

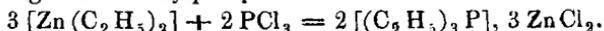
der reizendsten Vorlesungsversuche, den man, wenn man ihn einmal zu sehen Gelegenheit gehabt hat, nur ungern missen wird.

Wenn man sich nicht aus dem Jodphosphonium mit Leichtigkeit reines Phosphorwasserstoffgas verschaffen könnte, würde es gleichwohl Niemanden einfallen, diesen Versuch in einer Vorlesung anzustellen.

64. A. W. Hofmann: Directe Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXIX; vorgetragen vom Verf.)

Vor etwa siebenzehn Jahren haben wir, Hr. Cahours und ich*) Untersuchungen über die den äthylirten Ammoniaken entsprechenden Phosphorbasen veröffentlicht. Das Verfahren, welches wir zu ihrer Darstellung einschlugen, gründet sich auf die Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Phosphortrichlorid, welche die Bildung einer salzartigen Verbindung von Triäthylphosphin und Zinkchlorid veranlasst:



Aus dem Zinkdoppelsalz wird alsdann die Base durch ein Alkali in Freiheit gesetzt. Der Process zeichnet sich durch willkommene Glätte der Reaction aus; die Ausbeute ist bei sorgfältig geleiteter Operation nahezu die theoretische. Unter diesen Umständen könnte es ein wenig erspriessliches Unternehmen scheinen, nach neuen Darstellungsmethoden dieser Körper suchen zu wollen.

Bei näherer Erwägung erkennt man indessen, dass der Process doch noch manches zu wünschen übrig lässt. Zunächst bietet die Darstellung des Zinkäthyls immer noch einige Schwierigkeiten; und es bleibt zumal die wirkliche Ausbeute oft weit hinter der theoretischen zurück. Arbeitet man in der Methylreihe, so sind die Bedingungen noch viel ungünstiger, wie Jedermann weiss, der sich mit der Darstellung des Zinkmethyls beschäftigt hat. Ausser dem Zinkäthyl und Zinkmethyl kennt man von ähnlichen Verbindungen nur noch das Zinkamyl; seine Bereitung aber ist nichts weniger als einfach, und es ist deshalb ein Amylphosphin bis jetzt gar nicht dargestellt worden. Allein ganz abgesehen von diesen Schwierigkeiten in der Beschaffung des Rohmaterials, welche sich ja zuletzt überwinden lassen, liegt gerade in der Präcision, mit welcher sich in dieser Reaction ausschliesslich die tertiären Monophosphine bilden, ein Hinderniss für die allgemeine Verwerthung des Processes zur Darstellung der Phosphorbasen. Die primären und secundären Phosphine, welche noch immer schmerzlich vermisst werden, lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren nicht gewinnen.

*) Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CIV. 1.

Unter diesen Umständen habe ich im Laufe des letzten Jahres zum Oefteren versucht, neue Bildungsweisen der Phosphine aufzufinden. Die Leichtigkeit, mit welcher sich, wie ich so eben der Gesellschaft gezeigt habe, vollkommen reiner Phosphorwasserstoff aus dem Jodphosphonium darstellen lässt, hat diesen Versuchen eine neue Richtung gegeben.

Sollte sich, dies war die Frage, die sich zunächst aufwarf, die Reihe der Phosphine nicht in einer ähnlichen allgemeinen Reaction erzeugen lassen, wie diejenige, welche mir vor zwanzig Jahren die substituirten Ammoniak geliefert hatte? Zu dem Ende war es nöthig, den Phosphorwasserstoff unter geeigneten Bedingungen auf die Alkoholjodide einwirken zu lassen.

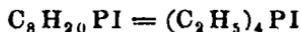
Der einfachste Weg schien der zu sein, den Phosphorwasserstoff unter Druck in Gegenwart eines Alkoholjodids zu entwickeln. Der Versuch wurde in der Art angestellt, dass man zunächst eine kleine Menge (10 Grm.) Jodphosphonium in ein starkes Glasrohr einbrachte; alsdann in einer engeren Röhre etwa die dreifache Quantität (30 Gr.) Jodäthyl mit etwas Wasser übergoss und diese engere Röhre in die weitere einschob. Nach dem Zuschmelzen liess man die Röhre in horizontaler Lage mehrere Stunden lang bei einer zwischen 160 bis 180° schwankenden Temperatur digeriren. Bei wiederholter Beobachtung zeigte es sich, dass das Volum des Jodäthyls allmählich abnahm, aber selbst nach zehnstündiger Digestion war das Jodäthyl noch keineswegs vollständig verschwunden. Die Röhre wurde nun geöffnet; es entwickelten sich reichliche Mengen Phosphorwasserstoff, sowie anhaltende Ströme von Jodwasserstoff, und nachdem das nicht angegriffene Jodäthyl abdestillirt war, blieb eine stark jodwasserstoffsaurer, vollkommen farblose Lösung, welche beim Abdampfen zu einem Syrup eintrocknete. Auf Zusatz von Alkali entwickelte sich aus der vollkommen geruchlosen Flüssigkeit alsbald der wohlbekannte Geruch der Phosphorbase, deren Freiwerden überdies sowohl durch die charakteristische Schwefel- als auch Schwefelkohlenstoffreaction in unzweideutiger Weise nachgewiesen wurde. Beim Erwärmen der Flüssigkeit destillirte die Phosphorbase und schied sich auf der Oberfläche des mit übergegangenen Wassers als farblose durchsichtige Oelschicht ab. Die Menge, die mir zu Gebote stand, war zu gering, als dass ich durch Analyse oder Siedepunktsbestimmung die Natur der gebildeten Base hätte feststellen können; ich zweifle nicht, dass sie zum grössten Theil aus Triäthylphosphin bestand. Aus der alkalischen Flüssigkeit, von welcher die Phosphorbase durch Destillation entfernt worden war, schieden sich beim Abdampfen ölige Tropfen aus, welche nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrten. Diese Krystalle besaßen alle Eigenschaften des Triäthylphosphoniumjodids. Die Reaction war also jedenfalls in der Richtung verlaufen, welche man aus dem Verhalten des Ammoniaks unter dem

Einfluss des Jodäthyls erwarten durfte. Der Erfolg des Versuches war aber doch kein befriedigender. Offenbar steht die grosse Menge der freierwendenden Jodwasserstoffsäure der glatten Umsetzung hindernd im Wege.

Diese Jodwasserstoffsäure lässt sich durch eine einfache Modification des Versuches leicht beseitigen. Es ist bekannt, dass absoluter Alkohol beim Erhitzen mit Jodphosphonium unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff Jodäthyl und Wasser liefert. Die Röhre wurde daher in einem neuen Versuche, statt mit Jodphosphonium und Jodäthyl, einfach mit Jodphosphonium und Alkohol beschickt, indem man darauf rechnete auf diese Weise Phosphorwasserstoff und Jodäthyl unter den günstigsten Bedingungen mit einander in Wechselwirkung treten zu lassen. Der Erfolg hat diesen Erwartungen auf das Vollkommenste entsprochen. Nach achtstündigem Erhitzen auf 180° war die Umbildung vollständig vor sich gegangen. Die erkaltete Röhre zeigte sich mit einer prachtvollen schneeweissen Krystallmasse erfüllt, in welcher einzelne Krystallindividuen von vollendeter Ausbildung zu unterscheiden waren. Beim Aufschmelzen der Röhre entwich kaum eine Spur von Gas. Die Krystallmasse löste sich in Wasser zu einer vollkommen homogenen farblosen Flüssigkeit; es war also kein Jodäthyl vorhanden, allein die Flüssigkeit enthielt auch keinen Alkohol mehr, wenigstens entwickelten sich beim Sieden keine brennbaren Dämpfe. Die Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von nahezu gleichen Theilen Triäthyl- und Tetraäthylphosphoniumjodid. Ihre Trönnung bot keine Schwierigkeit. Auf Zusatz von Natriumhydrat schied sich das Triäthylphosphin als klare Schicht ab. Die Lösung gab beim Eindampfen schöne Krystalle der Tetraäthylphosphonium-Verbindung, welche nach zweimaliger Krystallisation vollkommen rein war. Obwohl über die Natur derselben kein Zweifel obwalten konnte, so sind sie doch noch durch die Analyse besonders identificirt worden.

0,2479 Grm. Substanz, in der Leere getrocknet, gaben 0,2133 Grm. Jodsilber. = 46,47 p.C. Jod.

Der Formel

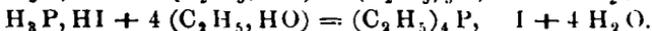
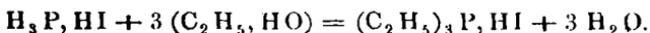


entsprechen 46,35 p.C. Jod.

Das Triäthylphosphin, welches man mittelst des Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit abgehoben hat, ist chemisch rein. Aus drei bis vier Röhren erhielt ich bei diesen Versuchen eine hinreichende Menge (etwa 25 Grm.) um den Siedepunkt bestimmen zu können. Derselbe erwies sich von dem ersten Augenblick an als vollkommen constant bei 128° . Es waren dem Triäthylphosphin also keine niedriger siedenden Producte, etwa Mono- oder Diäthylphosphin, wie ich wohl gehofft hatte, beigemischt.

Das Verhältniss, in welchem man Alkohol und Jodphosphonium auf einander einwirken lässt, ist, wie dies wohl erwartet werden konnte, für den Erfolg des Versuchs von ausserordentlicher Bedeutung. Soweit meine Erfahrungen im Augenblicke reichen, scheint bei dem Verhältniss von 1 Molecül Jodphosphonium zu 3 Molecülen Alkohol die Reaction am schnellsten und glattesten zu verlaufen. Man kann in diesem Falle, ohne dass man Explosionen zu fürchten hätte, die Beschickung der Röhren ganz ausserordentlich steigern. In einem Versuche wurden einer einzigen Röhre nicht weniger als 25 Gramm Jodphosphonium und 22 Gramm Alkohol anvertraut.

Noch war es nöthig einige besondere Versuche anzustellen, um über das Wesen des Processes näheren Aufschluss zu gewinnen. Ging dem Auftreten der Triäthyl- und Teträthylphosphoniumsalze in der That die Entstehung des Jodäthyls voran, oder hatten sich diese Verbindungen durch die directe Wechselwirkung zwischen Alkohol und Phosphoniumjodid gebildet? 1 Molecül Phosphoniumjodid könnte 3 oder 4 Molecüle Alkohol, unter Abscheiden von 3 oder 4 Molecülen Wasser, beziehungsweise in Triäthyl- oder Teträthylphosphoniumjodid verwandeln.



Um diese Frage zu entscheiden, wurden zwei ganz gleich beschickte Röhren auf 180° erhitzt. Als man nach Verlauf von 4 Stunden die Digestion unterbrach, waren in beiden Röhren deutlich zwei Schichten wahrzunehmen. Die eine Röhre wurde nunmehr aufgeschmolzen; sie öffnete sich unter heftiger Detonation, indem sich Ströme von brennbarem Gase stürmisch entwickelten. Bei der Destillation gingen reichliche Mengen von Jodäthyl über, die rückständige Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen schöne Krystalle der beiden Phosphoniumsalze. Die zweite Röhre ward von Neuem erhitzt; nach Verlauf von weiteren 4 Stunden waren keine zwei Schichten mehr wahrzunehmen; der Inhalt der Röhre erstarrte beim Erkalten zu weisser Krystallmasse. Die Röhre enthielt kein comprimirtes Gas mehr, und bei der Destillation wurde keine Spur von Jodäthyl erhalten. Man darf also wohl schliessen, dass die Umsetzung in zwei Phasen erfolgt: dass sich in erster Instanz Jodäthyl bildet, welches alsdann auf den Phosphorwasserstoff gerade so wirkt, wie in der bekannten Reaction das Jodäthyl auf das Ammoniak.

Die vollkommene Analogie beider Reactionen lässt mit einiger Zuversicht erwarten, dass sich unter geeignet gewählten Bedingungen auch der monäthylirte und der diäthylirte Phosphorwasserstoff, denen in der That ein viel grösseres Interesse beiwohnt, als dem triäthylirten, auf diesem Wege der directen Substitution werden erhalten lassen. Ueber Versuche, welche nach dieser Richtung hin im Gange sind,

hoffe ich der Gesellschaft in der Kürze zu berichten. Für heute will ich nur noch bemerken, dass sich die Reaction in der Methylreihe mit derselben Präcision und mit noch grösserer Leichtigkeit vollzieht.

Eine Mischung von 1 Molecül Jodphosphonium mit 3 Molecülen Methylalkohol 6 bis 8 Stunden bei 160—180° digerirt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer schneeweissen Krystallmasse; in der Röhre ist beim Oeffnen keine Spur von Phosphorwasserstoff enthalten. Durch mehrfache Krystallisation aus mit Aether versetztem Alkohol gelingt es die weissen Krystalle in Trimethyl- und Tetramethylphosphoniumjodid zu sondern. Aus ersterem wurde die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und durch Umwandlung in die unverkeimbare Schwefel- und Schwefelkohlenstoffverbindung charakterisirt. Das Tetramethylphosphoniumjodid, offenbar gerade wie in der Ammoniakreihe das Hauptproduct der Reaction, wurde durch eine Jodbestimmung identificirt.

0,2026 Grm. Jodid gaben 0,2195 Grm. Jodsilber = 58,54 p.C. Jod.

Die Formel



verlangt 58,25 p.C. Jod.

Die Reaction, welche den mitgetheilten Versuchen zu Grunde liegt, dürfte einer mehrfachen Verwerthung fähig sein. Zunächst wird man jetzt die Homologen der bereits bekannten Phosphorbasen erhalten können, aber auch die Alkohole, welche der Reihe des Methyl- und Aethylalkohols nicht mehr angehören, ferner die mehrwerthigen Alkohole, die Glycole, das Glycerin werden wohl dem comprimirt Phosphorwasserstoff nicht widerstehen. Alles was der Jodidbildung fähig ist, wird sich in den Kreis dieser Versuche hineinziehen lassen. Bis jetzt habe ich nur wenige Erfahrungen eingesammelt; ich will indessen bemerken, dass sich der Allylalkohol ohne alle Schwierigkeit in einen Phosphorkörper verwandelt; auch aus dem Phenol entsteht unter dem Einflusse des Jodphosphonium eine schneeweisse, geruch- und geschmacklose Substanz, welche reichliche Mengen von Phosphor enthält. Auch das Glycerin wird heftig angegriffen.

Ich habe die Absicht, die hier beschriebenen Versuche, bei denen ich von Hrn. Friedrich Hobrecker mit einem Eifer und einer Geschicklichkeit unterstützt worden bin, die ich nicht genug rühmen kann, in der bezeichneten Richtung fortzusetzen.