

Die Reactionen von Peitzsch und Stojentin müssen als zu weit geführte, zu tief eingreifende betrachtet werden und haben demnach nicht die ersten Producte, welche gefasst und abgeschieden werden können, sondern die Endproducte ergeben.

Lwow. Januar 1888. Chem. Technisches Laboratorium
der k. k. Technischen Hochschule.

66. Bernhard Ledermann: Zur Kenntniss der Tetrabenzylphosphonium-Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXXV.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Zur Darstellung der tertiären und quartären Phosphorbasen in der Benzylreihe, die bis jetzt noch immer fehlten, und die ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Hofmann zum Gegenstand meiner Versuche machte, lag es nahe, auf die Darstellung der tertiären Phosphine der Fettreihe zurückzugreifen, da sich die Benzylgruppe, mit dem CH_2 -Rest am Phosphor gebunden, viel mehr als aliphatisches, denn als aromatisches Radical verhält; dies hatte schon die Darstellung des Mono- und Dibenzylphosphins gezeigt, die der des Mono- und Dimethylphosphins analog verlaufen war. Meine Bemühungen gingen also dahin, die beiden fehlenden Benzylphosphine nach dem von A. W. Hofmann in der Fettreihe eingeschlagenen Verfahren¹⁾ aus Jodphosphonium und dem Alkohol darzustellen.

Zu dem Zwecke wurden 1 Molekül Jodphosphonium und 3 Moleküle Benzylalkohol, die genau 1 Gewichtstheil des ersteren und 2 Gewichtstheilen des letzteren entsprechen, in einem Glasrohr eingeschlossen, wobei man zweckmässig den Benzylalkohol, der schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodphosphonium eine heftige Reaction giebt, in einem besonderen engeren, oben etwas ausgezogenen Röhrchen getrennt vom Jodphosphonium in das Digestionsrohr einführt. Nach 6—8stündigem Erhitzen auf 100° war die erkaltete Röhre von weissen, oft wunderschön ausgebildeten Krystallen erfüllt. Dieselben lösten sich sehr schwer in Wasser, leichter in Chloroform, Aether und Alkohol und zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus letzterem den constanten Schmelzpunkt von 191° C. Beim Stehen an der Luft,

¹⁾ Diese Berichte IV, 205.

besonders beim Trocknen färben sich die rein weiss ausfallenden Krystalle infolge von geringer Jodausscheidung hellgelb. In längerer Berührung mit der Jodwasserstoffsäure und Jodbenzyl enthaltenden Mutterlauge bilden sich die in verschiedenen Nüancen roth gefärbten Polyjodide ¹⁾.

Bei der Analyse gab sich der Körper als

Tetrabenzylphosphoniumjodid, $(C_7H_7)_4PJ$,

zu erkennen.

	Berechnet		Gefunden		
	für $(C_7H_7)_4PJ$		I.	II.	III.
C	336	64.36	64.29	—	— pCt.
H	28	5.37	5.57	—	— »
J	127	24.33	—	24.23	— »
P	31	5.93	—	—	5.85 »

Um das Tetrabenzylphosphoniumhydroxyd, $(C_7H_7)_4POH$, darzustellen, wurde das Jodid in alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd digerirt. Da jedoch keine Umsetzung erfolgte, wurde das Jodid mit Wasser und feuchtem Silberoxyd im geschlossenen Rohr bis 150° erhitzt, ohne jedoch ein Resultat zu liefern: die Flüssigkeit zeigte weder alkalische Reaction, noch hatte sich der Schmelzpunkt der Krystalle geändert, dieselben enthielten Jod und zeigten sich bei der Untersuchung als unverändertes Jodid.

In der Hoffnung, das Hydroxyd vielleicht aus einer anderen Verbindung des Tetrabenzylphosphoniums zu erhalten, verwandelte ich das Jodid in das

Tetrabenzylphosphoniumchlorid, $(C_7H_7)_4P Cl$.

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde in der Siedehitze mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt und das Jodsilber nebst dem überschüssigen Chlorsilber abfiltrirt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirte das Chlorid in schönen weissen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8.24	8.11 pCt.

Jedoch auch das im Wasser löslichere Chlorid vermochte ich nicht durch Behandlung mit Silberoxyd in das Hydroxyd zu verwandeln. Deshalb stellte ich mir aus dem Jodid das schwefelsaure Salz dar.

Tetrabenzylphosphoniumsulfat, $[(C_7H_7)_4P]_2SO_4$.

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde in der Siedehitze mit schwefelsaurem Silber digerirt, das gebildete Jodsilber sowie das

¹⁾ Vergl. Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 91, 33.

überschüssige Silbersulfat abfiltrirt und das Filtrat zu einer gewissen Concentration eingedampft. Das Sulfat krystallisirte daraus in schönen weissen Krystallen.

Dieselben sind in Wasser löslich und geben mit Baryumchlorid eine Fällung von schwefelsaurem Baryt, können aber nicht auf diese Weise analysirt werden, weil das sich gleichzeitig bildende, in Wasser ziemlich unlösliche Chlorid mit ausfällt. Die organische Substanz wurde daher, bevor die Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausgefällt wurde, durch einstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 250° zerstört.

0.459 g des Sulfates ergaben auf diese Weise analysirt 0.118 g Baryumsulfat.

Ber. für $[(C_7H_7)_4P_2]SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 10.83	10.61 pCt.

Das Platin-Doppelsalz, $[(C_7H_7)_4P Cl]_2 PtCl_4$

fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid als gelber krystallinischer Niederschlag.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Pt 16.2	16.6 pCt.

Gold-Doppelsalz, $(C_7H_7)_4P Cl \cdot AuCl_3$.

Berechnet	Gefunden
Au 26.7	27.2 pCt.

Tetrabenzylphosphoniumnitrat, $(C_7H_7)_4PNO_3$.

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde mit salpetersaurem Silber versetzt und das Jodsilber abfiltrirt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirte nach gehöriger Concentration das Nitrat in weissen Krystallen.

Berechnet	Gefunden
N 3.66	3.69 pCt.

Tetrabenzylphosphoniumbromid, $(C_7H_7)_4PBr$.

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde in der Siedehitze mit einem Ueberschuss von Bromsilber versetzt, das Jodsilber abfiltrirt, aus dem Filtrat krystallisirte das Bromid in weissen Krystallen.

0.3312 g der Substanz gaben 0.124 g Bromsilber.

Berechnet	Gefunden
Br 16.84	16.61 pCt.

Pikrinsaures Salz, $(C_7H_7)_4PO(NO_2)_3C_6H_2$.

Die alkoholische Lösung des Jodides mit Pikrinsäurelösung versetzt schied beim Erkalten gelbe, schöne Krystalle des Pikrats aus.

	Berechnet	Gefunden
C	65.3	65.4 pCt.
H	4.81	5.1 »

Quecksilber-Doppelsalz, $(C_7H_7)_4P(ClHgCl_2 + H_2O)$.

Die alkoholische Lösung des Chlorides gab mit einer ebensolchen von Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz, dessen Analyse obige Formel bestätigte.

	Berechnet	Gefunden
C	46.7	46.9 pCt.
H	4.17	4.74 »

Zinn-Doppelsalz, $[(C_7H_7)_4P(Cl)]_2SnCl_4$.

Das Chlorid wurde in alkoholischer Lösung mit Zinntetrachlorid versetzt, worauf sich das schwer lösliche Doppelsalz abschied.

	Berechnet	Gefunden
C	59.9	59.73 pCt.
H	4.99	5.22 »

Ausserdem wurde noch ein Cadmium-Doppelsalz dargestellt.

Weiter angestellte Versuche, das Hydroxyd des Tetrabenzylphosphoniums zu erhalten, führten mich zwar nicht zu diesem Resultat, jedoch zur Darstellung eines Körpers, der zwar bekannt, jedoch unter viel schwierigeren Umständen vor Jahren dargestellt worden war.

Da nämlich die Hydroxylgruppe durch feuchtes Silberoxyd statt des Jods in das Jodid nicht einzuführen war, dachte ich daran, das Sulfat mit Baryumhydroxyd zu behandeln. Da nun nach Hinzufügen der äquivalenten Menge oder eines Ueberschusses von Barythydrat die wässrige Lösung des Sulfats ausser Baryt stets nur noch unverändertes Sulfat enthielt, kochte ich dieselbe längere Zeit mit Barytwasser und erhielt nach Abfiltrirung des Niederschlages und Ausziehen desselben mit heissem Alkohol einen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus demselben bei 213^0 constant schmelzenden Körper, der, in Wasser unlöslich, aus heissem Alkohol in weissen, oft wohlausgebildeten centimeterlangen Krystallen anschoss. Bei der Analyse zeigte er sich mit dem von Fleissner im Jahre 1880¹⁾ aus Jodphosphonium und Benzalchlorid dargestellten Tribenzylphosphinoxid, $(C_7H_7)_3PO$ identisch.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1665.

	Berechnet	Gefunden
C	78.7	78.4 pCt.
H	6.5	6.83 »

Der Körper entsteht bei längerem Kochen des Tetrabenzylphosphoniumjodides mit jedem starken Alkali, und zwar in der Weise, dass sich Toluol absplaltet, statt, wie man erwarten sollte, Jodkalium und Benzylalkohol. Das Tribenzylphosphin scheint demnach grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff zu besitzen, was Fleissner schon dadurch constatirte, dass es ihm nicht gelang, das Oxyd durch die stärksten Reductionsmittel seines Sauerstoffs zu berauben. Dieser Versuch wurde von mir in der Weise wiederholt, dass ich das Oxyd mit etwas rothem Phosphor gemengt mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 200° digerirte.

Ich erhielt eine rothe, krystallinische, in Alkohol lösliche Jodverbindung des Phosphins, welche sich jedoch mit Alkalien wiederum in das Oxyd umsetzte. Auch durch Destillation desselben mit Phosphorpentachlorid gelang es mir nicht, den Sauerstoff des Oxyds durch ein weiter auszutauschendes Chlormolekül zu ersetzen. — Ebenso wenig gelangte ich durch Kochen des Tetrabenzylphosphoniumjodides mit Kaliumsulphydrat zu dem dem Tribenzylphosphinoxyd entsprechenden, Schwefel statt des Sauerstoffs enthaltenden Körper.

Ein weiterer Versuch, zu dem noch fehlenden Tribenzylphosphin zu gelangen, war leider gleichfalls erfolglos: ich stellte mir auf die von Hofmann angegebene Methode — aus Jodphosphonium, Zinkoxyd und Benzylchlorid — Dibenzylphosphin dar und digerirte es mit Benzyljodid im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, ohne jedoch die geringste Einwirkung bemerken zu können.

Wir sehen also, dass die Resultate der Einwirkung von Benzylalkohol und den Alkoholen der aliphatischen Reihe auf Jodphosphonium erhebliche Unterschiede aufweisen. Im letzteren Falle entstehen die Jodide der tertiären und quartären Base ohne weiteres und sind durch Behandlung mit Alkali leicht in die Basen überzuführen und zu trennen. In der Benzylreihe ist das einzige directe Ergebniss der Einwirkung des Alkohols auf Jodphosphonium das Tetrabenzylphosphoniumjodid, welches erst bei weiterer Behandlung zu der neuen Darstellung des Tribenzylphosphinoxyds führte.