurylchlorid in Chloroformverdünnung salzsaures Dimethylamin ausscheidet. Spätere Versuche haben indessen ergeben, dass diese Abscheidung aus Chlorammonium bestand, welches seine Entstehung einer Verunreinigung des verwendeten Dimethylamins durch Ammoniak verdankte.

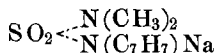
Paratoluidin wirkt auf Dimethylamidofurfurylchlorid unter Erwärmung ein. Man laugt das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, welches das entstandene Dimethylparatolylsulfamid ungelöst zurücklässt. Zur Reinigung wird dasselbe aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, und stellt dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag dar.

Das Sulfamid schmilzt bei 90.5°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwierig dagegen in Benzol.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \leftarrow \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7) \end{matrix}$		Gefunden	
C	50.47	50.05	pCt.
H	6.54	6.75	»

Natronlauge löst das Sulfamid beim Erwärmen und lässt bei genügender Concentration nach dem Erkalten Krystalle ausfallen, denen nach der Analyse und den Reaktionen die Formel



zukommt.

	Berechnet	Gefunden	
Na	9.75	9.06	9.01 pCt.

Durch Salzsäure und Kohlensäure wird aus der wässrigen Lösung das unveränderte Sulfamid wieder ausgefällt. Die Reinigung der Natronverbindung, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit Aether bewerkstelligt, gelingt nicht völlig, da der Körper schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird.

Diäthylamidofurfurylchlorid entsteht wie die entsprechende Methylverbindung bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzsaures Diäthylamin. Der Körper stellt ein gelbes Oel vom Siedepunkt 208° dar, welches der Methylverbindung durchaus gleicht und wie diese nicht völlig rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \leftarrow \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$		Gefunden	
C	27.99	26.99	26.74 pCt.
H	5.83	5.82	5.83 »
N	8.16	7.36	— »
Cl	20.70	22.06	— »
S	18.66	17.95	— »

Beim Erhitzen des Diäthylamidofurfurylchlorids mit Diäthylamin im zugeschmolzenen Rohre auf 60° bildet sich Teträthylsulfamid neben salzsaurem Diäthylamin. Das Sulfamid stellt ein gelbes, bei 249—251°

unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel dar, welches ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das oben beschriebene Dimethyldiäthylsulfamid und wie jenes gereinigt wird.

Die Analyse ergab:

Ber. für	$\text{SO}_2 \cdot \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	Gefunden
C	46.14	46.25 pCt.
H	9.62	9.89 »
N	13.46	13.91 »
S	15.38	15.21 »

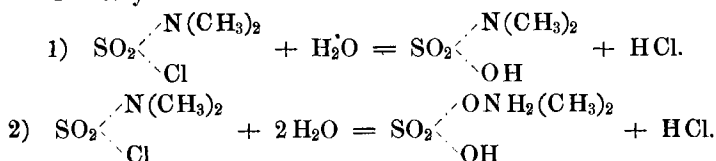
Durch Einleiten von Dimethylamin in Diäthylamidossulfurylchlorid erhält man ein Diäthylsulfamid, welches mit dem aus Diäthylamin und Dimethylamidossulfurylchlorid wahrscheinlich identisch ist. Es siedet wie jenes bei 229° unter partieller Zersetzung; doch mangelte es mir bis jetzt an genügendem Material, um die physikalischen Eigenschaften genauer zu untersuchen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

319. R. Behrend: Ueber Dimethylsulfaminsäure.

(Eingegangen am 5. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Wasser wird Dimethylamidossulfurylchlorid in der Kälte sehr langsam, beim Kochen schneller in Dimethylsulfaminsäure übergeführt. Daneben entsteht durch weitere Zersetzung wenig schwefelsaures Dimethylamin.



Beim Eindampfen erhält man die Dimethylsulfaminsäure als weisse Krystallmasse, deren Lösung Carbonate mit Leichtigkeit zersetzt.

Neutralisirt man dieselbe mit Baryumcarbonat und dampft ein, so bleibt das Baryumsalz der Säure als weisser krystallinischer Rückstand, welcher durch Waschen mit kaltem Alkohol, in dem er wenig löslich ist, gereinigt wird.

Nach der Analyse kommt ihm die Formel

