

**180. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber eine Verbindung von Aether mit Phosphorsuperchlorid.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die sehr bestimmte Angabe von Henry,<sup>1)</sup> dass Phosphorsuperchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Aethyläther einwirke, war Veranlassung, das Gemisch beider Substanzen zusammenzustellen um in der Vorlesung zum Beweis für die grössere Indifferenz der Aether den Alkoholen gegenüber zu dienen. Als diese Mischung, zu der ganz absoluter Aether gedient hatte, einen Tag stehen geblieben war, hatte das Phosphorsuperchlorid grösstentheils seine gelbe Farbe verloren und war weiss geworden, während sich aus der Flüssigkeit schöne, farblose Blättchen abschieden. Der Versuch lässt sich in beliebigem Maassstabe ausführen; wenn das Phosphorsuperchlorid vorher fein gerieben ist und man häufig schüttelt, tritt die Einwirkung des Aethers auf dasselbe sehr bald hervor. Nur aus dem Grunde bemerkt man die Einwirkung nicht sogleich, weil die neue Verbindung in Aether löslich ist und daher mit der Bildung gleichzeitig wieder verschwindet. So wie aber der Aether mit der Verbindung einmal gesättigt ist, wird die Erscheinung ganz anders; dann scheiden sich aus der umgeschüttelten und eben noch ganz klaren Flüssigkeit die Blättchen in kurzer Zeit so reichlich aus, dass die ganze Flüssigkeit von ihnen erfüllt erscheint. Bei neuem Umschütteln fallen sie zusammen; die dann wieder darüberstehende, klare Schicht beginnt das Spiel der Krystallausscheidung von Neuem. Schliesslich erstarrt Alles zu einem dicken, schneeweissen Krystallbrei, in welchem sich kein Phosphorsuperchlorid mehr befindet. Führt man den Versuch im geschlossenen Rohr aus, so kann man sich leicht überzeugen, dass die Einwirkung ohne Gasentwicklung verläuft.

Die neue Verbindung ist gegen Feuchtigkeit so empfindlich wie Phosphorsuperchlorid und daher für die Analyse sehr schwierig zu handhaben. Vollkommen scharfe Zahlen liessen sich unter diesen Umständen überhaupt nicht erwarten.

Um die Substanz zu trocknen wurde sie schnell vom Aether abgesaugt, auf gereinigte, und vorher gut getrocknete, poröse Thonplatten geworfen und in einen Exsiccator gebracht, welcher mit gebranntem Kalk (zur Absorption der Salzsäure) und paraffinetränkten Papierschnitzeln (zur Absorption des Aethers und gleichzeitiger Erzielung einer grossen Oberfläche) beschickt ist.

Mit der trocknen Substanz wurden theils Elementaranalysen in gewöhnlicher Weise, theils Chlor- und Phosphorbestimmungen ausgeführt, nachdem die Substanz in geeigneter Weise im Rohr mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 179.

Wasser zersetzt war. Es zeigte sich aber, dass man bei letzterem Versuch nur  $\frac{2}{3}$  des in der Substanz enthaltenen Phosphors als phosphorsaures Ammonmagnesia erhält. Um die ganze Menge des Phosphors zu finden ist es nöthig, die Zersetzung mit abgeblasener Salpetersäure und salpetersaurem Silber nach Carius vorzunehmen.

Die erhaltenen Zahlen:

	Gefunden					
C	11.26	11.09	—	—	—	—
H	1.96	1.95	—	—	—	—
Cl	—	—	67.87	68.09	—	—
P	—	—	—	—	11.74	11.39

Berechnet für  $(C_4H_{10}O)_2 + (PCl_5)_3$   $P_3Cl_{15}C_8H_{14}O_2$

C	12.41	12.50
H	2.58	1.82
Cl	68.84	69.38
P	12.02	12.12.

stimmen bis auf den etwas zu niedrig gefundenen Wasserstoffgehalt den Umständen nach leidlich mit der Formel  $2C_4H_{10}O_2 + 3PCl_5$ , wonach die Verbindung als ein Additionsprodukt von Aether und Phosphorsuperchlorid erscheint. Dies ist jedoch, ebenso wie die vergleichsweise beigefügte etwas wasserstoffärmere Formel  $P_3Cl_{15}C_8H_{14}O_2$ , nur eine Rohformel, die keineswegs die Constitution der Verbindung bezeichnet. Wenn wir diese negative Behauptung aus den Eigenschaften der Verbindung beweisen können, so ist uns andererseits die Aufklärung ihrer Constitution noch nicht geglückt.

Dass die Verbindung kein blosses Additionsprodukt sein kann, geht aus folgenden Eigenschaften der Verbindung, die hier ihren Platz finden mögen, hervor:

Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser äusserst heftig, dabei wird aber kein Aether frei. Ausser Phosphorsäure bildet sich dabei auch Aethylphosphorsäure, die durch ihr Bariumsalz charakterisirt wurde, welches in kaltem Wasser löslicher als in kochendem ist. Erhitzt man die Verbindung trocken für sich, so verhält sie sich nicht wie eine Mischung von Aether und Phosphorsuperchlorid, aus der man den Aether ohne Weiteres abdestilliren kann. Vielmehr destillirt unter heftigster Salzsäureentwicklung in reichlicher Menge eine Flüssigkeit über, deren Siedepunkt nach der Rektifikation bei  $78^{\circ}$  liegt und die Phosphorchlorür ist. Phosphoroxychlorid scheint sich kaum zu bilden. Der Siedepunkt steigt plötzlich höher und in der Retorte bleibt ein chlor- und kohlenstoffhaltiges Oel zurück, das nach dem Waschen mit Wasser phosphorfrei ist. Sein Siedepunkt ist jedoch nicht constant und es ist offenbar ein Gemisch einer Anzahl schwer zu trennender Verbindungen.