

440. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber *n*-Phosphine und *n*-Phosphoniumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einigen früheren Abhandlungen¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mitarbeitern gezeigt, dass Phosphor und Stickstoff in ihren organischen Verbindungen eine erhebliche Affinität zu einander besitzen. Durch Einwirkung aromatischer Amine auf die Chloride, das Oxychlorid und Sulfochlorid des Phosphors wurden wohl charakterisirte, zum Theil sehr beständige Körper erhalten, die zahlreiche Derivate lieferten und interessante Umsetzungen zeigten. Nur die Einwirkung der freien aromatischen Amine z. B. von Anilin auf Phosphortrichlorid erscheint noch nicht hinreichend aufgeklärt, während die des salzsauren Anilins zu dem Phosphazobenzolchlorid geführt hatte. Die Einwirkung des freien Anilins auf Phosphortrichlorid ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen²⁾, ohne jedoch zu ganz sicheren Resultaten zu führen. Wir haben deshalb die Einwirkung eines sehr reactionsfähigen secundären Amins, des Piperidins, auf das genannte Chlorid untersucht, da hierbei die Bildung complicirter Verbindungen, wie sie in Folge des asymmetrischen Verhaltens der Chloratome gegenüber den beiden Amidowasserstoffatomen des Anilins bei diesem entstehen können, ausgeschlossen ist.

In dieser Weise erhielten wir in der That sehr leicht ein Tripiperidid $(C_5H_{10}N)_3P$ als festen gut krystallisirenden und völlig analysereinen Körper, der das erste *n*-Phosphin darstellt, während *n*-Phosphinoxyde schon in grosser Zahl bekannt sind. Dies *n*-Phosphin ist für sich ein nicht sehr beständiger Körper, der schon allmählich durch Wasser, rascher durch Säuren gespalten wird, bildet aber sehr beständige Verbindungen und ist sehr reactionsfähig.

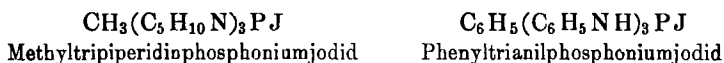
Es ist bekannt, dass die wahren Phosphine, d. h. solche bei denen der Kohlenstoff des Radicals mit dem Phosphor verbunden ist, sich sehr leicht mit Alkyljodiden zu Phosphoniumverbindungen vereinigen. Genau dasselbe ist bei diesem *n*-Phosphin der Fall. Uebergiesst man dasselbe mit Jodmethyl, so löst es sich im ersten Moment in diesem

¹⁾ Michaelis und v. Soden, Ann. d. Chem. 229, 334; P. Rudert, diese Berichte 26, 565; Michaelis und Schulze, daselbst 26, 2937; 27, 2572; Michaelis und Schröter, daselbst 27, 490; P. Otto, daselbst 28, 613, 616.

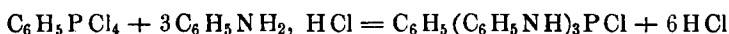
²⁾ Tait, Zeitschr. f. Chem. 1865, 648; Jackson und Menke, Americ. Chem. Journ. 6, 89; zusammengestellt und besprochen: Michaelis, Ann. d. Chem. 270, 111.

klar auf, im Folgenden tritt jedoch schon sehr lebhaft Reaction unter heftigem Aufkochen und Spritzen ein und beim Erkalten oder auf Zusatz von Aether scheidet sich sofort die Phosphoniumverbindung $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$ als feste Masse aus, die sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten sehr schön auskrystallisirt. In ähnlicher Weise, jedoch etwas weniger leicht, verbindet sich das *n*-Phosphin auch mit Aethyljodid, Isobutyljodid, Benzylchlorid u. s. w. Diese Verbindungen zeigen völlig den Charakter wahrer Phosphoniumverbindungen. Durch Silberoxyd lassen sich daraus Phosphoniumhydroxyde als stark alkalisch reagirende Substanzen erhalten, die mit Salzsäure die Chloride, mit Platinchlorwasserstoffsäure Platindoppelsalze bilden.

Es ist oben angeführt, dass die Einwirkung von Anilin auf Phosphortrichlorid noch nicht zu wohlcharakterisirten einfachen Umsetzungsproducten geführt hat; es ist daher auch ein Trianilin-*n*-phosphin nicht bekannt. Dagegen sind von Kuhlmann und dem Einen von uns (s. d. folgende Abhandlung) Trianilinphosphoniumverbindungen erhalten worden, die sich von einem solchen *n*-Phosphin ableiten lassen und den eben beschriebenen Piperidinphosphoniumverbindungen vollkommen entsprechen. Es sind Abkömmlinge eines Phenyl- bzw. Tolylyphosphoniumjodides $C_6H_5PH_3J$, $C_7H_7PH_3J$, in denen die drei Wasserstoffatome durch Anilinreste ersetzt sind:



Die Chloride dieser Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Phenyl- bzw. Tolyltetrachlorphosphin auf salzsaures Anilin:



Diese Anilphosphoniumverbindungen sind allerdings von denen des Piperidins insofern in ihren Eigenschaften verschieden, als das Halogenatom schon durch Einwirkung von Alkali durch Hydroxyl ersetzt wird und das gebildete Hydroxyd in Wasser schwer löslich ist und keine alkalische Reaction mehr zeigt. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird es wieder in die entsprechenden Salze übergeführt. Auch Platindoppelsalze z. B. $[C_6H_5(C_6H_5NH)_3PCl]_2$, $PtCl_4$ lassen sich erhalten.

Ebenso leicht wie ein wahres Phosphin vereinigt sich ferner das *n*-Phosphin mit den Halogenen und mit Schwefel zu Verbindungen, von denen wir bis jetzt nur die letztere näher untersucht haben. Dieselbe bildet sich leicht, indem man Schwefel in das geschmolzene Phosphin einträgt und ist durch grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Phosphine ist die, sich mit Schwefelkohlenstoff zu intensiv roth gefärbten krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Ganz ähnlich verhält sich auch das *n*-Phosphin. Bringt man dasselbe mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so erhält man sofort eine intensiv rothe Lösung,

deren Farbe jedoch nach kurzer Zeit erblasst und in Hellgelb übergeht. Aus dieser Lösung scheiden sich dann farblose Krystalle einer Verbindung aus, bei denen auch der Stickstoff mit den Elementen des Schwefelkohlenstoffs in Verbindung getreten ist. Hier reagirt also zuerst das *n*-Phosphin als Phosphin und dann erst macht der Stickstoff unter Umlagerung der zuerst gebildeten Substanz seine Rechte geltend.

Das Verhalten des Tripiperidin-*n*-phosphins sowie der übrigen unten angeführten *n*-Phosphine kann man dahin zusammenfassen:

Ein *n*-Phosphin, bei dem das kohlenstoffhaltige Radical durch Stickstoff mit dem Phosphor verbunden ist, verhält sich ganz wie ein wahres Phosphin, d. h. wie ein solches, bei dem der Kohlenstoff mit dem Phosphor direct vereinigt ist.

In ganz ähnlicher Weise wie das Tripiperidin-*n*-phosphin lassen sich zahlreiche andere *n*-Phosphine erhalten. Nach den Untersuchungen von Hrn. Schlüter liefert z. B. das Phenylchlorphosphin $C_6H_5PCl_2$ sehr leicht ein solches, das ebenfalls sehr beständige gut krystallisirende Phosphoniumverbindungen liefert. Auch andere Chlorphosphine, wie z. B. Monochlorphenylchlorphosphin, das Anisylchlorphosphin u. s. w. geben krystallisirte *n*-Phosphine, während höhere Chlorphosphine wie z. B. das des Pseudocumols zwar auch solche bilden, dieselben aber dicke ölige Flüssigkeiten darstellen. Hr. Grossheim hat ferner gezeigt, dass auch das Tetrahydrochinolin sich ähnlich verhält und z. B. mit Phosphortrichlorid das sehr schön krystallisirende *n*-Phosphin $(C_9H_{10}N)_3P$ bildet.

Experimenteller Theil.

Tripiperidin-*n*-phosphin, $(C_5H_{10}N)_3P$.

Lässt man zu 20 g Piperidin (6 Mol.), die in 150—200 g absolut wasserfreien Aether gelöst sind und durch Eiswasser gekühlt werden, aus einem Tropftrichter langsam 5.4 g (1 Mol.) in ungefähr 20 g Aether gelöstes Phosphortrichlorid fließen, so tritt eine anfangs lebhaft, allmählich schwächer werdende Reaction ein, die nach der Gleichung:



verläuft. Das salzsaure Piperidin scheidet sich als weisse dichte Masse ab, während das Phosphin in Lösung bleibt.

Um die Reaction zu beenden, erwärmt man das Ganze am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade, filtrirt dann das salzsaure Salz ab und wäscht es wiederholt mit wasserfreiem Aether. Vom Filtrat wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der wasserhelle Rückstand in einer Krystallisirschale in den Vacuumexsiccator gebracht, worin er nach kurzer

Zeit, bei niedriger Aussentemperatur häufig unter lebhaftem Spritzen, zu einer festen weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird auf Thonplatten von einer geringen Menge eines anhaftenden, nicht erstarrenden öligen Körpers befreit und ist dann meistens analysenrein, andernfalls wird sie aus trockenem Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute müsste theoretisch aus obigen Mengen Ausgangsmaterials 22.2 g betragen; man erhält 18 bis 20 g Rohproduct und 14 bis 15 g reine Substanz.

Analyse: Ber. Procente: C 63.60, H 10.60, N 14.84, P 10.95.
 Gef. » » 63.23, » 10.84, » 14.57, » 11.34.

Das Tripiperidin-*n*-phosphin ($C_5H_{10}N$)₃P, bildet eine harte weisse Krystallmasse, welche bei 37—38° schmilzt und in Aethyläther, Petroläther, Benzol leicht und unverändert löslich ist, von Alkohol unter Zersetzung und von Wasser nicht gelöst wird. Säuren lösen das Phosphin ebenfalls leicht. Sind dieselben stark verdünnt und wird bei der Lösung jede Erwärmung vermieden, so fällt beim Neutralisiren mit Alkali, wobei ebenfalls gekühlt werden muss, ein kleiner Theil des Phosphins unverändert wieder aus, der grösste ist jedoch in phosphorige Säure und Piperidin gespalten. Auch Wasser allein bewirkt diese Zersetzung allmählich, so dass das Phosphin vor der Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden muss. Dieses Verhalten beweist hinlänglich, dass in der That der Stickstoff an den Phosphor gebunden ist.

Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumjodid, ($C_5H_{10}N$)₃PCH₃J.

Jodmethyl wirkt wie schon oben angeführt sehr energisch auf das *n*-Phosphin ein. Man löst letzteres daher zweckmässig in nicht zu viel Aether und setzt etwa die doppelte der berechneten Menge Jodmethyl hinzu, wobei sich unter lebhafter Erwärmung, die sich häufig bis zum Sieden des Aethers steigert und Kühlung erfordert, das Phosphoniumjodid als krystallinisches Pulver ausscheidet. Dasselbe wird aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei sich nach dem Erkalten fast die ganze Menge in schön ausgebildeten Krystallen abscheidet.

Analyse: Ber. Procente: J 29.80, P 7.30.
 Gef. » » 29.93, » 7.36.

Das Jod wurde wie bei allen Phosphoniumjodiden durch directes Ausfällen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat bestimmt; zur Phosphorbestimmung musste die Substanz im Sauerstoffstrom mit Kalk geglüht werden, da beim Erhitzen derselben mit conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180—220° viel zu wenig Phosphorsäure gefunden wurde.

Der Phosphor ist also sehr fest gebunden und geht wahrscheinlich beim Erhitzen mit Salpetersäure in Methylphosphinsäure über.

Das Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumjodid, $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$, bildet dicke würfelförmliche weisse oder farblose Krystalle, die bei 251–255° schmelzen und in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich sind.

Aus den wässrigen Mutterlaugen des Phosphoniumjodides, die nach längerem Stehen dick ölig geworden waren, schieden sich allmählich compacte Krystalle einer zweiten, in Wasser sehr leicht löslichen Verbindung aus, die erheblich mehr Jod enthielt als das beschriebene Phosphoniumjodid und durch Vereinigung von 1 Mol. des *n*-Phosphins mit 3 Mol. Jodmethyl entstanden zu sein scheint. Dieselbe wird augenblicklich noch näher untersucht.

Versetzt man die wässrige Lösung des Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumjodides mit überschüssigem feuchten Silberoxyd und erhitzt ein Zeit lang, so bildet sich Jodsilber und im Filtrat ist das dem Jodid entsprechende:

Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumhydroxyd, $(C_5H_{10}N)_3PCH_3.OH$, enthalten. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt dasselbe als anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse, die stark alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Setzt man zu der Lösung derselben Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man die entsprechenden Halogenverbindungen, $(C_5H_{10}N)_3PCH_3Cl$, $(C_5H_{10}N)_3PCH_3Br$ als weisse, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Chlorid giebt mit Platinchloridlösung das Platindoppelsalz, das anfangs als sehr voluminöser fast weisser, flockiger Niederschlag ausfällt, der in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in gelbrothe Kryställchen übergeht.

Analyse: Ber. Procente: Pt 19.38.

Gef. » » 19.58.

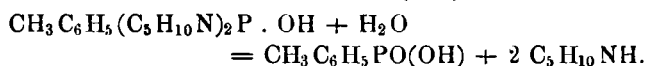
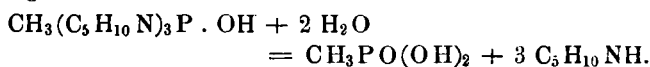
Das Platindoppelsalz, $[(C_5H_{10}N)_3PCH_3Cl]_2PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol und wenig Salzsäure in grossen rothen Krystallen vom Schmelzp. 175°.

Da in dem Tripiperidin-*n*-phosphin die Piperidinreste nur lose gebunden sind, so erschienen Versuche aus der Phosphoniumverbindung die Piperidinreste abzuspalten und durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl zu ersetzen und so zur Methylphosphinsäure zu gelangen nicht aussichtslos. Es ist uns aber noch nicht gelungen, dies Ziel bestimmt zu erreichen.

Dampft man das Phosphoniumjodid wiederholt auf dem Wasserbade mit Salpetersäure ein, so wird sämtliches Jod als solches abgeschieden und man erhält zuletzt eine fast neutral reagirende Flüssigkeit, die mit Ammoniak völlig neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt wurde. Das so erhaltene Silbersalz war stickstofffrei und hatte das Aussehen des methylphosphinsäuren Silbers. Es war aber jedenfalls noch nicht rein, da es bei der Analyse 62.60 pCt. Ag ergab, während

das oben genannte Salz 69.58 pCt. Ag verlangt. Ein ähnliches Salz, aber jedenfalls auch nicht reiner, wurde erhalten als das Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumhydroxyd im Oelbad auf 150° erhitzt wurde, wobei sich Piperidin abspaltet, und die Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde. Dagegen gelang, wie wir hier mittheilen wollen, Hrn. Schlüter vermittelt des Dipiperidinphenyl-*n*-phosphins bezw. dessen Methylphosphoniumjodids unter Abspaltung von Piperidin die schön krystallisirende Methylphenylphosphinsäure, $C_6H_5CH_3PO \cdot OH$, zu erhalten.

In beiden Fällen vollziehen sich die Reactionen entsprechend den Gleichungen:



Tripiperidinäthyl-*n*-phosphoniumjodid, $(C_5H_{10}N)_3PC_2H_5J$.

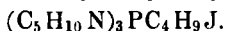
Jodäthyl wirkt noch unter Selbsterwärmung auf das *n*-Phosphin ein, jedoch bei Weitem weniger lebhaft als das Jodmethyl. Man kann entweder die Substanzen direct oder in ätherischer Lösung zusammenbringen, in welch' letzterem Falle sich das gesammte Phosphoniumjodid in 2 bis 3 Stunden als weisses Pulver ausscheidet. Es wird wie die Methylverbindung aus nicht zu viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: J 28.85.

Gef. » » 29.14, 28.96.

Das Tripiperidinäthyl-*n*-phosphoniumjodid bildet weisse würfelähnliche Krystalle, die bei 178—179° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel ähnlich der Methylverbindung verhalten.

Tripiperidinisobutyl-*n*-phosphoniumjodid,



Tripiperidin-*n*-phosphin löst sich in Isobutyljodid ohne Reaction unter Abkühlung klar auf; erst beim Erwärmen über freier Flamme erfolgt Vereinigung und es fällt nun auf Zusatz von Aether das gebildete Phosphoniumjodid als zähe, halb ölige Masse aus, die in viel heissem Wasser gelöst wird, wobei etwas Harz hinterbleibt. Beim Erkalten scheidet sich das Phosphoniumjodid zuerst als helles Oel aus, das bald zu weissen Krystallen erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: J 27.12.

Gef. » » 27.15.

Die Verbindung schmilzt bei 172°.

Mit Benzylchlorid vermag sich das *n*-Phosphin ebenfalls zu vereinigen, wenn beide Substanzen im Reagensglas (Benzylchlorid im Ueberschuss) mit einander erhitzt werden. Auf Zusatz von Aether

fällt das Phosphoniumchlorid als zähe Masse aus, die aus wenig Wasser umkrystallisirt wird. Nach längerem Stehen der Lösung im Exsiccator erhält man das Phosphoniumchlorid, $(C_5H_{10}N)_3PCl_7$, in dicken Krystallen, die so leicht in Wasser löslich sind, dass sie an der Luft zerfliessen.

Tripiperidin-*n*-phosphinsulfid, $(C_5H_{10}N)_3PS$.

Schwefel vereinigt sich, wie schon oben angeführt, direct mit dem Phosphin beim Zusammenschmelzen, oder wenn man beide Substanzen in Benzollösung mit einander kocht. Da der erhaltenen Verbindung leicht Schwefel anhängt bezw. derselbe bei der Analyse zu viel Schwefel ergiebt, wurden zur Darstellung 2 g Phosphin mit 0.15 g Schwefel, also mit etwas weniger als der berechneten Menge von 0.22 g, im Oelbad auf 120—130° erhitzt, wobei der Schwefel unter vorübergehender Rothfärbung sehr rasch aufgenommen wird. Das nach dem Erkalten harte, gelblich-weiße Product wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei die ersten, noch freien Schwefel enthaltenden Antheile unberücksichtigt blieben.

Analyse: Ber. Procente: S 10.16, N 13.37.

Gef. » » 10.76, 10.78, » 12.71.

Das Tripiperidin-*n*-phosphinsulfid, $(C_5H_{10}N)_3PS$, krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, die sich in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösen. Es ist eine schwache Base, löst sich daher in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Eine Spaltung der Verbindung findet nur schwierig statt

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 117—118°, scheint jedoch, wenn sie völlig rein ist, noch etwas höher zu sein. Das Sulfid ist völlig identisch mit demjenigen, das durch Einwirkung von Piperidin auf Phosphorsulfochlorid erhalten wird. Man kann so die Verbindung, welche von Hrn. Steinkopf näher untersucht wird, sehr leicht in grosser Menge erhalten. Sie schmilzt bei 120°.

Das Piperidin-*n*-phosphinoxid, $(C_5H_{10}N)_3PO$, über das von dem Einen von uns schon früher vorläufig berichtet wurde¹⁾, ist von Hrn. Werner aus Piperidin und Phosphoroxchlorid erhalten und wird von diesem genauer beschrieben werden.

Auch mit den Halogenen vermag sich das Piperidin-*n*-phosphin leicht zu verbinden; die so erhaltenen, zum Theil leicht veränderlichen Verbindungen sind noch nicht genauer untersucht und werden später beschrieben werden.

Rostock, den 12. August 1895.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1018. Einige der dort gemachten Angaben bedürfen der Berichtigung.