

Mit Darstellung der Xylylphosphorchlorüre sind nunmehr folgende homologe aromatische Phosphorchlorüre dargestellt und untersucht:

		Schmp.	Sdp.
Phenylphosphorchlorür (Phosphenylchlorid) . . .	flüssig	220°	
Tolylphosphorchlorür {	Ortho . . . . .	flüssig	244°
	Para . . . . .	25°	245°
Xylylphosphorchlorür {	Meta (1. 3. 4) . . . . .	flüssig	256°
	Meta (Gemisch von 134 u. 135)	flüssig	256°
	Para 1. 4. 2 . . . . .	—30°	254°

Wahrscheinlich wird man auch in die meisten anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise den Phosphorchlorürrest einführen können, so dass sich derartige Chloride fast eben so leicht erhalten lassen werden wie die Sulfosäuren.

Aachen, im April 1888.

### 263. Ad. Schenk und A. Michaelis: Ueber phosphorhaltige Derivate des Dimethylanilins und über Quecksilberdimethylanilin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist ausgeführt, dass sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phosphorchlorür leicht aromatische Phosphorchlorüre erhalten lassen. Da nun das Dimethylanilin sich bei vielen Reactionen wie ein Kohlenwasserstoff verhält, so war es nicht unwahrscheinlich, dass sich auch in dieses der Phosphorchlorürrest  $\text{P Cl}_2$  einführen lasse. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt; die Einwirkung erfolgt so glatt, dass sich die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P Cl}_2 \end{smallmatrix} \right.$  oder das Dimethylamidophosphenylchlorid (Dimethylanilinphosphorchlorür) sehr leicht und in grosser Menge erhalten lässt.

Dimethylamidophosphenylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P Cl}_2 \end{smallmatrix} \right.$ .

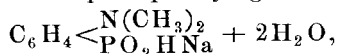
100 g Phosphorchlorür wurden mit 70 g Dimethylanilin gemischt, was ohne Wärmeentwicklung erfolgt, und 20 g sublimirtes reines Aluminiumchlorid unter Abkühlen in kleinen Antheilen allmählich eingetragen, wobei ziemlich heftige Reaction eintritt. Alsdann wurde das

Ganze etwa 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die ölige Flüssigkeit nach dem Erkalten dreimal mit (unter 100° siedendem) Petroleumäther ausgeschüttelt, bis der Rückstand fast fest geworden war. Die klare Flüssigkeit wurde darauf im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand abgekühlt, worauf das Dimethylamidophosphenylchlorid in grossen dünnen, schön ausgebildeten Tafeln auskrystallisirte. Dasselbe wurde mit reinem, trockenem Petroleumäther abgewaschen, in wasserfreiem Aethyläther gelöst und die durch Absetzen (nicht Filtriren) geklärte Lösung aus dem Wasserbade, zuletzt im Vacuum, abdestillirt. Das Dimethylamidophosphenylchlorid hinterbleibt dann als ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit grosskrystallinisch erstarrt. Es ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar und siedet auch unter vermindertem Druck unter theilweiser Zersetzung. Der Siedepunkt liegt unter 120 mm Druck bei 250°. Die Analyse der Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	43.23	43.49 pCt.
H	4.52	4.83 »
P	13.98	13.57 »
Cl	31.94	32.20 »

Das Dimethylamidophosphenylchlorid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ PCl_2 \end{smallmatrix} \right.$ , bildet eine aus dünnen Tafeln bestehende, schwach gelbe Krystallmasse, die bei 66° schmilzt, im reinen Petroleumäther sehr schwer, in Aether etwas leichter, in Benzol und Phosphorchlorür leicht löslich ist. Im festen Zustande an der Luft allmählich zerfliessend, ist es in Lösung sehr empfindlich gegen die geringste Menge von Feuchtigkeit, so dass die klare Lösung sich schon beim Umgiessen unter Ausscheidung eines weissen Pulvers, wahrscheinlich aus dem Chlorhydrat  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ PCl_2 \end{smallmatrix} \right. HCl$  bestehend, trübt. Von Wasser wird es leicht und unter erheblicher Wärmeentwicklung gelöst, indem sich ein intensiver Geruch nach einem Phosphin verbreitet, dessen Isolirung jedoch noch nicht gelungen ist. Dampf man die Lösung ein, so erhält man ein dickes Oel, aus dem sich direct nichts Krystallinisches erhalten lässt. Wird dasselbe mit Natronlauge oder kohlensaurem Natrium behandelt, ausgeschiedenes Dimethylanilin durch Ausschütteln mit Aether entfernt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, so erhält man leicht das

Dimethylamidophosphenyligsaure Natrium,



in grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Dieses Salz lässt sich in grossen Mengen als Nebenproduct aus der fast festen Masse, die beim

Ausschütteln des Rohproductes mit Petroleumäther hinterbleibt, erhalten. Dieselbe besteht neben salzsaurem Dimethylanilin <sup>1)</sup> aus einer Doppelverbindung von Dimethylamidophosphenylchlorid und Chloraluminium, und liefert beim Zersetzen mit Wasser und Zusatz von Natronlauge freies Dimethylanilin und das oben angegebene Natriumsalz in reichlicher Menge. Man destillirt zunächst das abgeschiedene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen über, dampft den Rückstand ein und zieht ihn mit heissem Alkohol aus. Das dimethylamidophosphenyligsaure Natrium geht dann in Lösung und lässt sich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht völlig rein erhalten. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	14.80	14.62 pCt.
C	39.47	39.70 »
H	6.18	5.96 »

Eine Natriumbestimmung des wasserfreien Salzes ergab ferner:

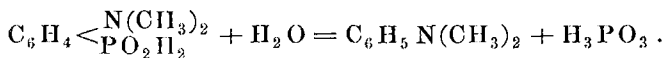
	Berechnet	Gefunden
Na	11.1	10.76 pCt.

Dimethylamidophosphenylige Säure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ PO_2H_2 \end{matrix} \right.$ .

Zur Darstellung dieser Säure versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit essigsäurem Blei, bis kein Niederschlag mehr entsteht, wäscht das ausgefällte Bleisalz völlig aus, trocknet es bei 100° und zersetzt dasselbe, in absolutem Alkohol vertheilt, mit Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt dann die dimethylamidophosphenylige Säure in weissen Nadeln aus. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	51.86	51.75	51.78 pCt.
H	6.49	6.85	6.64 »

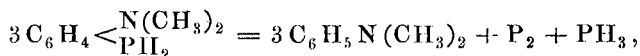
Die Säure schmilzt bei 162°, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich und wird durch Erhitzen der rein wässrigen, oder noch schneller der mit Salzsäure versetzten Lösung sehr leicht in Dimethylanilin und phosphorige Säure zersetzt, während sie in alkalischer und auch in alkoholischer Lösung sehr beständig ist.



Erhitzt man die Säure für sich, so entsteht nicht, wie dies bei der phosphenyligen Säure,  $C_6H_5PO_2H_2$ , und deren Homologen der

<sup>1)</sup> Bei der Einwirkung von  $PCl_3$  auf  $C_6H_5N(CH_3)_2$  wird die gebildete Salzsäure natürlich nicht in freiem Zustande entwickelt, sondern bildet öliges salzsaures Dimethylanilin.

Fall ist, ein Phosphin, hier  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ PH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ , und die entsprechende Phosphinsäure, sondern es bilden sich die Zersetzungsproducte der ersteren, Dimethylanilin, freier Phosphor und Phosphorwasserstoff:



während die Phosphinsäure in Dimethylanilin und Metaphosphorsäure zerfällt. Zum Nachweis der Bildung von Phosphorwasserstoff wurde ein Theil der Säure in einer kleinen Retorte zersetzt, die ganz mit Kohlensäure gefüllt und mit einem Kalilauge enthaltenden Apparat, wie er zur Stickstoffbestimmung angewandt wird, verbunden war. Es liess sich dann das getheilte Rohr des Apparates mehrmals mit reinem Phosphorwasserstoff füllen, der an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte. Das gebildete Dimethylanilin erwies sich, nachdem es durch Auflösen in Salzsäure, Filtriren und Abscheiden mit Natronlauge von aufgelösten und mit überdestilirtem freiem Phosphor befreit war, einer Stickstoffbestimmung nach völlig rein.

Dimethylamidophenylphosphinsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ PO(OH)_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ .

Durch Behandeln der wässrigen Lösung des Dimethylamidophenylchlorids mit Chlor oder Brom lässt sich diese Verbindung nicht erhalten. Nach mehreren Versuchen, dieselbe darzustellen, fanden wir zuletzt die Oxydation des dimethylphosphinigen Natriums mit Quecksilberchlorid am zweckmässigsten. Eine alkoholische Lösung des Salzes wird mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid versetzt, eine Zeit lang erhitzt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, von etwas gebildetem Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Es hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die allmählich zu Krystallen erstarrt, welche man auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge befreit und aus wenig Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
C	47.73	47.80 pCt.
H	5.95	5.85 »

Die Säure schmilzt bei  $133^{\circ}$ , ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfällt in wässriger Lösung, wie es scheint, ebenso leicht wie die dimethylamidophenylige Säure.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der oben beschriebenen freien Säuren in wässriger Lösung, die keine der bis jetzt bekannten aromatischen Phosphorverbindungen, bei denen der Phosphor in den aroma-

tischen Kern eingreift, zeigt, hielten wir es für nothwendig, die Formel  $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ PCl_2 \end{matrix}$  durch weitere Argumente zu stützen, obgleich durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dimethylanilin kaum eine andere Verbindung von der durch die Analyse nachgewiesenen empirischen Formel  $C_8H_{10}NPCl_2$  entstehen kann. Ein ganz allgemeiner Weg zur Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen ist bekanntlich der, Phosphorchlorür auf die entsprechenden aromatischen Quecksilberverbindungen einwirken zu lassen. Das Chlorid  $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ PCl_2 \end{matrix}$  musste also durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdimethylanilin  $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2Hg$  entstehen, eine Verbindung, die bis jetzt noch nicht erhalten ist. Da uns dieselbe auch aus anderen Gründen von Interesse erschien, so versuchten wir sie darzustellen, was uns auch leicht nach der Methode von Dreher und Otto gelang.

*p*-Quecksilberdimethylanilin,  $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2Hg$ ,  
Dimethylamidoquecksilberdiphenyl.

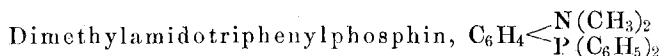
100 g in bekannter Weise durch Bromirung von Dimethylanilin in Eisessiglösung erhaltenes *p*-Bromdimethylanilin wurden in 70 g gewöhnlichem, bei 140° siedenden Steinkohlentheerxyloxyd gelöst, mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Essigester versetzt und das Ganze mit  $1\frac{1}{2}$  pCt. Natriumamalgam, das die doppelte der berechneten Menge von Natrium enthielt, 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der dann durch Ausscheidung fester Körper fast erstarrte Kolbeninhalt wurde einigemal mit Benzol ausgezogen, das Filtrat bei 100° zuletzt unter vermindertem Druck zum grössten Theil abdestillirt, und die zurückbleibende Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt. Nach kurzer Zeit hatten sich in der That eine Menge schwach gelb gefärbter Nadeln abgeschieden, die durch Abgiessen, Abpressen vermittelst Filtrirpapiers und Umkrystallisiren aus heissem Benzol leicht rein erhalten werden konnten. Die glänzenden Krystalle wurden aber beim Liegen an der Luft rasch trübe und zerfielen zu einem weissen Pulver, indem die Verbindung, ähnlich wie das Triphenylmethan mit 1 Mol. Benzol krystallisirt, das an der Luft leicht abgegeben wird. Dass die erhaltene Substanz in der That das gesuchte Quecksilberdimethylanilin war, zeigte eine Quecksilberbestimmung, die in der Weise angeführt wurde, dass eine gewogene Menge der Substanz in concentrirter Salzsäure gelöst, einige Zeit gekocht, mit Wasser verdünnt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde.

0.9050 g Substanz gaben 0.4800 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet	Gefunden
Hg	45.5	45.7 pCt.

Das Quecksilberdimethylanilin schmilzt bei 169°, ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol und namentlich Chloroform sehr leicht löslich. Aus Benzol sowie aus einer Mischung von Benzol und Alkohol krystallisirt es immer mit 1 Mol. Benzol, aus Chloroform rein in farblosen durchsichtigen Krystallen, die sich jedoch an der Luft sehr leicht oberflächlich grün färben. Die Verbindung ist ihrer Zusammensetzung entsprechend eine Base, löst sich daher leicht auch in verdünnter Salzsäure, und wird, wenn jede Erwärmung vermieden, durch Natronlauge als weisser krystallinischer Niederschlag unverändert wieder ausgefällt. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Verbindung zersetzt. Trägt man dieselbe feingepulvert in Phosphorchlorür ein, so erfolgt unter Erwärmung sogleich Reaction; um dieselbe zu vervollständigen, wurde das Ganze noch einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 120° erhitzt, von dem ausgeschiedenen festen Körper abgossen und aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb alsdann ein fester in gelben Tafeln krystallisirender Körper, der alle Eigenschaften der durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Phosphorchlorür entstehenden Verbindung besass. Damit ist einerseits sicher nachgewiesen, dass die fragliche Verbindung Dimethylamidophosphenylchlorid ist und andererseits, dass (wie dies von vornherein wahrscheinlich war) Phosphor und Stickstoff in der Para-Stellung zu einander stehen.

Die leichte Zersetzbarkeit der dimethylamidophosphinigen Säure und der Dimethylamidophosphinsäure ist also als Thatsache hinzunehmen. Dieselbe kommt jedoch nur denjenigen Verbindungen zu, die neben  $N(CH_3)_2$  im aromatischen Kern ein Phosphor- und Sauerstoff, resp. Hydroxyl haltiges Radical enthalten. Ersetzt man z. B. die beiden Chloratome des Dimethylamidophosphenylchlorids durch Phenyl oder Alkyl, so ist in den so entstehenden Verbindungen der Phosphor sehr fest gebunden. Im ersteren Fall entsteht so das:



Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Molekül Dimethylamidophosphenylchlorid in Benzol mit 2 Molekülen Chlorbenzol versetzt und dann etwa das 1½fache der berechneten Menge Natrium in Scheiben oder als Band hinzufügt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so geräth das Gemisch nach kurzer Zeit von selbst in heftiges Sieden, das man durch Abkühlen zeitweilig mässigt; tritt keine Selbsterwärmung mehr ein, so erhitzt man kurze Zeit am Rückflusskühler, giesst dann die Benzollösungen von dem zerfallenen Natrium ab, wäscht noch einigemal durch Decantiren mit Benzol nach (Filtriren ist nicht zweckmässig) und schüttelt die Benzollösung im Scheidetrichter mit halbverdünnter Salzsäure aus, wodurch dem Benzol alles

Dimethylamidotriphenylphosphin entzogen wird, während harzartige Substanzen in diesem verbleiben. Die trübe salzsaure Lösung wird zur völligen Klärung mit Aether ausgeschüttelt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom gelösten Aether befreit und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wodurch das Phosphin sogleich krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einem heissen Gemisch von Alkohol und Benzol gelöst, aus dem es sich nach kurzer Zeit in harten gelben Krystallen ausscheidet. Dieselben werden nach dem Abwaschen mit Alkohol zur völligen Reinigung aus viel eines heissen Gemisches von Alkohol und Aether umkrystallisirt, aus dem die Verbindung in durchsichtigen, farblosen, dem Triphenylphosphin sehr ähnlichen Krystallen anschießt. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	78.65	78.53	78.56 pCt.
H	6.57	6.7	6.58 »

Das Dimethylamidotriphenylphosphin ist eine leicht darstellbare, schön krystallisirende Verbindung, die bei  $152^{\circ}$  schmilzt, in Benzol sehr leicht, in Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich ist. Dieselbe ist nur eine schwache Base und wird aus der Lösung in concentrirter Salzsäure schon durch viel Wasser fast völlig wieder gefällt. Mit Benzylchlorid und Jodalkylen vereinigt sie sich leicht und lässt sich nach den bei Triphenylphosphin angewandten Methoden in Oxyd und Sulfid überführen. Die Verbindung lässt sich als ein dem Phenylendiamin nahestehendes, substituirtes gemischtes Aminphosphin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH_2 \\ P \\ H_2 \end{smallmatrix} \right.$ , betrachten. Auch entsprechende Alkylphosphine wie  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ P \\ (C_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \right.$  lassen sich leicht erhalten und sind sehr reactionsfähig.

#### Hexamethyltriamidotriphenylphosphin, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3P$ .

Diese schon früher von Hanimann<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Phosphorchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhaltene, aber nicht näher beschriebene Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethylamidophosphorylchlorides erhalten. Verarbeitet man den beim Ausschütteln des Reactionsproductes mit Petroleumäther hinterbleibenden Rückstand auf dimethylamidophosphorylignsaures Natrium, so erhält man einen in überschüssiger Natronlauge unlöslichen Antheil, dem diese Verbindung mit heissem Alkohol entzogen werden kann. Sie bildet farblose feine Nadeln, die sich an

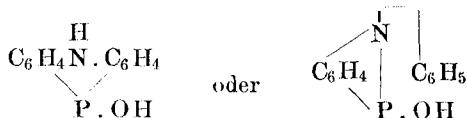
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 845.

der Luft sehr leicht blau färben, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.61	73.16 pCt.
H	7.68	7.72 »
P	7.93	7.75 »

Die sehr beständige Verbindung schmilzt bei 273<sup>o</sup>, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Ebenso löst sie sich leicht in verdünnter Salzsäure.

Erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin und Phosphorchlorür (die in der Kälte nicht aufeinander wirken) im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz von Chlorzink auf 250<sup>o</sup>, so erhält man unter starker Salzsäureentwicklung ein dickes Oel, aus dem sich durch Wasser eine weisse pulverförmige Substanz abscheiden lässt, welche die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NPO besitzt und in der der Phosphor sehr fest gebunden ist. Nach der Art und Weise der Darstellung dieser Verbindung kann derselben entweder die Formel:



zukommen, enthält also jedenfalls einen durch Phosphor geschlossenen, sehr beständigen Ring. Die Verbindung lässt sich nitriren und amidiren, ohne den Phosphor zu verlieren, alle so entstehenden Substanzen sind aber ausserordentlich schwer löslich und meist nur amorph zu erhalten.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen, die dadurch besonderes Interesse besitzen, dass sich in ihnen Atomgruppen befinden, die einerseits Stickstoff, andererseits Phosphor enthalten, sind wir beschäftigt.

Aachen, im April 1888.