

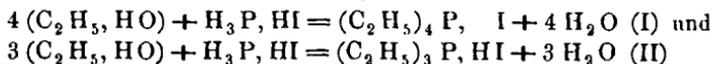
113. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf die Jodide des Methyls und Aethyls.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXVI; vorgetragen vom Verf.)

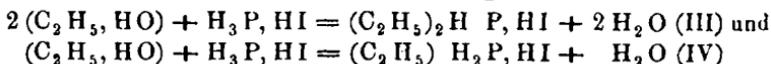
Vor etwa sechs Wochen habe ich der Gesellschaft über Versuche berichtet,*) welche sich die Darstellung der Phosphine durch directe Substitution der Alkoholradicale an die Stelle des Wasserstoffs im Phosphorwasserstoff zur Aufgabe gestellt hatten. Diese Aufgabe war durch die Einwirkung des Alkohols auf das Phosphoniumjodid gelöst worden, allein die Lösung war insofern eine nicht ganz befriedigende gewesen, als sich allerdings die längst bekannten tertiären Phosphine mit den zugehörigen vierfach substituirtten Phosphoniumsalzen auf dem eingeschlagenen Wege mit Leichtigkeit gewinnen ließen, die bis jetzt unentdeckten primären und secundären Phosphine aber, auf deren Darstellung es bei den beschriebenen Versuchen besonders abgesehen war, auch in dieser Reaction nicht auftreten wollten. Die Richtung schien gleichwohl angedeutet, in welcher neue Versuche anzustellen waren, und ich sprach schon damals die Hoffnung aus, daß sich, gerade so wie der triäthylirte, auch der monoäthylirte und diäthylirte Phosphorwasserstoff auf diesem Wege der directen Substitution würden erhalten lassen.

Ich habe seitdem in dieser Richtung weiter fortgearbeitet, und will heute der Gesellschaft einige der bereits gesammelten Erfahrungen mittheilen.

Es wurden zunächst noch vielfache Anstrengungen gemacht, die primären und secundären Phosphine unter geeigneten Bedingungen, durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf den Alkohol, zu erhalten. Nachdem ich die Umbildungen



mit vollendeter Präcision sich hatte vollziehen sehen, lag die Erwartung nahe, dass die erwünschten Verbindungen aus den Reactionen



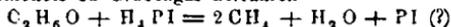
hervorgehen würden. Diese Erwartung ist indessen unerfüllt geblieben. Zahlreiche Versuche, in welchen Alkohol und Jodphosphonium in den den Gleichungen III und IV entsprechenden Gewichtsverhältnissen, bei verschiedenen Temperaturen und wechselnde Zeit hindurch auf einander wirkten, haben mich zu der Ueberzeugung geführt, dass sich die primären und secundären Phosphine auf diese Weise nicht erhalten lassen. Was zunächst die Versuche anlangt, in welchen nach den

*) Hofmann, Diese Berichte IV. 205.

Gewichtsverhältnissen der Gleichung III gearbeitet wurde, so war, wie lange immer die Digestion fortgesetzt wurde, stets eine reichliche Menge freien Phosphorwasserstoffs in den Röhren enthalten, welche sich stets unter Explosion öffneten. Das Reactionsproduct lieferte bei der Destillation reines Triäthylphosphin; der Rückstand enthielt kaum Spuren von Tetraethylphosphoniumjodid. Durch Zersetzung eines Antheils Jodphosphonium, dessen nähere Bestandtheile sich an dem Prozesse nicht beteiligten, hatten sich in gewissem Sinne die bei den früheren, nach Gleichung I und II unternommenen Versuchen obwaltenden Reactionsbedingungen im Wesentlichen wiederhergestellt. Wie der Process verläuft, wenn gleiche Molecule Jodphosphonium und Alkohol [Gleichung IV] aufeinanderwirken, habe ich leider nicht ermitteln können, da sämtliche Röhren — und es wurden ihrer eine erkleckliche Anzahl in Anwendung gebracht — während der Digestion explodirten*.)

Obwohl nun die beschriebenen Versuche das erwünschte Resultat nicht erzielt haben, so sind sie doch von einigem Werthe gewesen für die Feststellung der besten Bedingungen, unter denen sich das Triäthylphosphin in dieser Reaction erzeugt. Arbeitet man nach Gleichung I, so erhält man nahezu in gleicher Menge Teträthylphosphoniumjodid und jodwasserstoffsäures Triäthylphosphin; Digestion der in Gleichung II gegebenen Proportionen liefert überwiegend jodwasserstoffsäures Triäthylphosphin, aber noch immer erhebliche Mengen Teträthylphosphoniumjodid; in beiden Fällen enthalten die Röhren kaum eine Spur von Gas. Lässt man die Agentien nach Gleichung III auf einander wirken, so wird, wie bereits bemerkt, fast ausschliesslich jodwasserstoffsäures Triäthylphosphin gebildet, aber die Ausbeute ist durch beträchtliche Phosphorwasserstoffentwicklung beeinträchtigt. Für die Darstellung von Triäthylphosphin nach diesem Verfahren empfiehlt es sich etwa 5 Molecule Alkohol (1 Gewichtstheil) mit 2 Moleculen Jodphosphonium (nicht ganz 1,5 Gewichtstheilen) zu digeriren. Man erhält auf diese Weise eine sehr reichliche Ausbeute, und die Methode liefert daher für die Darstellung des Triäthylphosphins zum wenigsten ebenso gute Resultate als die mit Zinkäthyl, während sie, wenn es sich um die Darstellung des Trimethylphosphins handelt, der älteren jedenfalls vorzuziehen ist.

*) Ich vermute, dass diese unvermeidlichen Explosionen von einer theilweisen Reducion des Alkohols zu Grubengas herrühren



Wenn man bedenkt, dass 1 Gramm Alkohol bei 180° nicht weniger als 1600 Cub. Cent. Grubengas liefern würde, der für Gaserfüllung verwerthbare Raum einer Digestionsröhre aber in der Regel nicht viel mehr als 50 Cub. Cent. beträgt, so begreift man, welcher Druck in einem solchen Rohr erzeugt werden mufs, selbst wenn sich die Reaction, welche hier angenommen wird, nur auf einen kleinen Theil des angewendeten Alkohols erstreckt. Ich beabsichtige gelegentlich diese Hypothese durch den Versuch zu prüfen.

Während ich noch mit den angeführten und manchen anderen in ähnlichem Sinne angestellten Versuchen beschäftigt war, erhielt ich eine werthvolle Zuschrift des Hrn. Drechsel, welche der Gesellschaft bereits im letzten Hefte der Berichte*) vorliegt. Die von demselben mitgetheilten Thatsachen mussten mein ganzes Interesse in Anspruch nehmen, denn hier schien die Lösung der Aufgabe, die ich bisher vergeblich angestrebt hatte, mit verhältnissmässig einfachen Mitteln gegeben. Hr. Drechsel, veranlasst durch meine Mittheilungen über diesen Gegenstand, beschreibt nämlich einige ältere von ihm und Hrn. Finkelstein gemeinschaftlich schon vor Jahren unternommene aber nicht zu einem definitiven Abschluss gebrachte Versuche, nach denen sich die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums durch die Einwirkung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs beziehungsweise auf Jodmethyl und Jodäthyl erzeugen lassen, und die gedachte Reaction überdies die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit zeigt, dass sie die Bildung gerade der primären Phosphine ausschliesslich bedingt. Die erwähnten Versuche sind indessen — und Hr. Drechsel hat dies mit dankenswerther Offenheit hervorgehoben — nicht weit genug fortgesetzt worden, um diese primären Phosphine isoliren, ihre Eigenschaften studiren, namentlich aber ihre Zusammensetzung durch die Analyse feststellen zu können, und es lässt sich nicht verkennen, dass es eigentlich vorzugsweise eine besondere Deutung der in der Reaction beobachteten Erscheinungen ist, welche Hrn. Drechsel zu seiner Auffassung geführt hat. Unter diesen Umständen musste ich, ehe ich meine eigenen Forschungen weiter verfolgen konnte, die Versuche der HH. Drechsel und Finkelstein wiederholen, und es schien diese Wiederholung um so mehr geboten, als die Ergebnisse der genannten Chemiker einerseits mit Erfahrungen, die ich schon seit Jahren über das Verhalten der Alkoholjodide zum Ammoniak eingesammelt hatte, andererseits aber auch mit den erst in jüngster Zeit angestellten Beobachtungen über die Einwirkung der genannten Agentien auf das Phosphoniumjodid nicht wohl in Einklang zu bringen waren. Bei dieser Wiederholung wurden folgende Resultate erhalten, welche, was die Beobachtungen anlangt, im Wesentlichen mit denen der HH. Drechsel und Finkelstein übereinstimmen, aber gleichwohl eine ganz andere Interpretation zulassen.

Versuche in der Methylreihe.

Trocknes Jodmethyl absorbirt den Phosphorwasserstoff in erheblicher Menge, viel reichlicher als ich nach früheren Versuchen anzunehmen geneigt gewesen war**), immerhin aber doch nicht hinreichend,

*) Drechsel und Finkelstein, Berichte IV. 352.

**) Bei früheren Operationen hatte ich den unreinen, mittelst Natriumhydrat und Phosphor dargestellten Phosphorwasserstoff benutzt; für die neuen Versuche war reiner Phosphorwasserstoff aus Jodphosphonium dargestellt worden.

um auf diese Löslichkeit irgend welche Darstellungsmethode der Phosphorbasen zu gründen. Die Lösung wurde in geschlossenen Röhren fünf bis sechs Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Beim Erkalten hatten sich in dem oberen Theil der Röhren einige wenige weisse Krystalle gebildet, während auf dem Jodmethyl eine kleine Menge einer dunkelgefärbten Flüssigkeit aufschwamm. Beim Aufschmelzen der Röhren zeigte es sich, dass aller Phosphorwasserstoff verschwunden war. Das zähe Liquidum, in welchem sich bei der Bewegung der Röhren die Krystalle aufgelöst hatten, wurde nunmehr mit dem Scheidetrichter von dem Jodmethyl getrennt; beide Flüssigkeiten enthielten freie Jodwasserstoffsäure in so reichlicher Menge, dass sie an der Luft weisse Dämpfe ausstießen und sich in Folge von Jodausscheidung tiefbraun färbten. Die zähe Flüssigkeit mit den darin gelösten Krystallen liess sich mit Wasser mischen, ohne sich zu trüben, und ohne irgendwelche Gasentwicklung. Bei der Destillation mit concentrirter Natronlauge im Wasserstoffstrome verdichtete sich eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von penetrantem widerlichem Geruche, welche auf dem mitübergegangenen Wasser aufschwamm und sich an der Luft unter lebhafter, einige Male bis zur Entzündung gesteigerter Wärmeentwicklung zu weissen Nebeln oxydirte. Schon im Augenblicke seines Freiwerdens aus dem Jodid hatte ich diesen Körper an seinem Geruch als Trimethylphosphin erkannt. Alle Reactionen, die ich weiter mit ihm vornahm, bestätigten diese Auffassung. Die äusserst flüchtige Base löst sich unter Wärmeentwicklung in Salzsäure und liefert mit Platinchlorid ein gelbes, leicht zersetzbares Salz. In ätherischer Lösung mit Schwefelblumen in Berührung gebracht, erwärmt sich die Base; beim Abdampfen des Aethers erscheinen die schönen Krystalle des Trimethylphosphinsulfids. Mit Schwefelkohlenstoff versetzt, erstarrt die ätherische Lösung zu einer Masse blassrother verfilzter Nadeln, welche sich mit grosser Leichtigkeit zersetzen. Diese Reactionen charakterisiren das Trimethylphosphin.

Das Jodhydrat des Trimethylphosphins war nicht das einzige Phosphoniumsalz, welches sich gebildet hatte. Auf der Oberfläche der stark alkalischen Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Trimethylphosphins in der Retorte zurückgeblieben war, hatte sich eine durchsichtige, ölige Schicht ausgeschieden, welche beim Erkalten zu weisser Krystallmasse erstarrte. Wenige Versuche mit dieser Substanz waren hinreichend, um sie als das Jodid des Tetramethylphosphoniums erkennen zu lassen, welches mir in letzter Zeit ziemlich häufig durch die Hände gegangen war.

In einem zweiten Versuche, der in etwas grösserem Maassstabe vorgenommen wurde, und für welchen die Agentien besonders gut getrocknet worden waren, gestalteten sich die Ergebnisse im Wesentlichen genau wie im vorhergehenden Fall. Es hatte sich aber neben der

freien Jodwasserstoffsäure etwas Jodphosphonium gebildet. Auf Wasserzusatz zu dem Rückstand nach Abdestilliren des unveränderten Jodmethyls entwickelte sich deutlich Phosphorwasserstoff. Im Uebrigen waren die Producte dieselben, und es wurde zumal eine verhältnissmässig sehr reichliche Menge Trimethylphosphin erhalten.

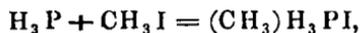
Hr. Drechsel beschreibt noch einen anderen Versuch, den ich ebenfalls wiederholt habe. Eine Mischung von 1 Volum Jodmethyl mit 1 Volum einer gesättigten Lösung von Jodzink in Aether wurde mit Phosphorwasserstoff bei -15° gesättigt und mehrere Stunden in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre hatten sich schöne, weisse Krystalle gebildet; die Flüssigkeit enthielt kein Phosphorwasserstoffgas mehr, dagegen war auch in diesem Falle eine reichliche Menge freier Jodwasserstoffsäure in derselben enthalten. Man konnte aus diesen Beobachtungen schon erschliessen, dass die Reaction in Gegenwart des Zinkjodids ganz ähnlich verlaufen war wie in den vorhergehenden Versuchen. Und in der That lieferten die Krystalle bei der Destillation mit Natriumhydrat eine recht ansehnliche Menge von Trimethylphosphin, während sich auf der Oberfläche des stark alkalischen Retortenrückstandes auch diesmal wieder eine Schicht von geschmolzenem Tetramethylphosphoniumjodid abschied, welche beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrte.

Versuche in der Aethylreihe.

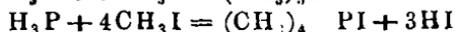
Mit Jodäthyl wurden zwei Versuche angestellt, welche den eben beschriebenen mit Jodmethyl genau entsprechen. Die Erscheinungen waren im Wesentlichen die bereits beschriebenen, die Reaction verlief aber in diesem Falle minder schnell. Was zunächst die Lösung des Phosphorwasserstoffs in Jodäthyl anlangt, so war nach der Digestion im Wasserbade — sie hatte ebenfalls fünf bis sechs Stunden gedauert — noch ziemlich viel freier Phosphorwasserstoff vorhanden, welcher beim Oeffnen der Röhre in Blasen entwich. Einen besseren Erfolg hatte die Digestion der mit Phosphorwasserstoff gesättigten Mischung von Jodäthyl und ätherischer Jodzinklösung gehabt, welche beim Erkalten eine schöne Krystallisation abgesetzt hatten. Ich habe mich begnügt, diese Krystalle zu untersuchen. Sie erwiesen sich, wie dies nach dem Ergebnisse der Versuche in der Methylreihe nicht anders erwartet werden konnte, als ein Gemenge von jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin und Teträthylphosphoniumjodid. Die Trennung beider Körper wurde gerade so bewerkstelligt, wie die der entsprechenden Methylverbindungen; auch wurden die beiden Substanzen durch die in diesem Falle wo möglich noch charakteristischeren Reactionen in ganz ähnlicher Weise identificirt.

Es erhellt aus diesen Beobachtungen, dass sich in meinen Versuchen die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Jodmethyl und

Jodäthyl in ganz ähnlicher Weise vollzogen hatte, dass aus dieser Reaction dieselben Producte hervorgegangen waren, welche auch bei Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Methyl- und Aethylalkohol gebildet werden, endlich dass diese Producte keineswegs aus den primären, sondern vielmehr aus den tertiären und quaternären Phosphoniumsalzen bestanden. Die Reaction, in der Methylreihe z. B., war also nicht im Sinne der Auffassung des Hrn. Drechsel nach der Gleichung



sondern nach den Gleichungen



verlaufen.

Nachschrift. Bei einem Prozesse, dessen Gestaltung von so mannichfaltigen Bedingungen abhängig ist, war es denkbar, dass zwei Versuche, welche nicht unter absolut identischen Verhältnissen angestellt wurden, zu verschiedenen Resultaten führen konnten. Auch war ich, nachdem ich in meinen Operationen die Trimethyl- und Tetramethylphosphoniumsalze sich hatte bilden sehen, noch immer geneigt anzunehmen, dass die Versuche der Hrn. Drechsel und Finkelsstein anders verlaufen seien und dass diese Chemiker die primären Phosphine wirklich in den Händen gehabt hätten. Die weiteren Ergebnisse meiner Forschungen, über welche ich der Gesellschaft in einer späteren Sitzung Bericht zu erstatten hoffe, haben mich aber zu Erfahrungen geführt, welche diese Annahme völlig ausschliessen. Ich bin nämlich in diesen Tagen so glücklich gewesen, die primären Phosphine der Methyl- und Aethylreihe zu entdecken. Die Eigenschaften dieser Körper zeigen auf das Unzweifelhafteste, dass die Verbindungen, mit welchen die genannten Chemiker gearbeitet haben, die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums nicht gewesen sind. Hr. Drechsel bemerkt ausdrücklich, dass sich die Producte, welche er durch die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Jodmethyl und Jodäthyl erhielt, einerlei ob er die in der Kälte gesättigten Jodide allein oder in Gegenwart einer ätherischen Jodzinklösung, oder ob er die unter Druck gesättigten Jodide anwendete, in Wasser „ohne die mindeste Gasentwicklung“ auflösten. Er legt auf diese Beobachtung ganz besonderes Gewicht weil sie ihm die Abwesenheit von Jodphosphonium in diesen Producten darthut und er gerade in dieser Abwesenheit den Beweis erblickt, dass sich in der fraglichen Reaction nichts anderes als die Jodhydrate der primären Phosphine bilden. Für heute will ich aus den neueren, noch nicht beendigten Untersuchungen über die Phosphine nur hervorheben, dass die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums prachtvoll krystallisirte Verbindungen sind, die sich, gerade so wie das Jodphosphonium, im Wasser,

durch Spaltung in ihre näheren Bestandtheile, unter lebhafter Gasentwicklung auflösen. Aus diesem Verhalten aber ergiebt sich der unzweifelhafte Schluss, dass sich auch in den Versuchen der HH. Drechsel und Finkelstein, geradeso wie in den meinigen, bei der Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Jodmethyl und Jodäthyl die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums nicht gebildet haben.

114. H. L. Buff: Ueber die Kresole des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 22. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Durch fractionirte Lösung in Natronlauge, fractionirte Abscheidung durch Zusatz von Salzsäure zu den verschiedenen alkalischen Lösungen, und durch fortgesetzte fractionirte Destillation einer grossen Quantität Steinkohlentheerkreosot des Handels habe ich gesucht, reines Kresol zu gewinnen. Die zeitraubende und mühevoll Arbeit hat jedoch nicht den erhofften Erfolg gehabt.

Alsdann habe ich auf eine constant zwischen 204—205° siedende Fraction des Kreosots Chlorbenzoyl einwirken lassen. Als Producte erhielt ich eine feste Verbindung und eine Flüssigkeit. Der feste Körper wurde in weissen, harten, spröden, grossen Krystallen erhalten; sein Schmelzpunkt ist bei 70—70,5°, sein Erstarrungspunkt bei 52° 6. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen überein mit denjenigen des benzoesauren Parakresols, welches nach A. Engelhardt und Latschinoff bei 70° schmilzt. Das aus dem festen Aether abgeschiedene Kresol wurde vollkommen farblos erhalten. Der Siedepunkt desselben scheint bei 205° zu liegen. Es erstarrte in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser. Schmelzpunkt 34°. Besitzt scharfen Uringeruch. Die Eigenschaften dieses Kresols lassen dasselbe als Parakresol erscheinen.

Die neben dem festen Aether erhaltene Flüssigkeit siedet oberhalb 360°. Sie erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser. Durch Kochen mit weingeistigem Kalihydrat wurde sie in Benzoessäure und Kresol zersetzt. Letzteres konnte nicht zum Erstarren gebracht werden.

Die Schmelze mit Kalihydrat giebt mit Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure, wonach es nicht reines Metakresol zu sein scheint. Zur Feststellung der Natur dieser Verbindung habe ich noch Versuche im Gange und werde ich später über deren Ergebnisse berichten.

Prag, chem.-techn. Laboratorium des deutschen Polytechnicums.