

nach, die Zusammensetzung $3 \text{ NH}_2 \text{ C}_6 \text{ H}_4 \text{ AsS}$, 2 HCl besitzt (ber. Proc. HCl 11.06, gef. Proc. 11.37) in Salzsäure schwer löslich ist. Durch Kochen mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, indem das Amidophenylarsenchlorür, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{ H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$, entsteht, das sich jedoch nicht isoliren liess. Versetzt man die salzsaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt das in Wasser ganz unlösliche Sulfat, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6 \text{ H}_4 \cdot \text{AsS})_3$, $\text{H}_2 \text{SO}_4$ als weisser, amorpher Niederschlag (ber. Proc. $\text{H}_2 \text{SO}_4$ 14.10, gef. Proc. 14.49). In Wasser, verdünntem Ammoniak und den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Amidophenylarsensulfid ganz unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird es sehr schwer, von concentrirten sehr leicht gelöst.

Die so glatt verlaufende Nitrirung aromatischer Arsenverbindungen soll auch auf andere aromatische Arsinsäuren ausgedehnt werden.

Rostock, im Januar 1894.

48. A. Michaelis und H. v. Gimborn: Ueber das Betaïn und Cholin des Triphenylphosphins¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der aliphatischen Reihe sind zwei Phosphorbetaïne bekannt, das von A. H. Meyer²⁾ dargestellte Trimethylphosphorbetaïn, $(\text{CH}_3)_3 \text{P} < \text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array}$, und das Hofmann'sche³⁾ Triäthylphosphorbetaïn.

In der aromatischen Reihe kennt man ein von L. Czimatis und dem Einen von uns⁴⁾ dargestelltes Trimethylphosphorbenzbetaïn, $(\text{CH}_3)_3 \text{P} < \text{O} \begin{array}{c} \text{C}_6 \text{ H}_5 \\ \text{CO} \end{array}$, während ein Betaïn mit drei aromatischen Radicalen bis jetzt nicht erhalten worden ist. Nachdem durch v. Soden und den Einen von uns⁵⁾ die grosse Reactionsfähigkeit des Triphenylphosphins (im Gegensatz zu dem ganz indifferenten Verhalten des Triphenylamins) festgestellt war, liess sich diese Lücke leicht ausfüllen, wie wir im Nachfolgenden zeigen werden.

¹⁾ Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. v. Gimborn: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Phosphine. Arsine, Stibine und über Triphenylphosphorbetaïn. Rostock 1891.

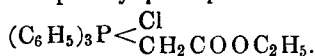
²⁾ Diese Berichte 4, 734.

³⁾ Jahresber. f. Chem. 1862, 333.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 2018.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 229, 295.

Salzsaurer Triphenylphosphorbetaïnäthylester,

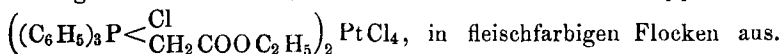


Monochloressigsäure wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen auf Triphenylphosphin ein. Erhitzt man dagegen Monochloressigsäureäthylester eine Zeit lang mit Triphenylphosphin am besten im Wasserbade auf 70—75°, so vereinigen sich beide, indem eine feste krystallinische Masse entsteht. Dieselbe lässt sich leicht durch Auswaschen mit Aether von den überschüssigen Componenten befreien und erwies sich bei der Analyse als der reine salzsaure Triphenylphosphorbetaïnäthylester:

Analyse: Ber. Procente: C 68.66, H 5.72, Cl 9.23.

Gef. » » 68.47, » 5.96, » 8.93.

Der Ester bildet ein krystallinisches Pulver, das bei 90° schmilzt und in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Wasser äusserst leicht löslich ist und aus diesen nicht krystallisirt. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz,



Es krystallirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 17.57.

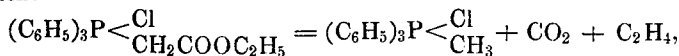
Gef. » » 17.50.

Erhitzt man den Phosphorbetaïnerster über seinen Schmelzpunkt, so tritt bei 172° Zersetzung ein, indem sich braune, stechend riechende Dämpfe entwickeln und eine krystallinisch erstarrende Masse hinterbleibt, die sich als Triphenylphosphin erwies. Die Verbindung zerfällt also bei höherer Temperatur in ihre Componenten. Erwärmt man dagegen den Ester im Luftbad längere Zeit auf 90—100°, so erleidet er eine ganz andere Zersetzung, indem er anfangs klebrig wird, dann aber in eine unansehnlich graue Masse von viel höherem Schmelzpunkt übergeht. Zur genauen Untersuchung wurde der Ester bis zum constanten Gewicht (etwa 24 Stunden lang) im Luftbad auf 100° erwärmt. Der Rückstand war nun fest, zeigte den Schmelzpunkt 210—212° und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als identisch mit dem von Michaelis und v. Soden auf anderem Wege dargestellten Triphenylmethylphosphoniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3\text{Cl}$. Das Platindoppelsalz zeigte den richtigen Schmelzpunkt 234° und den entsprechenden Platin- und Chlorgehalt:

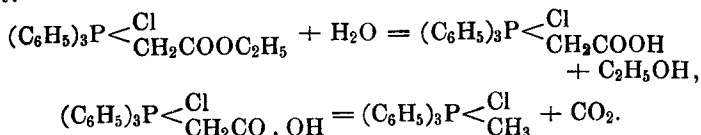
Analyse: Ber. Procente: Pt 20.20, Cl 11.36.

Gef. » » 20.13, » 11.14.

Der Verlauf der Reaction kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:



oder, was wahrscheinlicher, wenn man die Luftfeuchtigkeit mitwirkend denkt:



Diesen Gleichungen entspricht auch die Gewichtsabnahme des Esters:

Ber. Gewichtsabnahme: 18.72.
 Gef. » » 18.98.

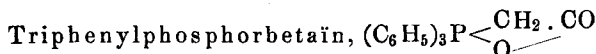
Der bromwasserstoffsäure Triphenylphosphorbetaïner, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \overset{\text{Br}}{\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}$, lässt sich erhalten, indem man zu der ganz concentrirten wässrigen Lösung des Chlorides eine concentrirte Lösung von Bromkalium hinzufügt, wobei sich das Bromid nach und nach krystallinisch ausscheidet. Der Ester wird durch Waschen mit wenig Wasser gereinigt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Br 18.64.
 Gef. » » 18.45.

Er schmilzt bei 147°. Der entsprechende jodwasserstoffsäure Ester, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \overset{\text{J}}{\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}$, wird in ganz derselben Weise unter Anwendung von Jodkalium erhalten. Er scheidet sich anfangs ölig aus, erstarrt aber rasch krystallinisch.

Analyse: Ber. Procente: J 26.68.
 Gef. » » 26.60.

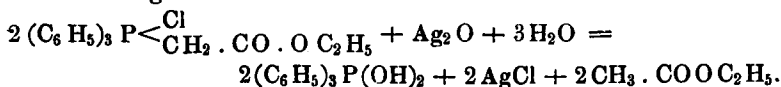
Die Verbindung schmilzt bei 165—166° und färbt sich an der Luft leicht gelb.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst die wässrige Lösung des salzsäuren Triphenylphosphorbetaïneresters mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd erwärmt, wobei deutlich der Geruch nach Essigester auftrat, vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat verdampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung von etwas gelöstem Silberoxyd mit Alkohol aufgenommen, das Filtrat verdunstet und der ölige Rückstand in viel heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge glänzender Nadeln aus, welche ihrer Zusammensetzung, ihrem Schmelzpunkt (152—153°) und ihren sonstigen Eigenschaften nach aus Triphenylphosphinhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OH})_2$, bestanden.

Analyse: Ber. Procente: C 72.98, H 5.74.
 Gef. » » 72.75, » 5.81.

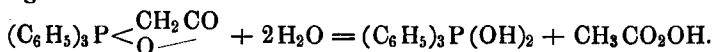
Durch Silberoxyd und Wasser entsteht also nicht das erwartete Betaïn, sondern es erfolgt eine Zersetzung des Betaïnesters entsprechend der Gleichung:



Die gleiche Zersetzung erfolgt (auch ohne Erwärmung) durch Barytwasser. In ganz anderer Weise wirkt jedoch conc. Natronlauge oder Sodalösung. Setzt man diese zu einer Lösung des Phosphor-betaïnesters, so entsteht sofort eine milchig-weiße Trübung, die nach längerem Stehen verschwindet, indem sich eine gelbliche harzartige Substanz abscheidet, welche allmählich unter Wasser zu einer festen pulverigen Masse erstarrt. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heissem Aether umkrystallisirt. Sie erwies sich als das gesuchte Triphenylphosphorbetaïn.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 5.31.
Gef. » » 75.27, » 5.64.

Das Triphenylphosphorbetaïn, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \overset{\text{CH}_2\text{CO}}{\text{O}}$, krystallisirt aus Aether in kleinen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen, die bei 124—126° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Aether mässig leicht löslich sind. Erhitzt man das Betaïn längere Zeit mit Wasser, so wird es ölig und geht allmählich, wenn genügend Wasser vorhanden war, vollständig in Lösung. Aus dieser scheiden sich beim Erkalten zahlreiche Krystalle aus, die sich als das schon oben erwähnte Triphenylphosphinhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OH})_2$ ergaben. Daneben konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Die Reaction verlief also nach der Gleichung:



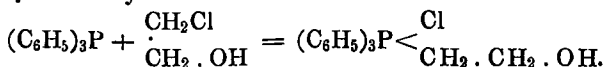
Das Betaïn zeigt stark basische Eigenschaften, löst sich daher in verdünnten Mineralsäuren leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Alkali wieder gefällt. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der aus verdünnter Lösung in langen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Derselbe hat die Zusammensetzung $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \overset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \right]_2 \text{PtCl}_4$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 18.49, Cl 20.30.
Gef. » » 18.56, » 20.01.

Salzsaures Triphenylphosphorcholin

(Triphenyloxäthylphosphoniumchlorid) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \overset{\text{Cl}}{\text{CH}_2\text{CH}_2} \cdot \text{OH}.$

Diese Verbindung entsteht durch Addition von Triphenylphosphin zu Aethylenchlorhydrin:



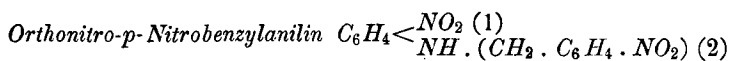
leicht auch in kochendem, schwer in kaltem Alkohol und nur spärlich in (leichtflüchtigem) Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 57.14 H 4.02

Gef. » » 57.55 » 4.69.

Die Umlagerung in



erfolgt sehr leicht; am einfachsten durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure. Die beim Eingiessen in Wasser ausfallenden gelben Flocken sind das Umlagerungsproduct. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Kälte schwierig, bei Siedetemperatur dagegen sehr leicht löslich ist, in feinen, goldgelben seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 138° , welche die allgemeine Eigenschaft der Nitraneline, Löslichkeit in concentrirter Salzsäure (die übrigens nicht ganz leicht erfolgt) und Fällbarkeit der gelben Base durch Wasser zeigen. Die durch Zinkstaub und Salzsäure hergestellte Reductionslösung zeigt die typische Eisenreaction der Orthodiamine.

Die Substanz löst sich in Chloroform und Aceton spielend leicht, sehr wenig in Ligroin (Siedep. $40-70^\circ$), und kaltem Wasser, etwas reichlicher in kochendem. Mit Dampf ist sie äusserst schwer flüchtig, aber immerhin genügend, um dem Destillat eine schwach gelbliche Farbe zu ertheilen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Procente; N 15.39

Gef. » » 15.96.

Die Umlagerung des α -Diazobenzolsäure-*p*-Nitrobenzylesters in das Orthonitranelinderivat erfolgt — wie es scheint — allmählich auch schon durch kochendes Wasser und theilweise beim Schmelzprocess.

Das Chlorimid der Diazobenzolsäure und des Umlagerungsproducts.

Zu einer verdünnt essigsäuren Lösung der Säure setzt man so lange von einer frisch bereiteten Chlorkalklösung hinzu, als die gelbe ölige, schnell dunkelnde Ausscheidung noch zunimmt. Man extrahirt dieselbe mit Aether, wäscht diesen mit eiskaltem, sodahaltigem — dann mit reinem Wasser, und verdunstet das Lösungsmittel, nachdem zuvor alle Feuchtigkeit durch Chlorcalcium entfernt ist. Das hinterbleibende, dunkelbraune, sehr unbeständige Oel — Diazobenzolsäurechlorimid — färbt eine salzsaure, mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung schon in der Kälte blau; eine alkoholische Dimethylanilinlösung roth, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure aber tiefgrün.

scheidung öliges Tröpfchen, die bald krystallinisch erstarren und nach dem Abwaschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vacuum-Exsiccator das reine jodwasserstoffsäure Triphenylphosphorcholin darstellen.

Analyse: Ber. Procente: J 29.26.

Gef. » » 29.18.

Das Salz schmilzt bei 185—186°.

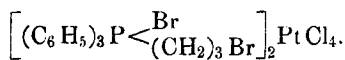
Wir fügen noch hinzu, dass sich auch das Trimethylenbromid leicht mit dem Triphenylphosphin vereinigt. Man erwärmt am besten ein Gemisch beider Componenten bei Ueberschuss von Trimethylenbromid im Reagensglas so lange, bis eine Trübung entsteht, und entfernt dann die Flamme, worauf bald die Reaction unter Aufwallen stattfindet. Die nach beendeter Einwirkung erstarrte Masse wird in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Analyse führt zu der

Formel $(C_6H_5)_3P < \overset{Br}{CH_2CH_2CH_2} Br$.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.48.

Gef. » » 34.39, 34.10.

Das Bromid bildet gefällte weisse Nadelchen, die bei 226—228° schmelzen und leicht in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind. Es krystallisirt aus diesen in langen, durchsichtigen Krystallnadeln. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen flockigen Niederschlag des Platindoppelsalzes



Analyse: Ber. Procente: Pt 15.35.

Gef. » » 15.26.

Das Salz lässt sich nicht umkrystallisiren und ist leicht zersetzlich.

Rostock. Januar 1894.

49. Wilhelm Traube: Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Diacetonamin verbindet sich mit Phenylsenföl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu dem Diacetonphenylthioharnstoff, $C_6H_5 \cdot HNCSNH \cdot C(CH_3)_2CH_2COCH_3$. Dieser spaltet leicht ein Molekül Wasser ab und geht in eine neue Verbindung über, welche zunächst als Anhydro-Diacetonphenylthioharnstoff bezeichnet werden soll.