

**441. A. Michaelis und Fritz Kuhlmann: Ueber Toly- und Phenylanilphosphoniumverbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

J. E. Gilpin<sup>1)</sup> erhielt im Jahre 1892 durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf salzsaures Anilin eine Verbindung  $C_6H_5NPOCl_3$  welche er als Trichlorphosphanil bezeichnete. Er stellte dieselbe durch Erhitzen eines Gemisches der genannten Verbindungen auf  $170^{\circ}$  während einer Zeit von 6 bis 8 Stunden dar, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Das Trichlorphosphanil sublimirte in den Hals des angewandten Kolbens und in den oberen Theil des Kühlers. Das aus weissen Nadeln bestehende Sublimat wurde dann gepulvert und im Exsiccator neben Natronkalk gebracht, um die anhängende Salzsäure zu entfernen. Die sehr leicht zersetzliche Substanz war aus keinem Lösungsmittel unzersetzt umzukrystallisiren und wurde auch beim Versuch, sie umzusublimiren, verändert. Von Wasser wurde sie in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure übergeführt:



In Anilin war sie klar auflöslich; aus der gesättigten Lösung wurden beim Abkühlen weisse Krystalle erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt zwei Verbindungen ergaben, deren eine, welche schön ausgebildete monokline Krystalle bildete, die eigenthümliche Zusammensetzung  $P_2Cl(NHC_6H_5)_8$  besass, während die der anderen nicht ermittelt werden konnte. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin wurde auch die Verbindung  $P_2Cl(NHC_6H_5)_8$  erhalten, neben einer zweiten, welche Gilpin »Chlorphostetranilide«  $PCl(NHC_6H_5)_4$  nennt. Letztere bildet monokline Krystalle, welche in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich sind und von concentrirter Schwefelsäure in die Sulfosäure,  $P(OH)(NHC_6H_4SO_2OH)_4$  übergeführt werden.

Diese von Gilpin erhaltenen Verbindungen sind für das von dem Einen von uns seit einiger Zeit bearbeitete Gebiet der organischen Phosphorstickstoffverbindungen von grossem Interesse. Das Trichlorphosphanil z. B. steht in nächster Beziehung zu dem von Schröter und dem Einen<sup>2)</sup> von uns entdeckten Phosphazobenzolchlorid,

<sup>1)</sup> Orcin-Sulphon-Phthalein and the Action of Phosphorous Pentachloride of Aniline and its Salts Dissertation by J. E. Gilpin, Baltimore 1892. Vom Verf. mir freundlichst zugesandt. Ein Auszug aus der genannten Dissertation in deutschen Zeitschriften scheint nicht vorzuliegen. Der Inhalt derselben war mir daher bis zur Uebersendung der Dissertation des Hrn. Gilpin völlig unbekannt.

Michaelis.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 490.

$C_6H_5N:PCl$ , indem es sich zu diesem wie Phosphorpentachlorid zu Phosphortrichlorid oder wie Diazobenzolperbromid zu Diazobenzolbromid verhält. Es hat, da es mit Wasser salzsaures Anilin und Phosphorsäure bildet, wahrscheinlich die Constitution  $C_6H_5N:PCl_3$ . Wir haben uns daher in Ergänzung der Arbeit des Hrn. Gilpin veranlasst gesehen, die Einwirkung der Tetrachlorphosphine einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. des *p*-Tolyl- und Phenyltetrachlorphosphins  $C_7H_7PCl_4$  bezw.  $C_6H_5PCl_4$  auf salzsaures Anilin zu untersuchen. Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung angeführt, erhält man auf diese Weise nicht die Phenyl- oder Tolylderivate des Trichlorphosphanils wie z. B.  $C_6H_5N:PCl_2C_6H_5$ , sondern direct die Phenyl- bezw. Tolyltrianilphosphoniumchloride, indem die Reaction nach der Gleichung:

$$C_6H_5PCl_4 + 3C_6H_5NH_2, HCl = C_6H_5(NHC_6H_5)_3PCl + 6HCl$$

verläuft<sup>1)</sup>. Durch Einwirkung der Tetrachlorphosphine auf freies Anilin, die sehr heftig verlief, liess sich keine krystallisirbare Substanz erhalten.

In den Anilphosphoniumchloriden sind die Anilinreste sehr fest gebunden; das Chloratom ist dagegen leicht ersetzbar. Durch Alkali entsteht in alkoholischer Lösung ein Hydroxyd, durch Brom oder Jodkalium entstehen die entsprechenden Halogenverbindungen und durch Silbernitrat wird ein Phosphoniumnitrat gebildet. Versuche, durch Erhitzen mit Anilin das letzte Chloratom auch noch durch einen Anilinrest zu ersetzen, führten zu keinem Resultat. Das Phosphoniumchlorid ist vielmehr völlig unverändert, in dem Anilin löslich und krystallisirt daher aus der heiss gesättigten Lösung als solches wieder aus.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind diese Anilphosphoniumverbindungen von den gewöhnlichen Phosphoniumverbindungen völlig verschieden, was namentlich bei dem in Wasser fast unlöslichen Hydroxyd zum Ausdruck kommt.

#### Experimenteller Theil.

Tolyltrianilphosphoniumchlorid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PCl$ .

Das *p*-Tolyltetrachlorphosphin,  $C_7H_7PCl_4$  wurde entsprechend den Angaben von Michaelis und Paneck<sup>2)</sup> durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf *p*-Tolylchlorphosphin erhalten.

1 Mol. desselben wurde alsdann in einem Kolben, der mit einem Luftkühlrohr und einem Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuch-

<sup>1)</sup> Auch wenn man gleiche Moleküle des Tetrachlorphosphins und salzsaures Anilin auf einander wirken lässt, wird eine Verbindung  $C_6H_5N:PCl_2C_6H_5$  nicht erhalten.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 212, 213.

tigkeit versehen war, mit 3 Mol. trockenem salzsaurem Anilin gemischt und dieses Gemisch im Graphitbade auf etwa 200° bezw. so hoch erhitzt, dass ein Zusammenschmelzen der Substanzen stattfindet. Sobald die Salzsäureentwicklung aufgehört und sich ein ruhiger Schmelzfluss gebildet hat, ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wird die hart gewordene Masse mit Alkohol aufgenommen und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird alsdann mit einer reichlichen Menge Benzol  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wodurch die klebrigen Bestandtheile in Lösung gehen, so dass ein graues körniges Pulver zurückbleibt. Dieses wird von der Benzollösung durch Absaugen getrennt und mit heissem Benzol ausgewaschen. Den auf einem Thonteller getrockneten Rückstand behandelt man dann noch einmal in gleicher Weise mit Benzol. Man erhält so ein krystallinisches Gemisch von Tolyltrianilphosphoniumchlorid und salzsaurem Anilin, welches in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Zu dieser Lösung wird nun verdünnte Salzsäure in grosser Menge hinzugefügt, worauf die Phosphoniumverbindung schön krystallinisch ausfällt, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Nachdem die saure Flüssigkeit abfiltrirt ist, wird der Rückstand auf dem Filter zuerst längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, dann kurze Zeit mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Ber. Procente:	C 69.20,	H 5.77,	N 9.69,	Cl 8.10.
Gef.	»	» 69.00,	» 5.83,	» 9.90, » 8.10.

Das Tolyltrianilphosphoniumchlorid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PCl$  bildet weisse feine Nadeln, die bei 245° schmelzen und in Alkohol und Chloroform mässig leicht, in den meisten andern allgemeinen Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. In Wasser ist es allerdings etwas löslich, jedoch vollkommen unlöslich in säurehaltigem Wasser, so dass es aus seinen Lösungen durch verdünnte Säuren völlig ausgefällt werden kann.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit Wasserstoffplatinchloridlösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich beim Erkalten das Platindoppelsalz,  $(C_7H_7(NHC_6H_5)_3PCl)_2PtCl_4$ , in goldgelben glänzenden Blättchen aus. Kochen ist zu vermeiden, da sonst leicht etwas metallisches Platin gebildet wird. Nachdem die Lösung abfiltrirt ist, wird der Niederschlag zuerst mit heissem Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen.

Analyse: Ber. Procente:	Pt 16.36.
Gef.	» » 16.20.

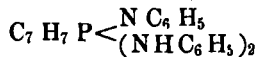
Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P.OH$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit Natronlauge in Ueberschuss, erwärmt eine

Zeit lang unter häufigem Umschütteln gelinde und versetzt mit einer reichlichen Menge von Wasser. Das Hydroxyd fällt alsdann als weisser pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Chloride und des Natrons gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 72.30, H 6.26.  
Gef. » » 72.00, » 6.43.

Das Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver, das in Alkohol bei weitem schwerer löslich ist als das Chlorid und sich in Wasser gar nicht löst. Es schmilzt bei 240°. Die Zusammensetzung desselben zeigt, dass das ursprüngliche Chlorid nicht etwa das salzsaure Salz einer Base



ist, da sonst diese durch die Einwirkung von Natronlauge entstehen müsste. Dieselbe würde die procentische Zusammensetzung C=76.14, H=6.10 besitzen, welche nicht mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt. Auch kann das Hydroxyd nicht als die Verbindung einer solchen Base mit Wasser betrachtet werden  $(C_7H_7P(NHC_6H_5)_3OH = C_7H_7P \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5 \\ (NHC_6H_5)_2 \end{array} \right\rangle + H_2O)$ , da es beim Erhitzen keinen Gewichtsverlust zeigt.

Tolyltrianilphosphoniumjodid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PJ$ .

Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit einem Ueberschuss von Jodkaliumlösung und kocht etwa 15 Minuten lang am Rückflusskühler, so erfolgt Austausch des Chlors des Phosphoniumchlorides gegen Jod. Auf Zusatz von Wasser oder besser jodkaliumhaltigen Wasser, fällt das Jodid als krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen wurde.

Analyse: Ber. Procente: J 24.20.  
Gef. » » 24.07.

Das Tolyltrianilphosphoniumjodid bildet kleine, schwach gelbgefärbte Nadelchen, die bei 235° schmelzen und sich in Alkohol und Chloroform mässig leicht, wenig in Wasser, nicht in wässriger Jodkaliumlösung lösen.

Tolyltrianilphosphoniumbromid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PBr$ .

Das Brom wird ganz entsprechend der vorhergehenden Verbindung durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Chlorides mit Bromkaliumlösung und Ausfällen mit bromkaliumhaltigem Wasser erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 16.8.  
Gef. » » 16.5.

Die Verbindung bildet bei 238° schmelzende Nadelchen, die ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorid und Jodid zeigen.

Tolyltrianilphosphoniumnitrat,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P \cdot NO_3$ .

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Tolyltrianilphosphoniumhydroxydes mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure und kocht eine Zeit lang, so fällt auf Zusatz einer grösseren Menge der verdünnten Säure ein Niederschlag, in dem die angewandte Säure nicht nachzuweisen ist, der also auch kein Salz derselben darstellt.

Da es also auf diese Weise nicht gelang, ein Nitrat oder Sulfat zu erhalten, so wurde versucht, diese Verbindungen durch Wechselwirkung des Chlorides mit den Silbersalzen darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die alkoholische Lösung des Chlorides mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, eine Zeit lang am Rückflusskühler gekocht, heiss vom abgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das erkaltete Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure gefällt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wurde zur Entfernung einer geringen Menge einer anhängenden dunkelen Silberverbindung nochmals in Alkohol gelöst und das Filtrat wiederum mit verdünnter Salpetersäure gefällt. Der jetzt, erst mit derselben Säure, dann mit wenig Wasser, gewaschene Niederschlag erwies sich nach dem Trocknen im Exsiccator neben Natronkalk als chlorfrei und gab deutlich Reaction auf Salpetersäure.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P \cdot NO_3$ .

Analyse: Ber. Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.50.

Das Tolyltrianilphosphoniumnitrat schmilzt bei 180° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorid. Die Darstellung eines Sulfats scheiterte an der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats.

Phenyltrianilphosphoniumchlorid und Derivate.

Das Phenyltrianilphosphoniumchlorid,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3P \cdot Cl$ , wird in ganz ähnlicher Weise wie die Tolylverbindung durch Erhitzen von 1 Mol. Phenyltetrachlorphosphin mit 3 Mol. salzsaurem Anilin auf 200° erhalten und genau wie oben angegeben, abgeschieden. Es bildet weisse, leicht einen Stich ins Blaue zeigende Nadelchen, die bei 250° schmelzen und in Alkohol, Chloroform und Anilin löslich, in den meisten anderen Lösungsmitteln sehr schwer oder unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 10.0.

Gef. » » 10.3.

Das Platindoppelsalz,  $[C_6H_5(NHC_6H_5)_3P \cdot Cl]_2PtCl_4$ , scheidet sich beim Erkalten der erhitzten und mit Platinchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorides in goldglänzenden Schüppchen aus.

Analyse: Ber. Procente: Pt 16.8.

Gef. » » 16.9.

Das Hydroxyd,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3P.OH$ , aus der alkoholischen Lösung des Chlorides durch Natronlauge abgeschieden, bildet ein weisses bei  $216^{\circ}$  schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. Procente: N 10.33.

Gef. » » 10.49.

Das Phenyltrianilphosphoniumbromid,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3PBr$ , durch Umsetzung aus dem Chlorid mit Bromkalium in alkoholischer Lösung erhalten, stellt kleine weisse Nadeln dar, die bei  $235^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.05.

Gef. » » 9.37.

Das Phenyltrianilphosphoniumjodid,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3PJ$ , in derselben Weise mittelst Jodkalium dargestellt, bildet kleine gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $165^{\circ}$  liegt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.23.

Gef. » » 8.57.

Das durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhaltene Nitrat endlich scheidet sich in kleinen weissen Krystallen, die bei  $160^{\circ}$  schmelzen, aus.

Rostock, den 12. August 1895.

#### 442. A. Töhl: Spaltung des Thiophens durch Piperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die schwere Zugänglichkeit des Amidothiophens veranlasste mich zu Versuchen, Derivate desselben durch Einwirkung secundärer Basen auf Chlor-, Brom- oder Jodthiophen zu gewinnen. Es stellte sich heraus, dass, während Diäthylamin erst bei unangenehm hoher Temperatur auf Bromthiophen reagirt, letzteres durch Piperidin im geschlossenen Rohr bei ca.  $240^{\circ}$  unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Piperidin angegriffen wird.

10 g reines Monobromthiophen, welches nach der von Töhl<sup>1)</sup> und Schultz angegebenen Methode dargestellt war, wurden mit 10.5 g (2 Mol.) Piperidin im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Obleich eine erhebliche Menge schön krystallisirten Piperidinsalzes das Rohr durchsetzte, zeigte sich doch, dass die Reaction nur unvollkommen verlaufen war und neben einer neuen Base noch viel unangegriffenes Bromthiophen wiedergewonnen werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2835.