

Ueber neue organische Phosphorverbindungen II. Phosphazine ¹⁾

von

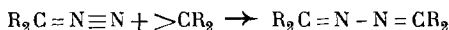
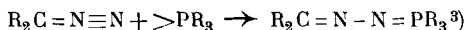
H. Staudinger und Jules Meyer ²⁾.

(10. IX. 19.)

Bei den Versuchen, neue organische Phosphorverbindungen herzustellen, bei denen fünf organische Reste an das Phosphoratom fest gebunden wären, wie sie in der vorigen Arbeit geschildert sind, liessen wir auch aliphatische Diazoverbindungen auf tertiäre Phosphine einwirken, in der Hoffnung, Phosphinmethylenderivate nach folgender Reaktion zu erhalten:



Die tertiären Phosphine setzen sich mehr oder weniger leicht mit den verschiedensten aliphatischen Diazokörpern um, es entstehen Additionsprodukte nach folgender allgemeinen Gleichung:



Für die neuen Verbindungen schlagen wir den Namen Phosphinazine oder abgekürzt: Phosphazine vor. Diese Körper sind inbezug auf ihre Bildung, wie auf ihre Reaktionen, wie im Folgenden gezeigt werden soll, mit den Aldazinen und Ketazinen zu vergleichen. In dem einen Fall lagert sich der aliphatische Diazokörper an den Methylenrest an, der durch Stickstoffabspaltung aus dem Diazokörper entsteht ⁴⁾, in dem andern Fall tritt Anlagerung an das ungesättigte Phosphin ein, das ebenfalls als zweiwertiges Radikal anzusehen ist.

Von den Phosphinen wurde bisher Triäthylphosphin, Diäthylphenylphosphin und Triphenylphosphin untersucht. Das Triäthylphosphin ist weitaus das reaktionsfähigste. Aber auch das Triphenylphosphin setzt sich mit allen bisher untersuchten Diazoverbindungen um. Nicht additionsfähig ist dagegen der dreiwertige

¹⁾ 16. Mitteilung über aliph. Diazoverbindungen; 15. Mitteilung s. Helv. **2**, 554 (1919), 14. Mitteilung B. **49**, 2522 (1916).

²⁾ Jules Meyer, Diss. Zürich 1919.

³⁾ Der Einfachheit halber wurde hier wie in der folgenden Arbeit die Thiele'sche Formulierung verwandt. Vergl. dagegen Staudinger, B. **49**, 1884 (1916).

⁴⁾ Vergl. B. **49**, 1887 (1916).

Phosphor im Phenylphosphorchlorid und Phosphortrichlorid¹⁾. Sehr interessant wäre natürlich die Reaktion von Diazokörpern mit Phosphorwasserstoff und primären Phosphinen.

Was die Diazokörper betrifft, so wurde früher beobachtet, dass die alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen leicht Ketazine bilden, dass dagegen die mono- und dicarbonyl-substituierten, wie Diazoessigester und die sogenannten Diazoanhydride, keine Tendenz zur Ketazinbildung zeigen²⁾. Man sollte deshalb erwarten, dass sich nur Körper der ersten Gruppe mit den Phosphinen umsetzen, dass dagegen Diazoessigester und hauptsächlich die dicarbonyl-substituierten Verbindungen nicht in Reaktion treten. Tatsächlich ist das aber nicht der Fall.

Diphenyl- und Diphenylendiazomethan reagieren zwar ganz besonders leicht; aber auch Diazoessigester und Phenylbenzoyldiazomethan setzen sich rasch mit Phosphinen um. Schliesslich wurden Phosphazine sogar von dem sonst sehr reaktionsträgen Benzoyldiazoessigester mit Triäthyl- und Triphenylphosphin erhalten, die aber noch eingehender zu untersuchen sind.

Die Phosphazine sind meist gut krystallisierte, schwach gefärbte Körper, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle über Farbe und Beständigkeit der Phosphazine.

	Farbe	Beständigkeit
$(C_6H_5)_3P = N - N = C(C_6H_4)_2$	gelb	sehr beständig
$C_6H_5(C_2H_5)_2P = N - N = C(C_6H_4)_2$	gelb	beständig
$(C_2H_5)_3P = N - N = C(C_6H_4)_2$	gelb	unbeständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = C(C_6H_5)_2$	schw. gelblich	beständig
$C_6H_5(C_2H_5)_2P = N - N = C(C_6H_5)_2$	schw. gelblich	unbeständig
$(C_2H_5)_3P = N - N = C(C_6H_5)_2$	gelblich	ganz unbeständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = CHCOOC_2H_5$	weiss	beständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = C \begin{cases} CO \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$	schwach gelb	beständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = C \begin{cases} CO \cdot C_6H_5 \\ COOCH_3 \end{cases}$	schwach gelb	beständig

¹⁾ Phosphorigsäureester und die Phosphenyloxy-piperidide, *Michaelis* (B. 31, 1041 (1898)) sollen noch in dieser Richtung untersucht werden.

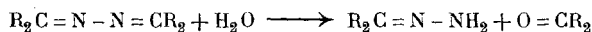
²⁾ Vergl. B. 49, 1887 (1916).

Wie bei den Ketazinen, aber im Gegensatz zu den aliphatischen Diazoverbindungen¹⁾, vertieft auch hier der Diphenylenrest die Farbe.

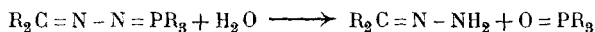
	Diphenylderivat	Diphenylenderivat
Ketazin *	fast weiss	tief rot
Phosphazin . .	schwach gelb	tief gelb
Diazoverbindung	blaurot	orange

Interessant ist ferner, dass die verschiedene Substitution im Phosphinrest keinen Einfluss auf die Farbe des Phosphazins hat. Die Triäthyl- und die Triphenylprodukte sind ungefähr gleichfarbig.

Hydrolyse. Die Ketazine werden mehr oder weniger leicht in Keton und Hydrazon und weiter in Keton und Hydrazin hydrolysiert.

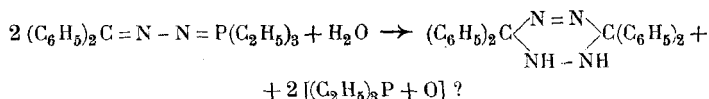


Ganz analog werden auch die Phosphazine durch Wasser in Hydrazon und Phosphinoxyd zersetzt.



In der Beständigkeit unterscheiden sich die Phosphazine sehr stark. Die Triphenylphosphinderivate sind sehr beständig. Die Triäthylverbindungen hydrolysieren sich sehr leicht. Das Triäthylphosphin-benzophenon-azin ist z. B. kaum zu fassen. Die Phenyl-diäthyl-derivate stehen in der Beständigkeit in der Mitte.

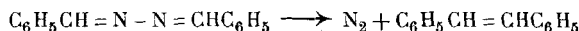
Eine sehr merkwürdige Spaltung wurde bei den zersetzlichen Phosphazinen des Triäthylphosphins beobachtet. Während sie mit wässrigem Alkohol in Hydrazon und Phosphinoxyd hydrolysiert wurden, erfolgte im feuchten Benzol oder Chloroform — also bei Zutritt von wenig Feuchtigkeit — eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung:



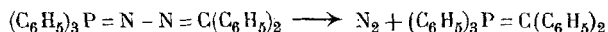
¹⁾ Vergl. H. Staudinger und A. Gaule, B. 49, 1951 (1916).

Es entsteht ein Tetrahydrotetrazinderivat¹⁾. Wie der phosphorhaltige Teil zusammengesetzt ist, konnte bisher nicht nachgewiesen werden; die Reaktion ist noch näher zu studieren.

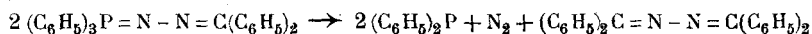
Zersetzung in der Hitze. Die Ketazine zersetzen sich in der Hitze. Die Reaktion ist noch wenig studiert. Benzaldazin geht unter Stickstoffabspaltung in Stilben über²⁾).



Die Phosphazine sollten analog unter Stickstoffabspaltung in die gesuchten Phosphinmethylene übergehen. Ein derartiger Verlauf wurde bisher nur beim Triphenylphosphin-benzophenonazin nachgewiesen. Hier spaltet sich leicht Stickstoff ab und es bildet sich das Triphenylphosphin-diphenylmethylene.



Weitere Repräsentanten von Phosphinmethylen-derivaten konnten bisher nicht erhalten werden. Die Zersetzung der Phosphazine erfolgt wohl derart, dass primär eine Dissoziation in Diazokörper und Phosphin eintritt. Der Diazokörper geht weiter unter Stickstoffabspaltung in den Methylenrest über, der mit dem Phosphin reagiert. In diesem Sinne verläuft im obigen Fall die Hauptreaktion. In der Regel aber reagiert der Methylenkörper mit dem noch unveränderten Diazoprodukt und es bildet sich in bekannter Weise Ketazin³⁾, das bei der obigen Reaktion als Nebenprodukt auftritt.



In manchen Fällen tritt eine völlige Verschmierung ein.

Basische Eigenschaften. Die Phosphazine haben zum Unterschied von den Ketazinen basische Eigenschaften. Ihr basischer Charakter ändert sehr mit der Substitution im Phosphinrest. Die Triphenylphosphinderivate sind schwach basisch, die des Triäthylphosphins sind, soweit sie beständig sind, stark basisch. Über die nähern Verhältnisse orientiert folgende Tabelle:

¹⁾ Diese Produkte sind noch näher zu charakterisieren.

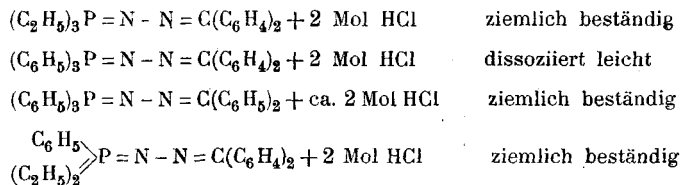
²⁾ Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 45 (1889).

³⁾ Da Diazoessigester kein Ketazin bildet, sollten hier die Phosphinmethylene-derivate besonders leicht zu erhalten sein. Versuche in dieser Richtung wurden noch keine ausgeführt, da diese Reaktion kurz vor Abschluss der Arbeit gefunden wurde.

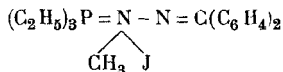
	Löslichkeit in		
	verd. HCl u. H ₂ SO ₄	konz. HCl	konz. H ₂ SO ₄
1. (C ₂ H ₅) ₃ P = N - N = C(C ₆ H ₄) ₂	leicht lösl. farblos	leicht lösl. gelb	leicht lösl. tief orange
2. $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{P} = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$	schw. lösl. farblos	lösl. gelb	lösl. tief rot
3. $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{P} = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	schw. lösl. farblos	lösl. farblos	leicht lösl. gelb
4. (C ₆ H ₅) ₃ P = N - N = C(C ₆ H ₅) ₂	fast unlösl.	schwer lösl. farblos	lösl. gelb
5. (C ₆ H ₅) ₃ P = N - N = C(C ₆ H ₄) ₂	schw. lösl.	unlösl.	lösl. orange

Daraus ersieht man, dass zum Unterschied von den freien Phosphazinen die Salze farblos sind. Dagegen bilden sich mit konz. Schwefelsäure, z. T. auch mit konz. Salzsäure farbige, sehr unbeständige Salze, die an die Salze des Triphenylcarbinols und Dibenzalacetons erinnern.

In festem Zustand konnten die Salze durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Äther-Benzol-Lösung der Phosphazine gewonnen werden. Diese festen Salze sind schwach gelb gefärbte Körper, sie enthalten zwei Molekeln Salzsäure gebunden; wie sie konstituiert sind, ist noch aufzuklären.



Die Unterschiede im basischen Charakter der Phosphazine zeigen sich hauptsächlich gegenüber Methyljodid. Das stark basische Triäthylphosphin-fluorennon-azin lagert 1 Mol. Methyljodid an; dem farblosen Salz kann vielleicht folgende Konstitution zugesprochen werden:



Zum Schluss sei noch erwähnt, dass diese Phosphazine auch sonst sehr reaktionsfähige Körper sind. Mit Diphenylketen, Phenylisocyanat, Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföf erfolgt Reaktion, die

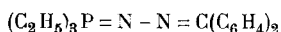
nach den in der folgenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen zu interessanten Derivaten führen dürfte.

Ferner wirken Anilin, Säurechloride und salpetrige Säure auf die Phosphazine ein. Alle diese Reaktionen müssen noch näher studiert werden.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Diazofluoren.

Triäthylphosphin-fluorenon-azin.



Zu einer Lösung von 18,6 gr Diazofluoren in 120 cm³ Benzol, werden unter Stickstoffatmosphäre bei Eiskühlung 11,2 gr Triäthylphosphin, mit 20 cm³ Benzol verdünnt, langsam zufließen gelassen. Es findet fast momentan Reaktion unter Erwärmung statt, und schon nach 10 Min. scheidet sich ein dicker gelber Krystallbrei aus. Nach 1½ Stunden wird abgenutscht und die Krystallmasse mit Äther etwas nachgewaschen. Ausbeute: 19,1 gr vom Smp. 154—158°. Das Phosphazin ist ein sehr empfindlicher Körper, der beim Umkrystallisieren aus den meisten Lösungsmitteln zersetzt wird. Durch rasches Umkrystallisieren aus heissem, reinen Benzol kann er in goldgelben Krystallen vom Smp. 160° gewonnen werden, die nicht länger als 2—3 Wochen haltbar sind¹⁾.

0,1951 gr Subst. gaben 0,5275 gr CO₂ und 0,1344 gr H₂O
 0,1227 gr Subst. gaben 10,1 cm³ N₂ (18°, 712 mm)

C ₁₉ H ₂₃ N ₂ P	Ber. C	73,55	H	7,42	N	9,03 %
	Gef. "	73,76	"	7,71	"	9,04 %

0,1624 gr Subst. gelöst in 25,96 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunkts-
 erniedrigung Δ₁-Δ₂ = 0,106°

Molekulargew. Ber. 310. Gef. 301.

Reaktionen des Triäthyl-phosphin-fluorenon-azins.

Stickstoffabspaltung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Produkt unter Stickstoffabspaltung. Da-

¹⁾ Die Analyse sowie ein Teil der Untersuchungen dieses Phosphazins wurden gemeinsam mit Herrn cand. chem. H. Trebler ausgeführt.

bei wird nur 1 Atom Stickstoff frei, auch wenn man längere Zeit auf 210° erhitzt.

0,6 gr des Phosphazins im Kohlendioxidstrom während 2 Stunden auf 200—210° erhitzt, geben 21 cm³ N₂. Für ein Mol. Stickstoff berechnen sich 43,3 cm³.

Um die Spaltung genauer zu untersuchen, wurden 3 gr des Produktes im Vakuum zersetzt. In einer auf -80° gekühlten Vorlage wurden 0,7 gr Triäthylphosphin aufgefangen, das als Schwefelkohlenstoffanlagerungsprodukt (1,2 gr) identifiziert wurde. Aus dem schmierigen Rückstand konnte durch Behandeln mit Alkohol Fluorenonketazin isoliert werden.

Bei der Zersetzung unter Atmosphärendruck verläuft die Stickstoffabspaltung weniger glatt und es bilden sich harzige Produkte.

Anlagerung von Methyljodid. 2 gr des Phosphazins werden in einem Überschuss von Methyljodid (18 gr) gelöst und über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wird das überschüssige Methyljodid abgesaugt. Es hinterbleibt eine klebrige, gelbe Masse, die mit abs. Äther mehrmals digeriert und dann unter abs. Äther 2 Tage aufbewahrt wird. Der Körper wird dann auf Ton abgepresst und so schön krystallisiert erhalten. Er stellt ein schwach gelbes Pulver vom Smp. 109—113° dar und ist in Alkohol, sowie in heissem Wasser löslich.

Jodbestimmung durch Fällen der alkohol. wässrigen Lösung mit Silbernitrat.

0,7438 gr Subst. gaben 0,3830 gr AgJ

C₁₉H₂₃N₂P · CH₃J Ber. 28,10% J

Gef. 27,83% J

Verhalten gegen Säuren. Das Triäthyl-phosphin-fluorenon-azin hat basische Eigenschaften. Es löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure farblos auf und wird durch Lauge unverändert wieder ausgefällt. Smp. 158°, Mischprobe 159°.

Auch in kalter konz. Schwefelsäure ist das Produkt löslich und zwar mit einer dunkelorange Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung wieder farblos und mit Lauge wird bei raschem Arbeiten unter Kühlung das Ausgangsprodukt wieder zurück erhalten. Smp. 158°, Mischprobe 159°. Wird das Phosphazin mit konz. Schwefelsäure erhitzt, so tritt Zersetzung ein.

Ähnliche Erscheinungen wie mit konz. Schwefelsäure beobachtet man mit konz. Salzsäure. Es tritt hier auch Färbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Beim längeren Stehen mit konz. Salzsäure zersetzt sich der Körper.

Durch vorsichtiges Eindampfen der wässerigen Salzlösungen konnte kein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Dagegen bekommt man sehr leicht ein krystallisiertes Salz, wenn man trockenes Salzsäuregas in eine Benzollösung des Phosphazins einleitet. Zuerst wird die Lösung trüb (Salz mit 1 Mol. HCl?), beim weiteren Einleiten wieder klar. Dann fällt ein gelbes krystallisiertes Salz (Salz mit 2 Mol. HCl) aus, das schliesslich noch bei längerem Behandeln mit Salzsäuregas mit orangerot gefärbten Partikelchen¹⁾ durchsetzt wird. Diese werden beim Stehen wieder gelb. Das gelbe Salz wird abfiltriert und mit abs. Äther gut ausgewaschen. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt es sich rasch unter Dunkelfärbung. Dagegen ist das Salz im Exsikkator kurze Zeit (1—2 Tage) haltbar und nimmt auch im Vakuum nur wenig an Gewicht ab. Es löst sich in Alkohol; durch Titration mit Barytwasser lässt sich die addierte Salzsäure ermitteln.

Am Tag der Darstellung 1) 0,2763 gr Subst. verbrauchten 13,3 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂
f = 1,0504

1 Tag später 2) 0,2705 gr Subst. verbrauchten 13,0 cm³ Ba(OH)₂

(C₆H₄)₂ · CN₂ + P(C₂H₅)₃ + 2 HCl Ber. HCl 19,04 %
Gef. „ 18,43; 18,40 %

Aus der alkoholischen Lösung wird durch Eindampfen Benzophenonhydrazon gewonnen; ein Zeichen, dass beim Behandeln mit Alkohol Hydrolyse eingetreten ist.

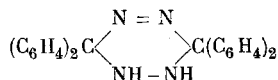
Sonstige Reaktionen. In Schwefelkohlenstoff löst sich das Phosphazin unter dunkelblauvioletter Färbung. Eine ähnliche Reaktion erfolgt mit Senföf. Ferner lagert sich Diphenylketen sehr energisch an.

Hydrolyse. Beim Lösen des Phosphazins in Alkohol und kurzem Kochen der Lösung tritt Spaltung des Produktes ein und es scheidet sich Fluorenonhydrazin aus. Smp. 149—150°, Mischprobe 151°. Das Hydrazon wird abfiltriert und die Mutterlauge eingedampft. Aus dem Rückstand wird das Phosphinoxid durch Zugabe einer konz. Zinkjodidlösung und etwas Alkohol als Zinkjodiddoppelsalz ausgefällt und so charakterisiert. Smp. 98°²⁾.

¹⁾ Wohl identisch mit dem mit konz. Salzsäure entstehenden Additionsprodukt.

²⁾ In der Literatur, A. Splt. 1, 12 (1861), ist der Smp. 99° angegeben.

Bi-diphenylen-tetrahydro-tetrazin?



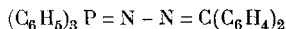
Aus reinem Chloroform lässt sich das Phosphazin unverändert umkrystallisieren. Im gewöhnlichen alkoholhaltigen Chloroform tritt eine auffallende Zersetzung ein. Nach kurzer Zeit findet eine Ausscheidung von orange gefärbten Krystallen statt vom Smp. ca. 325°. Auch beim Umkrystallisieren des Phosphazins aus nicht getrocknetem Benzol erfolgt diese Zersetzung. Der neue Körper krystallisiert in feinen Nadeln und ist phosphorfrei, aber stickstoffhaltig. Er ist in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass er nicht umkrystallisiert werden konnte. Die Krystalle werden daher durch mehrmaliges Auswaschen mit abs. Äther gereinigt. Aus der Mutterlauge, die das zweite phosphorhaltige Spaltungsstück enthält, konnte bisher weder Phosphinoxid noch irgend ein krystallisiertes Produkt isoliert werden.

0,2709 gr Subst. gaben	0,8065 gr CO ₂ und	0,1077 gr)
0,2354 gr Subst. gaben	29,0 cm ³ N ₂ (16,5°, 718 mm)		
0,2496 gr Subst. gaben	30,3 cm ³ N ₂ (16,5°, 720,5 mm)		
2 · [(C ₆ H ₄) ₂ CN ₂]	Ber. C 81,25	H 4,16	N 14,58 %
2 · [(C ₆ H ₄) ₂ CN ₂] + H ₂	Ber. „ 80,83	„ 4,66	„ 14,51 %
	Gef. „ 81,19	„ 4,45	„ 13,72; 13,55 %

Nach der Analyse handelt es sich um ein Polymeres des Diazofluorens, respektive um ein Dihydroderivat desselben. Für letzteres spricht, dass sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak entwickelt.

Das Tetrazinderivat löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-oranger Färbung auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Smp. 320°. Mischprobe 322°.

Triphenylphosphin-fluorenon-azin.



Triphenylphosphin und Diazofluoren reagieren ziemlich langsam miteinander.

Es wurde zu 26 gr Triphenylphosphin in 40 cm³ Benzol 19 gr Diazofluoren in 160 cm³ Benzol gelöst gegeben. Nach eintägigem Stehen haben sich 21 gr goldgelber Krystalle vom Smp. 204° bis

205° direkt ausgeschieden. Durch Absaugen der Mutterlauge wurden noch 15 gr Rohprodukt gewonnen. Dieses Phosphazin ist Monate lang beständig. Gegen Lösungsmittel ist es viel weniger empfindlich und kann sogar aus Alkohol umkrystallisiert werden, ohne dass dabei Hydrolyse eintritt¹⁾.

Zur Analyse wird es aus Benzol umkrystallisiert; gelbe kompakte Krystalle vom Smp. 209°—210° unter Zersetzung.

0,3071 gr Subst. gaben 0,9268 gr CO₂ und 0,1426 gr H₂O

0,3288 gr Subst. gaben 18,8 cm³ N₂ (18°, 721 mm)

C₃₁H₂₃N₂P Ber. C 81,94 H 5,08 N 6,17%

Gef. „ 82,31 „ 5,19 „ 6,36%

0,3810 gr Subst. gelöst in 30,67 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,139°.

Molekulargew. Ber. 454. Gef. 456.

Reaktionen des Triphenylphosphin-fluorenon-azins.

Stickstoffabspaltung. Beim Erhitzen von 2 gr des Phosphazins im Oelbad fängt bei 220° plötzlich starke Stickstoffentwicklung an.

Dabei werden in ca. 15 Minuten 92 cm³ N₂ bei 19° und 717 mm (= 81,15 cm³ N₂ bei 0° und 760 mm) abgespalten. Für 2 Atome Stickstoff berechnen sich 98,6 cm³ N₂ bei 0° und 760 mm. Aus dem Rückstand sollte das Phosphinmethylenderivat erhalten werden. Es liess sich aber mit Aether und andern Lösungsmitteln kein krystallisiertes Produkt isolieren. Der Rückstand bleibt schmierig.

Basische Eigenschaften. Dieses Phosphazin ist viel schwächer basisch, als das Triäthylphosphinderivat. Methyljodid wird auch bei längerem Stehen nicht addiert. Es löst sich weder in verdünnter noch in konz. Salzsäure, ebenso nicht in verd. Schwefelsäure. Mit konz. Schwefelsäure geht es mit orangeroter Farbe in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Salz zersetzt. Das Phosphazin scheidet sich dabei unverändert aus. Smp. 193°. Mischprobe 193°.

Das salzsaure Salz lässt sich genau so gewinnen, wie dasjenige aus Triäthylphosphin-fluorenon-azin. Man erhält es also durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Benzollösung des Phosphazins. Dieses Salz

¹⁾ Auch bei längerem Kochen mit alkoholhaltigem Chloroform konnte hier nicht die gleiche Spaltung wie beim Triäthylphosphinderivat erhalten werden.

ist aber sehr viel unbeständiger und wird auch bei längerem Stehen im evakuierten Exsikkator nicht gewichtskonstant. Der Schmelzpunkt ist ganz unscharf. Das Salz fängt bei 193° an zu sintern. Die Titration der Salzsäure wird hier erschwert dadurch, dass das Phosphazin in Alkohol schwer löslich ist. Der Endpunkt der Titration wird durch die gelbe Ausscheidung der Base etwas unscharf.

Die erste Titration erfolgte 10 Tage nach der Darstellung des Salzes. Die zweite 2 Monate später, nachdem das Salz inzwischen stets im Exsikkator unter Vakuum gehalten worden war.

0,3696 gr Subst. verbrauchten 13,1 cm³ 0,1 - n. Ba(OH)₂ f = 1,0504

0,5214 gr Subst. verbrauchten 10,8 cm³ 0,1 - n. Ba(OH)₂

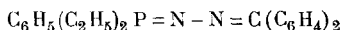
(C₆H₄)₂CN₂P(C₆H₅)₃ · 1 HCl Ber. HCl 7,43 %

(C₆H₄)₂CN₂P(C₆H₅)₃ · 2 HCl Ber. „ 13,84 %

Gef. „ 13,57; 7,93 %

Hier hat sich wie beim Triäthylphosphinderivat ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Salzsäure gebildet, das allmählich dissoziiert und in ein salzsäureärmeres Produkt übergeht.

*Phenyldiäthylphosphin-fluorenon-azin.*¹⁾



Die Reaktion des Phosphins mit dem Diazokörper verläuft recht lebhaft und wird daher in Lösung vorgenommen.

10 gr Diäthylphenylphosphin²⁾ werden zu einer konz. Lösung von 11,5 gr Diazofluoren in einer Mischung von Äther und Benzol gegeben. Es tritt sofort unter schwacher Erwärmung Reaktion ein und die Lösung hellt sich in kurzer Zeit auf. Da kein Niederschlag ausfällt, wird nach einer Stunde das Lösungsmittel abgesaugt und der feste Rückstand auf der Nutsche mit etwas Äther ausgewaschen. Es wurde so 16 gr rohes Phosphazin erhalten. Dieses ist in Chloroform und Benzol löslich, in Äther und Petroläther nur wenig. Der Körper ist recht beständig und kann aus Benzol und Chloroform umkrystallisiert werden. Nach 5-wöchigem Aufbewahren ist das Phosphazin zersetzt. Analysenrein wird es durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gewonnen. Gelbe Krystalle vom Smp. 115°.

¹⁾ Dieses Phosphazin wurde gemeinsam mit Hrn. cand. chem. E. Spörry untersucht.

²⁾ Dargestellt aus Phosphenylchlorid und Aethylbromid nach der Grignard'schen Reaktion, vergl. *Michaelis*, A. 181, 345 (1876).

0,1860 gr Subst. gaben 0,5240 gr CO₂ und 0,1117 gr H₂O

0,1491 gr Subst. gaben 10,5 cm³ N₂ (19°, 718 mm)

C ₂₃ H ₂₃ N ₂ P	Ber. C	77,05	H	6,47	N	7,82 %
	Gef. „	76,83	„	6,70	„	7,78 %

Reaktionen des Phenyldiäthylphosphin-fluorenon-azins.

Stickstoffabspaltung. 0,5 gr Substanz werden langsam im Ölbad erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 220° fängt Stickstoffentwicklung an. Die Temperatur wurde langsam bis zu 270° gesteigert.

Es entwickelten sich dabei 27,4 cm³ N₂ bei 17°, 715 mm (= 24,3 cm³ bei 0°, 760 mm). Berechnet für zwei Atome Stickstoff: 31,3 cm³ bei 0° und 760 mm.

Zur näheren Untersuchung der Zersetzung wurde eine grössere Probe (3 gr) im Vakuum erhitzt. Zwischen 175° und 205° destilliert eine geringe Menge Diäthylphenylphosphin über (identifiziert als Diäthylmethylphenyl-phosphoniumjodid vom Smp. 106°, Mischprobe 106°). Aus dem schmierigen Rückstand wurden geringe Mengen eines stickstoffhaltigen Produktes gewonnen.

Hydrolyse. Beim Lösen von 2 gr Substanz in wässrigem Alkohol auf dem Wasserbad krystallisiert nach 1/2 Stunde Fluorenhydrazon aus. Smp. 147°. Die alkoholische Lösung wird filtriert und eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und diese Lösung wieder eingedampft. Zurück bleibt ein dickes Öl, das durch Destillation gereinigt wird und beim Erkalten erstarrt. Es besitzt den Smp. 59—60° und ist identisch mit dem Diäthylphenyl-phosphinoxyd, das nach der Literatur bei 55—56° schmilzt.

Verhalten gegen Säuren. Das Phosphazin hat schwach basische Eigenschaften. In verd. Salzsäure und Schwefelsäure ist es wenig löslich. In konz. Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tief scharlachrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird.

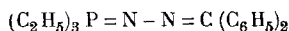
Zur Herstellung des salzsauren Salzes wurde wie bei den andern Phosphazinen verfahren. Es wird trockene Salzsäure zu dem in einem Gemisch von Benzol und Aether gelösten Produkt eingeleitet. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird rasch filtriert und mit abs. Aether gewaschen. Der Smp. ist über 250° und unscharf. Bei 130° tritt schon Dunkelfärbung ein. Das Salz wurde wieder in alkoholischer Lösung titriert.

0,1009 gr Subst. verbrauchten 4,77 cm³ 0,1 - n. Ba(OH)₂

C ₂₃ H ₂₃ N ₂ P + 2 HCl	Ber. HCl	16,92 %
	Gef. „	18,10 %

Versuche mit Diphenyldiazomethan.

Triäthylphosphin-benzophenon-azin.



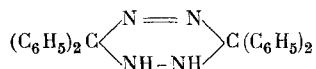
Diphenyldiazomethan¹⁾ reagiert mit Triäthylphosphin recht lebhaft. Nimmt man die Reaktion unter Kühlung und in konz. Petrolätherlösung vor, so erhält man das Phosphinazin in gelben Krystallen, das aber sehr unbeständig ist und innerhalb kurzer Zeit in das unten beschriebene Tetrazinderivat übergeht.

10,3 gr Diphenyldiazomethan werden in 30 cm³ Petroläther gelöst und die Lösung auf -13° abgekühlt. Dabei scheidet sich das Diphenyldiazomethan zum grössten Teil schön krystallisiert aus. Zu diesem Krystallbrei werden allmählich 6,2 gr Triäthylphosphin unter Kohlendioxydatmosphäre²⁾ und Kühlung zugesetzt. Die Krystalle lösen sich dabei, und die rote Lösung färbt sich nach einigen Augenblicken tief braun. Nach kurzem Stehen scheidet sich das obige Phosphazin als gelber Krystallbrei aus.

Das sehr empfindliche Phosphazin wurde nicht rein hergestellt. Schon nach einstündigem Stehen sind die Krystalle teilweise zersetzt. Beim Abpressen auf Ton tritt sofort Zersetzung ein, sodass eine Reindarstellung des Körpers nur unter Vorsichtsmassregeln, bei peinlichem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, zu erreichen wäre. Lässt man die Krystalle unter Petroläther, besonders bei Zusatz von Chloroform, einige Stunden stehen, so sind sie fast völlig in das unten beschriebene Tetrazin übergegangen.

Dass der zuerst ausgeschiedene Körper tatsächlich das Phosphazin ist, geht daraus hervor, dass beim sofortigen Behandeln mit Alkohol Hydrolyse zu Benzophenonhydrazon eintritt.

Bi-diphenyl-tetrahydro-tetrazin.



Bei der Darstellung des obigen Phosphazins entsteht durch Hydrolyse das Tetrazinderivat in ganz analoger Weise wie durch Zersetzung des Triäthylphosphin-fluorenon-azins. Das Tetrazin ist in Äther schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich und wird durch Lösen in Chloroform und Fällen mit abs. Äther gereinigt. Es ist ein hellgelbes Krystallmehl vom Smp. 204,5°–205,5°.

¹⁾ B. 49, 1928 (1916).

²⁾ Der Versuch müsste in Stickstoffatmosphäre wiederholt werden.

Erhitzt man eine Probe im Glühröhr, so spaltet sich in geringer Menge Ammoniak ab, was für die Tetrahydrotetrazinformel spricht, abgesehen von der schwachen Farbe des Produktes ¹⁾.

0,2732 gr Subst. gaben 0,8025 gr CO₂ und 0,1381 gr H₂O

0,2502 gr Subst. gaben 31,5 cm³ N₂ (16,7^o, 714 mm)

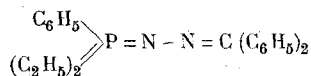
0,1993 gr Subst. gaben 25,4 cm³ N₂ (16,4^o, 705 mm)

$[(C_6H_5)_2CN_2]_2$ Ber. 80,37 H 5,19 N 14,44 %

$[(C_6H_5)_2CN_2]_2 + H_2$ Ber. 80,00 „ 5,64 „ 14,35 %

Gef. *80,11 „ 5,65 „ 13,94; 13,94 %²⁾

Phenyldiäthylphosphin-benzophenon-azin ³⁾.



6 gr Diphenyldiazomethan werden in 30 cm³ abs. Äther gelöst und dazu 5,2 gr Diäthylphenylphosphin gegeben. Nach kurzer Zeit tritt fast völlige Entfärbung der Lösung ein, wobei ein fast weisses Produkt auskrystallisiert. Smp. des Rohproduktes 111–113^o. Die Reinigung geschieht durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Äther. Die Krystalle sind ganz schwach gelblich. Smp. 113^o.

0,1513 gr Subst. gaben 0,4247 gr CO₂ und 0,0947 gr H₂O

0,1892 gr Subst. gaben 14,2 cm³ N₂ (17^o, 707 mm)

C₂₃H₂₅N₂P Ber. C 76,62 H 6,94 N 7,77 %

Gef. „ 76,55 „ 7,00 „ 8,21 %

Reaktionen des Phenyldiäthylphosphin-benzophenon-azins.

Stickstoffabspaltung. 1,4 gr der Substanz werden im Ölbad langsam erhitzt. Bei 160^o beginnt Stickstoffabspaltung. Bei 260^o wird der Versuch abgebrochen.

Gefunden wurden 40,0 cm³ N₂ bei 17^o, 723 mm (=35,8 cm³ bei 0^o, 760 mm)

Berechnet für 2 Atome Stickstoff 87,1 cm³ N₂ bei 0^o, 760 mm

Hier wird also nur 1 Atom Stickstoff abgespalten. Beim Erhitzen destilliert etwas Phosphin über. Im Rückstand befindet sich das Ketazin, das aber nicht sicher identifiziert werden konnte.

¹⁾ Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben nicht übereinstimmende Werte, doch deuten sie auf einen dimolekularen Körper hin.

²⁾ Hier wie beim Diphenyldiazomethanderivat wurden für N zu geringe Werte gefunden.

³⁾ Dieses Phosphazin wurde gemeinsam mit Herrn cand. chem. E. Spärry untersucht.

Hydrolyse. Beim 1-stündigen Erhitzen mit verdünntem Alkohol auf dem Wasserbad wird das Phosphazin hydrolysiert. Beim Erkalten fällt Benzophenonhydrazon aus. Smp. 96°—98°. Mischprobe = 97°. Aus der Mutterlauge wird nach dem Abdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser das Phenyldiäthylphosphinoxyd isoliert.

Basische Eigenschaften. Das Phosphazin löst sich in viel verdünnter sowie in konz. Salzsäure farblos, auf. Mit konz. Schwefelsäure dagegen entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird.

Triphenylphosphin-benzophenon-azin.



Triphenylphospin und Diphenyldiazomethan reagieren in ätherischer Lösung ziemlich rasch aber ohne bemerkbare Erwärmung.

Zu einer Lösung von 24 gr Diphenyldiazomethan in 50 cm³ tiefsiedendem Petroläther wird eine Lösung von 33 gr Triphenylphosphin in 170 cm³ abs. Aether zugegeben. Schon nach zwei-stündigem Stehen hat sich das Anlagerungsprodukt sehr reichlich in schönen Krystalldrusen abgeschieden. Nach eintägigem Stehen wird abfiltriert und das ausgeschiedene Produkt mit etwas Aether gewaschen. Ausbeute 50 gr = 88%. Aus der Mutterlauge wird durch Absaugen des Aethers noch wenig verunreinigtes Produkt gewonnen (= 3,5 gr; Gesamtausbeute = 94 %).

Das Phosphazin ist in Aether und Petroläther schwer, in Benzol und Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich. Es ist ein recht beständiger Körper, der ohne besondere Vorsichtsmassregeln umkrystallisiert werden kann. Auch bei mehrwöchigem Stehen ist er unverändert haltbar. Zur Analyse wird er durch Lösen in reinem Chloroform und Ausfällen mit abs. Aether gereinigt. Man erhält ein fast weisses Krystallmehl vom Smp. 173°. Beim Schmelzpunkt tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

I. 0,2054 gr Subst. gaben 0,6130 gr CO₂ und 0,1046 gr H₂O

I. 0,2535 gr Subst. gaben 14,3 cm³ N₂ (19°, 721 mm).

II. 0,1791 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (21°, 724 mm).

C₃₁H₂₅N₂P Ber. C 81,57 H 5,48 N 6,14 %

Gef. I „ 81,39 „ 5,70 „ 6,25 %

II „ „ „ 6,29 %

Reaktionen des Triphenylphosphin-benzophenon-azins.

Hydrolyse. Bei längerem Kochen mit Alkohol tritt Hydrolyse ein, und man erhält Triphenylphosphinoxyd und Benzophenonhydrazon. Smp. des letzteren 96°—98°, Mischprobe 97°.

Basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist das Phosphazin kaum löslich; in konz. Salzsäure nur wenig. In konz. Schwefelsäure löst es sich dagegen leicht mit gelber Farbe und wird durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt.

Zur Darstellung des festen salzsauren Salzes¹⁾ wird in eine Lösung von 2 gr Phosphazin in absolutem Benzol so lange trockene Salzsäure eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird. Das in Benzol schwer lösliche Salz scheidet sich als weisses Krystallmehl aus; es wird abfiltriert und in Benzol gewaschen. Smp. ca. 185° unter Zersetzung; es enthält ca. 2 Mol. Salzsäure.

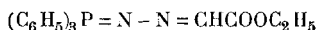
Versuche mit Diazoessigester.

Diazoessigsäureäthylester + Triäthylphosphin. Beide Körper reagieren, unverdünnt zur Reaktion gebracht, unter schwacher Erwärmung. Die Reaktion wird deshalb in absolut ätherischer Lösung ausgeführt. Nach längerem Stehen wurde Triäthylphosphinoxyd nachgewiesen, das durch Destillation im absoluten Vakuum abgetrennt und als Zinkjodidadditionsprodukt vom Smp. 96—98° identifiziert wurde; offenbar ist das zuerst entstehende Additionsprodukt hydrolysiert worden.

Diazoessigsäureäthylester + Phenyldiäthylphosphin. Beide Körper in molekularen Mengen zusammengebracht, reagieren unter schwacher Erwärmung. Es entsteht ein rotbraunes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Diazoessigsäureäthylester + Triphenylphosphin.

Triphenylphosphin-glyoxylester-azin.



5,2 gr Triphenylphosphin werden mit 2,3 gr Diazoessigester und 8 cm³ Äther ca. 1 Monat stehen gelassen. Nach Absaugen des Äthers wird die erhaltene Krystallmasse mit Äther behandelt. Das darin unlösliche Azin wird aus einem Gemisch von Äther und Benzol umkrystallisiert; weisse Krystalle vom Smp. 113—114°. In der ätherischen Lösung bleibt ein Körper vom Smp. ca. 150°, der bis jetzt noch wenig untersucht wurde.

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. V. Frälicher.

0,3257 gr Subst. gaben 21,2 cm³ N₂ (18,2°, 726 mm)

C₂₂H₂₁O₂N₂P Ber. N 7,44 0/0

Gef. „ 7,29 0/0

Versuche mit weiteren Diazokörpern.

Phenylbenzoyldiazomethan (Diazodesoxybenzoin) setzt sich glatt mit Triäthylphosphin um. Das erhaltene Phosphazin wird sehr leicht zu Benzilhydrazon hydrolysiert. Ebenso wird mit Triphenylphosphin ein gut krystallisiertes Azin erhalten.

Benzoyldiazoessigester reagiert ebenfalls mit beiden Phosphinen. Die erhaltenen Azine werden später beschrieben.

Zürch, Chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

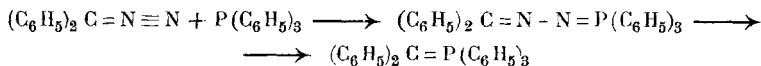
Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine

von

H. Staudinger und Jules Meyer.

(10. IX. 19.)

In der vorigen Arbeit wurde gezeigt, dass tertiäre Phosphine und aliphatische Diazoverbindungen sich zu Phosphazinen vereinigen und dass das Triphenylphosphin-Benzophenonazin unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphinmethylenderivat, das Triphenylphosphin-Diphenylmethylen übergeht.



Azide haben ein ähnliches Verhalten wie die aliphatischen Diazoverbindungen und sollten mit den Phosphinen ganz analoge Anlagerungsprodukte, Phosphazide, geben, die unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphiniminderivat übergehen sollten.

