

## Mittheilungen.

### 128. A. W. Hofmann: Ueber die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs.

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

Am Schlusse eines in der letzten Sitzung verlesenen Aufsatzes habe ich bereits kurz bemerkt, dass es mir im Verlaufe meiner Versuche über die Phosphine endlich gelungen sei, der primären Alkohol-derivate des Phosphorwasserstoffs, denen ich lange vergeblich nach-gestremt hatte, habhaft zu werden. Heute sei es mir gestattet, was ich seitdem über Bildung und Eigenschaften einiger dieser Körper ge-lernt habe, der Gesellschaft mitzutheilen.

Nachdem die früheren Versuche festgestellt hatten, dass sich die Alkoholgruppen dem Wasserstoff im Phosphorwasserstoff direct sub-stituiren lassen, dass aber die auch dem Ammoniak beiwohnende Nei-gung, hochsubstituirte Derivate zu bilden, bei dem Phosphorwasser-stoff besonders stark ausgesprochen ist, bestand die Aufgabe zu-nächst im Wesentlichen darin, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen 1 Mol. Phosphorwasserstoff und 1 Mol. Alkoholkörper in Wechsel-wirkung treten.

Zur Lösung dieser Aufgabe sind viele Versuche angestellt wor-den. Nach den Erfahrungen, welche mir im Augenblick zu Gebote stehen, wird das angestrebte Ziel — allerdings nicht vollständig, immer-hin aber in befriedigender Weise — erreicht, wenn man Jodphospho-nium in Gegenwart eines Metalloxyds auf Alkoholjodid einwirken lässt; ich bediene mich zu dem Ende des Zinkoxyds, das gewöhn-liche Zinkweiss des Handels leistet treffliche Dienste.

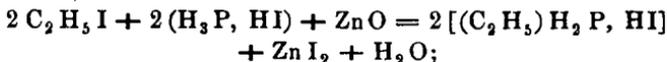
Es ist begreiflich nicht einerlei, in welchen Gewichtsmengen die Substanzen zu einander in Reaction treten. Unter den zahlre-ichen Verhältnissen, welche geprüft wurden, hat sich das von 1 Mol. Zink-oxyd, 2 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Alkoholjodid als das zweck-mässigste herausgestellt.

Arbeitet man in der Aethylreihe, welche mich bisher vorzugs-weise beschäftigt hat, so digerirt man ein Gemenge von 1 Gew.-Th. Zinkweiss, 4 Gew.-Th. Jodphosphonium und 4 Gew.-Th. Jodäthyl während 6 bis 8 Stunden im Luftbade bei einer 150° nicht übersteigen- den Temperatur. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich die Digestions-röhren mit einer homogenen, kaum gefärbten, grossstrahlich krystalli- sirten Masse erfüllt. Beim Aufschmelzen öffnen sich die Röhren unter gelinder Detonation.

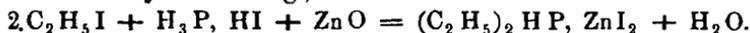
Nach meinen Erfahrungen kann man eine Röhre von etwa 50 Cub.-Cent. Capacität mit 40 bis 45 Grammen der Mischung ohne Sorge beschicken. Am zweckmässigsten bringt man zunächst das

Jodphosphonium, dann den Zinkoxyd und schliesslich das Jodäthyl in die Röhre. Die Körper wirken, auf diese Weise eingebracht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, so dass die Röhre mit Sicherheit ausgezogen und zugeschmolzen werden kann.

Das Hauptproduct der Wechselwirkung zwischen Jodäthyl, Jodphosphonium und Zinkoxyd ist jodwasserstoffsaurer Aethylphosphin, welches mit dem gebildeten Jodzink eine Doppelverbindung bildet,



allein neben dieser Reaction vollzieht sich gleichzeitig, aber mehr untergeordnet, eine zweite, in welcher 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd in Wechselwirkung treten; sie veranlasst die Bildung von Diäthylphosphin, welches sich direct mit dem Zinkjodid vereinigt,



Es bleibt daher stets eine kleine Menge von Jodphosphonium unverwerthet, welches sich entweder als solches oder, durch die Gegenwart von Wasser in seine näheren Bestandtheile gespalten, als Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff wiederfindet. Neben den Reactionen, welchen das Aethylphosphin und das Diäthylphosphin ihre Entstehung verdanken, laufen, besonders wenn die Temperatur ziemlich hoch gestiegen ist, noch andere her, in denen permanente oder schwer coercible Gase, vielleicht Aethan oder selbst Grubengas gebildet werden. Der in den Digestionsröhren herrschende Druck rührt offenbar von solchen Reductionsproducten her, deren Bildung selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht ganz zu vermeiden ist. In solchen Fällen ist das Reactionsproduct nicht mehr rein weiss, sondern in Folge von Jodphosphorausscheidung mehr oder weniger stark rothgelb gefärbt. Die beim Aufschmelzen der Röhren entweichenden Gase entzündeten sich alsdann nur momentan, während sie, wenn Phosphorwasserstoff vorhanden ist, mehrere Minuten lang fortbrennen.

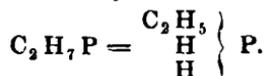
Die Abscheidung, Trennung und Reindarstellung der beiden in dem Reactionsproducte vorhandenen Phosphine bietet nicht die geringste Schwierigkeit und es unterscheidet sich daher das zu dem Ende einschlagende Verfahren in erfreulicher Weise von der Reihe zahlreicher und umständlicher Operationen, welche zur Lösung der entsprechenden Aufgabe bei den Aminbasen erforderlich ist. Zunächst verdient hervorgehoben zu werden, dass sich in der beschriebenen Reaction ausschliesslich das primäre und secundäre Phosphin erzeugen, und da, soweit allerdings noch nicht ganz vollendete Versuche andeuten, was hier in der Aethylreihe beobachtet wurde, sich auch bei den Methylkörpern bethätigt. — so ist in der Einwirkung des Jodphosphoniums auf die Alkoholjodide in glücklichster Weise das

Complement gegeben zu der Reaction zwischen Jodphosphonium und den Alkoholen, in der sich, wie ich in früheren Mittheilungen gezeigt habe nur die tertiären und quaternären Körper bilden. Aber auch die Scheidung der primären von der secundären Base erfolgt mit überraschender Leichtigkeit; sie bewerkstelligt sich in der That bei der Behandlung des Reactionsproductes gewissermassen von selbst. Die Salze der primären Phosphine werden nämlich gerade wie das Phosphoniumjodid vom Wasser, unter Entwicklung der Phosphine und Lösung der Säure vollständig zersetzt, während die Salze der secundären Phosphine selbst einem grossen Ueberschusse siedenden Wassers widerstehen, sich aber mit Leichtigkeit unter dem Einflusse der Alkalien spalten.

Die Ausführung der Operation gestaltet sich nun sehr einfach. Zunächst lässt man auf das in einem geeigneten, wasserstoffgefüllten Apparate vereinigte Reactionsproduct mehrerer Röhren einen langsamen Strom ausgekochten und wieder erkalteten Wassers fliessen; alsbald wird das Monoäthylphosphin in Freiheit gesetzt, um in einer eisumhüllten Spirale condensirt zu werden. Die über Kaliumhydrat getrocknete Flüssigkeit ist das chemisch reine primäre Phosphin. Da eine erhebliche Menge des sehr flüchtigen Aethylphosphins von dem Wasserstoff fortgerissen wird, streicht der Gasstrom vor seinem Austritt in die Luft durch eine Säule concentrirter Jodwasserstoffsäure, wie man sie bei der Jodphosphoniumdarstellung reichlich als Nebenproduct erhält. Diese Flüssigkeit erfüllt sich während der Operation mit prächtigen erhellenden weissen Krystallen von reinem Aethylphosphoniumjodid.

Sobald sich auf erneuten Wasserzusatz selbst beim Erwärmen kein Monoäthylphosphin mehr entwickelt, lässt man — immer im Wasserstoffstrom — starke Natronlauge in den Apparat eintreten. Schon lange vor dem Kochen verflüchtigt sich das Diäthylphosphin, welches mittelst eines gewöhnlichen Kühlapparates verdichtet werden kann. Die über Kaliumhydrat getrocknete Flüssigkeit stellt das secundäre Phosphin im chemisch reinen Zustande dar.

#### Monoäthylphosphin.



Leichtbewegliche, in Wasser unlösliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter wie Wasser, bei 25° siedend, ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben. Der Geruch ist wahrhaft bewältigend und erinnert lebhaft an den der Formonitrile; auch erregt der Dampf der Phosphorbase, geradezo wie der der genannten Körpergruppe einen inten-

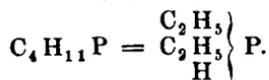
siv bitteren Geschmack auf der Zunge und bis in die Tiefe des Schlundes. Geruch und Geschmack sind indessen, offenbar in Folge der Flüchtigkeit und Oxydirbarkeit, weit weniger persistent. Die Dämpfe des Aethylphosphins bleichen den Kork wie Chlor; eigenthümlich ist auch die Wirkung derselben auf Kautschuk, welcher durchscheinend wird und seine Elasticität einbüsst. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure entzündet sich das Aethylphosphin. Mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich, aber die Verbindungen sind nicht krystallinische Substanzen, wie die entsprechenden Abkömmlinge des Triäthylphosphins, sondern Flüssigkeiten.

Mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbindet sich die Base zu Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein prächtig in carmoisinrothen Nadeln anschliessendes Platinsalz, welches, frisch dargestellt, an die krystallisirte Chromsäure erinnert. Das schönste Salz des Aethylphosphins ist das Jodhydrat. Es bildet weisse, vierseitige Tafeln, welche sich in einem Wasserstoffstrome schon bei der Temperatur des siedenden Wassers sublimiren lassen. Beim Anblick der sublimirten Substanz denkt man an den gewöhnlichen Salmiak. Die Analyse zeigt, dass dieses Salz die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung



besitzt. Das Jodhydrat ist im Wasser unter völliger Zersetzung löslich. In trockner Luft halten sich die Krystalle unverändert, aber schon beim Darüberhauchen beginnt die Zersetzung unter Freiwerden der furchtbar riechenden Base; wirft man einen Krystall auf Wasser, so beobachtet man, wie er unter Gasentwicklung verschwindet. In Alkohol löst sich das Jodhydrat, aber schon unter theilweiser Zersetzung; in Aether ist es unlöslich. Das einzige Lösungsmittel, in welchem es sich, obwohl spärlich, ohne Zersetzung auflöst, ist die concentrirte Jodwasserstoffsäure. Zusatz von Aether scheidet das Salz aus dieser Lösung in grossen wohlausgebildeten Tafeln ab, welche oft einen Centimeter im Durchmesser haben, aber so dünn sind, dass sie in den prachtvollsten Regenbogenfarben spielen.

Diäthylphosphin.



Farblos durchsichtige, vollkommen neutrale, auf Wasser schwimmende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche, wie die Mono-Verbindung, das Licht stark bricht. Sie siedet contant bei 85°, also 60° höher als die primäre Base. Der Geruch ist penetrant und haftend; er hat mit dem des Aethylphosphins nichts gemein,

IV/1/55

erinnert aber an den des Triäthylphosphins, obwohl er auch von diesem wesentlich verschieden ist. Die Base zieht den Sauerstoff mit grosser Begierde an und mehr als einmal hat sich der Körper beim Öffnen eines Gefässes so stark erwärmt, dass Entzündung erfolgte. Das Diäthylphosphin verbindet sich mit dem Schwefel und gleichfalls mit dem Schwefelkohlenstoff, aber auch diese Verbindungen, wie die des Monoäthylphosphins, sind Flüssigkeiten. Man hat also ein sehr einfaches Mittel, um die Abwesenheit der tertiären Base in dem Diäthylphosphin zu erkennen.

Das secundäre Phosphin löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren auf. Die Salze sind, soweit meine Erfahrung reicht, mit Ausnahme des Jodhydrats, schwierig zu krystallisiren. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein in schönen grossen orangefelben Prismen krystallisirendes, aber leicht veränderliches Doppelsalz. Interessant ist es, dass die Diäthylphosphinsalze der Einwirkung des Wassers widerstehen; das Verhalten der Phosphine bietet in dieser Beziehung ein neues lehrreiches Beispiel der mit der Zahl der Aethylgruppen wachsenden Basicität eines Systems.

Mit der Entdeckung des Aethyl- und Diäthylphosphins ist der Parallellismus der Ammoniak- und Phosphorwasserstoffderivate ein vollendeter geworden, wie folgender Ueberblick über die beiden Reihen zeigt.

Ammoniumjodid:		Phosphoniumjodid:
$H_4 NI$		$H_4 PI$
	Primäre Substitution.	
$(C_2 H_5) H_3 NI$		$(C_2 H_5) H_3 PI$
	Secundäre Substitution.	
$(C_2 H_5)_2 H_2 NI$		$(C_2 H_5)_2 H_2 PI$
	Tertiäre Substitution.	
$(C_2 H_5)_3 H NI$		$(C_2 H_5)_3 H PI$
	Quarternäre Substitution.	
$(C_2 H_5)_4 NI$		$(C_2 H_5)_4 PI$

Nach der oben gegebenen Vorschrift lassen sich die beiden neuen Phosphine von vollendeter Reinheit mit grösster Sicherheit und in hinlänglich reichlicher Menge erhalten, um sie einem eingehenden Studium zu unterwerfen, von dem ich mir mancherlei Aufschlüsse verspreche. Die Feststellung dieser Methoden, einfach wie sie scheinen, ist gleichwohl eine recht zeitraubende und wegen der grossen Mengen Jodphosphoniums, welche in erfolglosen Versuchen verloren gingen — es wurden mehrere Kilogramme dieses Salzes verbraucht — auch eine recht mühevoll gewesene. Wenn ich dieser Schwierigkeiten hier gedenke, so geschieht es, weil ich mir das Vergnügen nicht versagen will, mit lebhaftem Danke das experimentale Talent, die Sachkenntniss und die Ausdauer anzuerkennen, mit denen Hr. Friedrich Hübner,

Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium, erst eben nach schwerer Krankheit aus dem Felde zurückgekehrt, bei Ueberwindung derselben mich hat unterstützen wollen.

Schliesslich noch ein Wort über die Richtung, in welcher die neuerschlossenen Reactionen zum Weiterbau einladen. Die Frage nach den Amid- und Nitril-entsprechenden Phosphiden und Phosphilen, zumal aber auch nach Formophosphilen und phosphorhaltigen Senfölen, welche sich beim Anblick der Aethylphosphin-formel in den Vordergrund drängt, dürfte jetzt eine rasche Beantwortung finden. Auch der Gedanke, die in der Aethylreihe gewonnenen Erfahrungen für den Erwerb phosphorhaltiger aromatischer Verbindungen, zumal der Phenylphosphine einzusetzen, liegt nahe genug. Endlich denkt wohl Jeder daran, dass die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Basen, wie dies bisher in der Phosphorreihe der Fall war, in der Arsen- und Antimonreihe noch immer fehlen, und dass die im Vorstehenden beschriebenen Versuche den Weg wenigstens andeuten, auf welchem man den primären und secundären Monarsinen und Monostibinen wahrscheinlich begegnen wird.

### 129. Louis Henry: Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloral-Aethylalkoholat.

(Eingegangen am 6. Mai; verlesen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Ich habe vor Kurzem\*) die Einwirkung, welche Phosphorpentachlorid auf Chloralalkoholat ausübt, mitgetheilt. Das Product, welches man erhält,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  oder das dreifach gechlorte Chloräthyloxy-äthyliden ist seiner Zusammensetzung nach ein vierfach gechlorter Aethyläther. — In seiner Arbeit über die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers\*\*) spricht Herr Oskar Jacobsen von diesem Körper mit folgenden Worten: „Mit diesem Tetrachloräther identisch wäre die Verbindung, welche Henry durch Phosphorpentachlorid aus Chloralalkoholat erhalten zu haben angiebt. Sehr unwahrscheinlich ist dabei nur, dass dieser Körper sich mit Wasser, dann gar mit Sodalösung, soll waschen und schliesslich noch wiederholt bei 185—190° destilliren lassen ohne zersetzt zu werden.“ — Ich habe mich hier nicht mit der Identität oder der Verschiedenheit des Productes, welches ich beschrieben habe, und des Tetrachloräthers, welchen man direct bei der Einwirkung des Chlors auf Aethyläther erhält, zu beschäftigen. Ich will nur hier erwähnen, dass es

\*) Diese Berichte IV. S. 101 etc.

\*\*) Ibid. S. 215.