

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kopenhagen

## Über die Konstitution einiger Additionsverbindungen von tertiären Aminen und Phosphinen

Von K. A. Jensen

(Eingegangen am 27. Januar 1937)

Für die charakteristischen, roten Verbindungen von tertiären Phosphinen mit Schwefelkohlenstoff von der allgemeinen Zusammensetzung  $PR_3, CS_2$  sind mehrere Konstitutionsformeln angegeben worden. Die älteste Formel  $R_3P-C=S$  rührt von

dem Meyer-Jacobsonschen Lehrbuch<sup>1)</sup> her und wurde von Hantzsch und Hibbert<sup>2)</sup> energisch verteidigt, ohne daß es ihnen jedoch gelang, einen wirklichen Beweis für diese Formel zu liefern. Später haben dann Staudinger<sup>3)</sup> und Steinkopf<sup>4)</sup> andere Formeln vorgeschlagen, die den Eigenschaften der Verbindungen besser gerecht werden sollen. Die erste Formel, nach welcher die Verbindungen betainartige Derivate (Phosphetine<sup>5)</sup>] der Dithioameisensäure sind, scheint jedoch von vornherein die wahrscheinlichste zu sein, nur ist sie nach den jetzigen Anschauungen über die Konstitution der Betaine folgendermaßen zu modifizieren:  $R_3\overset{\oplus}{P}-C\overset{\ominus}{S}S$ . Trimethylamin bildet mit

<sup>1)</sup> V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., 2. Aufl. S. 427. Leipzig 1907.

<sup>2)</sup> A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. **40**, 1508 (1907).

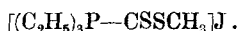
<sup>3)</sup> H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta **2**, 616 (1919).

<sup>4)</sup> W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, dies. Journ. [2] **109**, 235 (1925).

<sup>5)</sup> Diese Bezeichnung ist in derselben Weise wie die für die entsprechenden Schwefelverbindungen gebräuchliche Bezeichnung: Thetine, gebildet.

Schwefelkohlenstoff eine Verbindung, die sich in derselben Weise wie das Betain der Dithioameisensäure,  $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}-\text{CSS}$ , formulieren läßt. Als wesentlichstes Argument gegen diese Formeln wird die Unbeständigkeit der Verbindungen angeführt: sie werden leicht zu Schwefelkohlenstoff und Phosphin oder Amin dissoziiert.

Es wurde versucht, die Formel  $\text{R}_3\overset{+}{\text{P}}\text{CSS}^-$  durch Aufklärung der Konstitution der Verbindung  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  zu beweisen. Diese Verbindung erhält man als rote Krystalle durch Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CS}_2$ . Einige Konstitutionsformeln, die alle J an S gebunden enthalten, wurden von Hantzsch und Hibbert in Erwägung gezogen. Aus den Untersuchungen von E. Biilmann, K. A. Jensen und H. B. Jensen<sup>1)</sup> geht aber hervor, daß die Addition von  $\text{CH}_3\text{J}$  an Betaine zu Betainesterjodiden<sup>2)</sup>, d. h. zu quartären Ammoniumjodiden vom Typus  $\text{JR}_3\text{N}^+ \text{---} \text{COOCH}_3$  führt. Falls  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $\text{CS}_2$  ein Phosphetin ist, wäre deshalb zu erwarten, daß die Addition von  $\text{CH}_3\text{J}$  ein Phosphetinjodid, d. h. ein quartäres Phosphoniumsalz von folgender Formel geben würde:



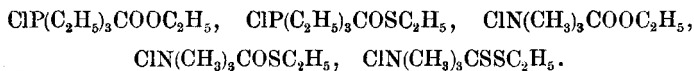
Die Eigenschaft der Verbindung ist in völliger Übereinstimmung mit dieser Formel: ihre Leitfähigkeit in wäßriger Lösung ist ebenso groß wie die eines Alkalisalzes, und das Jod ist direkt titrierbar.

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Chlordithioameisensäureäthylester das entsprechende Chlorid zu erhalten, wodurch ein wirklicher Beweis für die aufgestellte Konstitutionsformel geliefert wäre. Diese Umsetzung führte aber zu roten bis rotgelben, schmierigen Produkten, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Diese sind teilweise löslich in Wasser und enthalten Chlor in ionogenem Zustand; wahrscheinlich sind sie verunreinigte Präparate des gesuchten Chlorids.

<sup>1)</sup> E. Biilmann, K. A. Jensen u. H. B. Jensen, Bull. Soc. chim. France [5] 1, 1661 (1935).

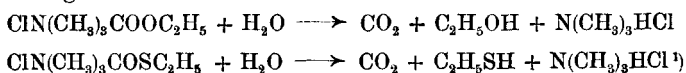
<sup>2)</sup> Nomenklatur nach E. Biilmann u. N. Berg, Bull. Soc. chim. France [5] 1, 1645 (1935).

Dagegen gelang es, aus Triäthylphosphin und Chlorameisensäureester oder Chlormonothioameisensäureester, sowie aus Trimethylamin und den drei Estern krystallinische Präparate zu erhalten. Diese bilden sich aus äquivalenten Mengen der Bestandteile in absolut ätherischer, durch Kältegemisch gekühlter Lösung. Die ausgeschiedenen, krystallinischen Niederschläge wurden auf einem Glasfilter schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über  $P_2O_5$ , aber nur wenige Minuten, getrocknet und dann analysiert. Die Ausbeuten sind fast theoretisch (90—97 %). Eine vollständige Analyse und genauere Untersuchung dieser sehr unbeständigen Verbindungen wurde nicht versucht; die Halogenbestimmungen gleich nach der Darstellung (Titrierung der wäßrigen Lösungen mit  $AgNO_3$  nach Volhard) stimmen aber leidlich gut zu den zu erwartenden Formeln:



Die Analysenwerte weichen 1—10% (relativ) von den berechneten ab; es wird immer etwas zu viel Chlor gefunden; die Werte liegen aber desto näher den berechneten, je schneller nach der Darstellung die Analyse geschieht und je besser Feuchtigkeit bei der Darstellung und der Abwägung ausgeschlossen wird.

Die Dithioverbindung  $ClN(CH_3)_3CSSC_2H_5$  ist eigelb und zersetzt sich bereits wenig über  $0^\circ$  unter Bildung einer rotgelben Schmiere; wie es scheint, teilweise unter Rückbildung des Dithioesters unter Abgabe von Trimethylamin. Die anderen Verbindungen sind weiße, krystallinische Körper, die einige Zeit beständig sind, wenn Wasser völlig ausgeschlossen wird. Von Wasser werden sie sofort zersetzt, und zwar nach den Gleichungen:



und analog für die Phosphorverbindungen. Mit ganz wenig Wasser scheint die Zersetzung jedoch auch in anderer Weise

<sup>1)</sup> Diese Reaktion ist jedenfalls vorherrschend; ob sich neben  $CO_2 + C_2H_5SH$  auch  $COS + C_2H_5OH$  bildet, wurde nicht untersucht.

verlaufen zu können. Wie die Verbindungen sich bei völliger Abwesenheit von anderen Körpern verhalten, kann nicht gesagt werden; für die Trimethylaminverbindungen wurde nachgewiesen, daß sie im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  Amin abgeben und sich über  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$  in derselben Weise wie durch Wasser zersetzen: das NaOH verwandelt sich allmählich in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und der Betainester in Trimethylammoniumchlorid.

Die Zersetzbarkeit dieser Verbindungen durch Wasser ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Chlorameisenester auch „Chlorkohlensäureester“, also Säurechloride sind. Es ist nämlich bekannt, daß Säurechloride mit tertiären Aminen sehr unbeständige, kristallinische Verbindungen bilden<sup>1)</sup>, die sofort von Wasser in ähnlicher Weise wie die hier beschriebenen zersetzt werden, z. B.:



Bei Abwesenheit von Wasser kondensieren sich die Derivate von aliphatischen Säurechloriden bald zu ringförmigen Verbindungen<sup>2)</sup>. Eine entsprechende Reaktion findet mit den hier beschriebenen Verbindungen nicht statt. Eine Aufschlemmung von  $\text{ClN}(\text{CH}_3)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  in Äther wurde 24 Stunden unter Ausschluß von Wasserdampf bei  $35^\circ$  gehalten; es fand allmählich eine reichliche Kohlensäureentwicklung statt, ohne daß sich der Niederschlag löste. Aus der Ätherlösung wurde nur eine ganz geringe Menge einer öligen Verbindung isoliert, die als Dimethylcarbamidsäureäthylester identifiziert wurde, und die offenbar durch Abspaltung von Methylchlorid aus dem Betainester gebildet war. Der Rückstand scheint der Hauptsache nach ein Gemisch von tertiären  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}]$  und quartären  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}]$  Ammoniumchloriden zu sein; eine eindeutige Identifizierung war aber nicht möglich.

Die Verbindungen von Säurechloriden mit tertiären Aminen sind unzweifelhaft wirkliche Ammoniumsalze (anders können sie nicht formuliert werden), und ihre Unbeständigkeit hängt

<sup>1)</sup> W. M. Dehn, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 1407 (1912); W. M. Dehn u. A. A. Ball, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 2100 (1914); K. Freudenberg u. D. Peters, Ber. **52**, 1463 (1919).

<sup>2)</sup> E. Wedekind, Ann. Chem. **318**, 100 (1901); **323**, 246 (1902).

also damit zusammen, daß ein Säureradikal direkt an Stickstoff gebunden ist<sup>1)</sup>.

Aus diesen mehr orientierenden Beobachtungen geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Einwirkung von Trimethylamin oder Triäthylphosphin auf Chlorameisensäureester (und deren Thio-Derivate) zu Betainester-, bzw. Phosphetinester-chloriden der Ameisensäure (bzw. der Thio- und Dithioameisensäure) führt. Die Unbeständigkeit dieser Verbindungen läßt auch eine große Unbeständigkeit der entsprechenden Betaine und Phosphetine erwarten, und die Unbeständigkeit der Additionsverbindungen  $PR_3$ ,  $CS_2$  und  $N(CH_3)_3$ ,  $CS_2$  spricht deshalb nicht gegen die sonst sehr wahrscheinliche Formulierung derselben als Phosphetine und Betaine der Dithioameisensäure. (Die entsprechenden Derivate der Ameisensäure und der Monothioameisensäure scheinen nicht existenzfähig zu sein, denn es findet auch bei niedriger Temperatur keine Addition von  $CO_2$  oder  $CSO$  an Triäthylphosphin oder Trimethylamin statt.)

Anhangsweise sei bemerkt, daß die Additionsprodukte von tertiären Aminen an Schwefeltrioxyd<sup>2)</sup> sicher in ähnlicher Weise als Betaine der Sulfonsäure,  $HSO_3H$  (die tautomere Form der schwefligen Säure), also als  $R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{S}O_3$  aufzufassen sind.

### Anhang

Der Chlorthioameisensäure-S-äthylester,  $C_2H_5SCOCl$ , wurde nach Salomon<sup>3)</sup> aus Mercaptan und Phosgen dargestellt. Sdp. 130—131° (der von Salomon angegebene Wert, 136°, scheint zu hoch zu sein).

Der Chlordithioameisensäure-äthylester,  $C_2H_5SCSCl$ , wurde aus Mercaptan und Thiophosgen dargestellt. Es ist nicht, wie

<sup>1)</sup> Nach den Vorstellungen über Resonanz von L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sc. 18, 293 (1932) ist dieses verständlich, da nach diesen die C—N-Bindung in den Amidin teilweise Charakter einer Doppelbindung hat.

<sup>2)</sup> F. Beilstein u. E. Wiegand, Ber. 16, 1267 (1883); L. Mamlock u. R. Wolfenstein, Ber. 34, 2502 (1901); O. W. Wilcox, Amer. chem. Journ. 32, 450 (1904).

<sup>3)</sup> J. Salomon, dies. Journ. [2] 7, 253 (1873).

Houben und Schulze<sup>1)</sup> angeben, nötig, das Thiophosgen allmählich zuzusetzen; es genügt eine Lösung von 1 Mol Thiophosgen und 1 Mol Mercaptan in Schwefelkohlenstoff 2 Tage stehen zu lassen (in einem mit Schwefelsäureventil versehenen Kolben) und dann zu destillieren. Aus 10 g Mercaptan und 18 g Thiophosgen in 75 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 15,2 g Chlordithioameisensäureester erhalten, d. h. 67% d. Th. (Houben und Schulze: 39%). Siedepunkt bei 12 mm: 69—70° in Übereinstimmung mit den Angaben von Houben und Schulze (74—75° bei 15 mm), d. h. erheblich niedriger als von Klason und von v. Braun angegeben wird<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> J. Houben u. K. M. L. Schulze, Ber. **44**, 3232 (1911).

<sup>2)</sup> P. Klason, Ber. **20**, 2384 (1887); J. v. Braun, Ber. **35**, 3377 (1902); vgl. auch H. Rivier u. P. Richard, Helv. chim. Acta **8**, 499 (1925).