122. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber anorganische Derivate der secundären aliphatischen Amine.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir angegeben, dass die secundären aliphatischen Amine nicht allein mit den Chloriden des Schwefels, sondern auch mit anderen anorganischen Chloriden reagiren und sehr wohl charakterisirte Umsetzungsproducte liefern. Wir haben jetzt weiter festgestellt, dass sich auf diese Weise Repräsentanten fast aller Reihen des periodischen Systems an Stelle des Iminwasserstoffs einführen lassen.

Die bis jetzt gewöhnlich in die organischen Verbindungen eingeführten Radicale, wie OH, SH, NH₂, NO₂, NO, SO₂.OH u. s. w., sind entweder bei der Untersuchung natürlicher organischer Körper, oder an der Hand der Typen- und Radicaltheorie oder zufällig aufgefunden worden. Wir sind der Ansicht, dass man jetzt mit Hilfe des periodischen Systems an die Aufgabe herantreten kann, systematisch alle solche anorganischen Radicale aufzufinden. In welchem Sinne wir dies verstehen, wollen wir im Nachfolgenden an den Derivaten der secundären Amine erläutern, wobei die zahlreich erhaltenen neuen Verbindungen hier nur vorläufig und ohne ihre Abkömmlinge beschrieben werden sollen.

Von den Elementen der siebenten Reihe des periodischen Systems sind die Halogene schon seit längerer Zeit in die secundären Amine eingeführt worden, indem die Verbindungen (C₃H₇)₂NCl, (C₄H₉)₂NCl, (C₂H₅)₂NJ erhalten wurden. Es fehlen hier noch die Jodidchloride sowie die Jodoso- und Jodoverbindungen (C₂H₅)₂NJCl₂, (C₂H₅)₂NJO u. s. w., die wahrscheinlich ebenfalls dargestellt werden können.

Auch die Elemente der sechsten Reihe lassen sich in die Amine einführen. Verbindungen von der Zusammensetzung (C₂H₅)₂N.OH sind substituirte Hydroxylamine; die Anhydride derselben (C₂H₅)₂N.O.N(C₂H₅)₂ sind wie diese selbst noch nicht bekannt, dagegen die entsprechenden Sulfide und Disulfide kürzlich von uns erhalten²⁾. Ebenso sind die Radicale der Schwefelsäure und des Sulfurylchlorides in die Amine eingeführt, indem z. B. die Verbindungen (C₂H₅)₂N.SO₂OH und (C₂H₅)₂N.SO₂Cl erhalten wurden (Behrend).

¹⁾ Diese Berichte 28, 1013.

²⁾ Diese Berichte 28, 165, 1013; F. Lengfeld und J. Stieglitz, das. S. 575. Die Thio- und Dithioverbindungen der aliphatischen Amine, sowie die des Tetrahydrochinolins sind eingehend von einem meiner Schüler, Hrn. Dr. Schultz, untersucht und in dessen Dissertation veröffentlicht. Michaelis.

Von den Elementen der fünften Reihe ist es besonders der Stickstoff, der sich leicht in Form der Radicale NO , NO_2 , NH_2 an Stelle des Iminwasserstoffatoms einführen lässt. Wir haben gefunden, dass sich dieses Wasserstoffatom auch durch phosphor- und arsenhaltige Radicale leicht ersetzen lässt, während dieses mit den entsprechenden antimon- und wismuthhaltigen Radicalen bis jetzt nicht gelungen ist.

1. Die *N*-Chlorphosphine der aliphatischen secundären Amine ¹⁾, $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{PCl}_2$.

Diese Verbindungen, welche in der Stickstoff-Phosphorreihe die Stelle der Hydrazine zu vertreten scheinen, werden leicht erhalten, indem man auf 2 Mol. des Amins 1 Mol. Phosphortrichlorid einwirken lässt.

Man wendet zweckmässig keine zu grossen Mengen des Anilins an, etwa 10 g und lässt diese, unter zeitweiliger Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid (welche in einem Reagenzglas enthalten ist) hinzutropfen. Die breiige Masse wird mit einem Glasstab so lange durchgearbeitet, bis sie vollständig gleichförmig geworden ist und dann mit trockenem Aether in ein Kölbchen gespült. Man filtrirt alsdann nach ein- bis zweistündigem Stehen möglichst rasch oder giesst klar ab, wäscht mit Aether nach und entfernt diesen vom meist trüben Filtrat durch Destillation aus dem Wasserbad. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird dann im luftverdünnten Raum fractionirt destillirt.

Die Chlorphosphine bilden im Allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser untersinken und allmählich von demselben zersetzt werden.

Diäthylaminchlorphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{PCl}_2$. Wasserhelle, bei 189° unter gewöhnlichem Druck, bei $72-75^\circ$ unter 14 mm Druck siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1.196 bei 15° .

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.80, P 17.81, N 8.04.

Gef. » » 41.08, » 17.68, » 8.11.

Diisobutylaminchlorphosphin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{PCl}_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur feste krystallinische Masse, welche bei $37-38^\circ$ schmilzt und unter 16 mm Druck bei $115-117^\circ$ siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 30.87, P 13.47.

Gef. » » 30.79, » 13.15.

Piperidinchlorphosphin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{PCl}_2$. Farblose bei $94-95^\circ$ unter 10 mm Druck siedende Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Procente: Cl 38.17.

Gef. » » 38.36.

¹⁾ Diese Verbindungen werden von Hrn. Schallhorn eingehend untersucht.

2. *N*-Oxychlorphosphine ¹⁾, $R_2N \cdot POCl_2$.

Die Oxychlorphosphine dieser Reihe entstehen in derselben Weise wie die Chlorphosphine, indem man statt des Phosphortrichlorids Phosphoroxychlorid anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. des Amins (in beliebiger Menge) gleichfalls mit Aether verdünntes Phosphoroxychlorid unter Abkühlung einwirken lässt, nach einstündigem Stehen filtrirt und die ätherische Lösung mit Wasser im Scheidetrichter schüttelt, um durchgelaufenes salzsaures Salz und überschüssiges Phosphoroxychlorid zu entfernen. Die Lösung wird dann mit Potasche getrocknet, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand entweder im luftverdünnten Raum destillirt, oder, wenn fest, aus Alkohol umkrystallisirt.

Die *N*-Oxychlorphosphine der secundären aliphatischen Amine sind an der Luft vollkommen beständige Körper, die von Wasser erst bei längerem Kochen, von Alkohol nicht zersetzt werden. Sie haben alle einen aromatischen, entweder an Campher oder an Pfeffer erinnernden Geruch. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder Natriumphenolat lassen sich leicht Ester durch Einwirkung von aromatischen Aminen tertiäre *N*-Phosphinoxyde, sowie mit Phenylhydrazin entsprechende, schön krystallisirende Hydrazide erhalten.

In der aromatischen Reihe ist bei den secundären Aminen nur vom Diphenylamin ²⁾ ein *N*-Oxychlorphosphin bekannt ($C_6H_5)_2N \cdot POCl_2$, das nur durch Erhitzen von Diphenylamin mit Phosphoroxychlorid unter Druck zu erhalten ist und in seinen Eigenschaften den *N*-Oxychlorphosphinen der aliphatischen Reihe ganz entspricht. Die leicht zu erhaltenden *N*-Oxychlorphosphine der primären aromatischen Amine sind dagegen viel unbeständiger, indem sie schon durch feuchte Luft allmählich, durch Wasser schnell zersetzt werden.

Diäthylaminoxychlorphosphin, $(C_2H_5)_2N \cdot POCl_2$. Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 100° unter 15 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. Procente: N 7.40, P 16.48, Cl 37.00.

Gef. » » 7.33, » 16.06, » 37.20.

Dipropylaminoxychlorphosphin, $(C_3H_7)_2N \cdot POCl_2$. Farblose, pfefferartig riechende Flüssigkeit. Schmp. 170° unter 80 mm Druck. Spec. Gew. 1.1799 bei 13°, Brechungsindex 1.4653.

Analyse: Ber. Procente: C 33.03, H 6.42, P 14.22, N 6.42.

Gef. » » 33.17, » 6.69, » 14.05, » 6.81.

Diisobutylaminoxychlorphosphin, $(iC_4H_9)_2N \cdot POCl_2$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen flachen Nadeln

¹⁾ Diese Verbindungen sind von Hrn. Gmeiner eingehend untersucht.

²⁾ P. Otto, diese Berichte 28, 613.

oder bei langsamem Verdunsten in farblosen dicken Krystallen. Sie schmilzt bei 54° und ist im luftverdünntem Raum unzersetzt destillirbar. Der Geruch ist durchdringend campherartig.

Analyse: Ber. Procente: C 39.01, H 7.32, P 12.60, Cl 28.36, N 5.69.
Gef. » » 39.21, » 7.54, » 12.86, » 28.74, » 5.42.

Diamylaminoxylchlorphosphin, $(C_5H_{11})_2N \cdot POCl_2$. Farblose, dickliche, ölige Flüssigkeit, von nur schwachem Geruch. Sdp. 150° unter 12 mm Druck. Spec. Gew. 1.0804 bei 13° .

Analyse: Ber. Procente: C 43.79, H 8.03, P 11.31, N 5.11.
Gef. » » 43.50, » 7.97, » 11.04, » 5.48.

3. *N*-Sulfochlorphosphine ¹⁾, $R_2N \cdot PSCl_2$.

Diese sehr beständigen Verbindungen wurden erhalten, indem man 1 Mol. Phosphorsulfochlorid zu 2 Mol. des Amins ohne Verdünnung und Abkühlung hinzutropfen lässt, die breiige Masse noch im Oelbad kurze Zeit auf 100 — 120° erhitzt, nach dem Erkalten Wasser hinzusetzt und nun das Sulfochlorphosphin vermittelt eines kräftigen Dampfstromes überdestillirt.

Die Sulfochlorphosphine sind theils flüssige, theils feste Körper, die von Wasser in keiner Weise angegriffen werden und mit Wasserdampf oder im luftverdünntem Raum unzersetzt destillirbar sind. Sie haben einen stark campherartigen Geruch und lassen sich wie die Oxychlorphosphine in Ester, tertiäre *N*-Phosphinsulfide, Hydrazide u. s. w. überführen.

Diäthylaminsulfochlorphosphin, $(C_2H_5)_2N \cdot PSCl_2$. Farblose, intensiv nach Campher riechende Flüssigkeit, die bei 100° unter 15 mm Druck siedet. Spec. Gew. 1.105 bei 15° .

Analyse: Ber. Procente: C 23.3, H 4.85, N 6.79, Cl 34.46.
Gef. » » 23.4, » 5.17, » 7.20, » 34.44.

Dipropylaminsulfochlorphosphin, $(C_3H_7)_2N \cdot PSCl_2$. Farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Sdp. 132 — 134° unter 15 mm Druck. Spec. Gew. 1.077 bei 15° .

Analyse: Ber. Procente: C 32.47, H 5.98, N 5.98, Cl 30.34, S 13.67, P 13.24.
Gef. » » 31.63, » 5.81, » 6.46, » 29.88, » 13.97, » 13.17.

Diisobutylaminsulfochlorphosphin, $(iC_4H_9)_2N \cdot PSCl_2$. Weiße Blättchen die bei 36° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in kaltem Eisessig schwerer löslich sind und am besten aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Die Verbindung siedet unter 10 mm Druck bei 150° . Das Destillat ist flüssig und erstarrt erst allmählich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.72, P 11.83, S 12.21, Cl 27.10.
Gef. » » 5.81, » 11.80, » 11.77, » 26.93.

¹⁾ Diese Verbindungen sind von Hrn. Hülsberg eingehend untersucht.

Diamylamin-sulfochlorphosphin, $(C_5H_{11})_2N.PSCl_2$.

Goldgelbe ölige Flüssigkeit, die zwischen 160 und 163° bei 10 mm Druck siedet. Spec. Gew. 1.0288 bei 15° .

Analyse: Ber. Procente: C 41.37 , H 7.58 , N 4.82 , Cl 24.48 .

Gef. » » 41.69 , » 6.70 , » 4.76 , » 24.47 .

4. N-Chlorarsine der secundären aliphatischen Amine, $R_2N.AsCl_2$.

Die Chlorarsine werden ganz entsprechend den Chlorphosphinen dargestellt und verhalten sich ähnlich wie diese. Wir haben bis jetzt näher untersucht das

Diisobutylaminchlorarsin, $(iC_4H_9)_2N.AsCl_2$.

Farblose Krystallmasse, die bei 125° unter 15 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 25.91 .

Gef. » » 26.19 .

Von den Elementen der vierten Gruppe kommt das Anfangsglied, der Kohlenstoff, hier nicht in Betracht. Wir haben daher das zweite Element, das Silicium in die Amine einzuführen gesucht. Es gelingt dies sehr leicht vermittelt des Siliciumtetrachlorids, $SiCl_4$, indem der Rest $SiCl_3$ für das Iminwasserstoffatom eintritt.

5. N-Chlorsilicine der aliphatischen secundären Amine, $R_2N.SiCl_3$.

Von dieser Reihe ist bis jetzt dargestellt das

Diäthylaminchlorsilicin, $(C_2H_5)_2N.SiCl_3$. Diäthylamin wirkt auf Siliciumtetrachlorid ziemlich heftig ein. Die unter Anwendung von 2 Mol. Amin und 1 Mol. des Chlorides erhaltene ziemlich harte Masse wird, wie bei den Chlorphosphinen angegeben, mit Aether in einen Kolben gespült, vom Filtrat der Aether abdestillirt und der Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Die Verbindung bildet eine farblose, an der Luft rauchende, leicht bewegliche und stechend riechende Flüssigkeit, die bei 104° unter 80 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 51.58 .

Gef. » » 51.24 .

Diisobutylaminchlorsilicin, $(iC_4H_9)_2N.SiCl_3$. Farblose Flüssigkeit, welche unter 30 mm Druck bei 120 bis 124° siedet. An der Luft wird sie sehr leicht trüb und scheidet eine feste gallertartige Masse ab. In Wasser sinkt die Verbindung unter und zersetzt sich allmählich, indem klare Lösung eintritt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.60 .

Gef. » » 40.35 , 40.00 .

Von den Elementen der dritten Gruppe lässt sich das Anfangsglied, das Bor, leicht in die secundären Amine einführen, und zwar vermittelt des Bortrichlorides, indem die Chlorborine entstehen.

6. *N*-Chlorborine der aliphatischen secundären Amine¹⁾,
 $R_2N \cdot BCl_2$.

Diese Verbindungen werden erhalten, indem man in ein geräumiges Kölbchen 10 bis 15 g Chlorbor destillirt und unter guter Kühlung und sehr allmählich die entsprechende Menge des Amins hinzufügt. Alsdann verfährt man weiter wie bei den Chlorphosphinen angegeben. Die Chlorborine sind farblose, leicht gelb werdende Flüssigkeiten, welche die Bunsenflamme intensiv grün färben. Die Anfangsglieder rauchen stark an der Luft, die höheren Homologen nicht mehr. In Wasser gegossen werden sie sofort, jedoch ohne Zischen, wie dies bei dem Phenylchlorborin $C_6H_5BCl_2$ der Fall ist, zersetzt. Es entsteht dabei einerseits salzsaures Amin und Borsäure, anderseits eine feste, flockig-krystallinische Substanz, die in kaltem Wasser schwer, in Aether leicht löslich ist und noch der näheren Untersuchung bedarf.

Diäthylaminchlorborin, $(C_2H_5)_2N \cdot BCl_2$. Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 140—144° unzersetzt siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 46.01.

Gef. » » 45.32.

Dipropylaminchlorborin, $(C_3H_7)_2N \cdot BCl_2$. Dieses Chlorborin lässt sich am leichtesten in grösserer Menge erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 45 mm Druck bei 99° siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 39.01.

Gef. » » 38.80.

Diisobutylaminchlorborin, $(iC_4H_9)_2N \cdot BCl_2$. Farblose oder gelbliche, an der Luft nicht mehr rauchende Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 92—95° siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 33.81.

Gef. » » 34.00, 33.68.

Die Elemente der zweiten und ersten Reihe enthalten ausschliesslich Metalle. Von diesen kann man auch einige, wenn auch schwer in die aliphatischen secundären Amine substituiren. Unsere diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Es lassen sich also in der That Glieder von fast allen Reihen des periodischen Systems für den Iminwasserstoff einführen und die früher fast allein bekannten Nitrosamie bilden nur eine Körperklasse unter zahlreichen anderen.

Rostock, den 6. März 1896.

¹⁾ Diese Verbindungen werden von Hr. Hillringhaus näher untersucht.