

219. H. Sachs: Ueber das Thiophenchlorphosphin und einige Derivate desselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Von A. Michaelis und dessen Schülern ist gezeigt, dass der Chlorphosphinrest, PCl_2 , leicht in die aromatischen Kohlenwasserstoffe eingeführt werden kann. Da sich nun das Thiophen in vieler Beziehung ganz wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff verhält, so erschien es sehr wahrscheinlich, dass sich auch von diesem ein Chlorphosphin erhalten lassen würde. Meine Versuche, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis anstellte, zeigten, dass dies in der That der Fall ist, wenn auch nicht alle Methoden, die in der aromatischen Reihe Anwendung finden, beim Thiophen zum Ziele führen.

Thiophenchlorphosphin, $(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}) \cdot \text{PCl}_2$.

Zunächst versuchte ich diese Verbindung durch die Chloraluminiumreaction zu erhalten, die beim Benzol, wenn auch nur mit schlechter Ausbeute ausführbar ist, während die Homologen des Benzols so sehr leicht Chlorphosphine ergeben. 25 g Thiophen, 30 g Phosphortrichlorid und 10 g Chloraluminium wurden am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis die Entwicklung von Salzsäure beendet war. Alsdann wurde zur Entfernung des Chloraluminiums mit niedrig-siedendem Petroleumäther versetzt und das klare Filtrat destillirt. Nachdem der Petroleumäther, überschüssiges Phosphortrichlorid und Thiophen übergegangen waren, destillirte bei etwa 200° eine dickere Flüssigkeit, die den Geruch des Phosphenylchlorides besass und sich mit Wasser unter Erwärmung zersetzte. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid einen weissen, in kalter Salzsäure unlöslichen Niederschlag, eine Reaction die für die phosphenylige Säure charakteristisch ist und daher auch für die entsprechende Thiophenverbindung voranzusetzen war.

Es hatte sich also sicher auf diese Weise Thiophenchlorphosphin gebildet, doch war die Ausbeute so gering, dass diese Methode für die Darstellung irgend erheblicher Mengen ungeeignet erschien.

Ich versuchte nun das Chlorphosphin durch Hindurchleiten von Thiophen- und Phosphorchlorürdampf durch ein glühendes Rohr zu erhalten, eine Methode, die beim Benzol eine so vorzügliche Ausbeute liefert. Ich bediente mich dabei des, wegen der kleinen Mengen die ich in Arbeit nahm, vereinfachten Phosphenylapparate von Michaelis unter Anwendung eines mit Bimstein gefüllten Verbrennungsrohres. 100 g Thiophen ergaben bei acht Tage lang fortgesetzter Operation und mässig glühendem Rohr 14 g Thiophen-

chlorphosphin, während 60 g Thiophen wiedergewonnen wurden ¹⁾. Das Rohproduct siedete bei 215—220° und enthielt, entsprechend der relativ niedrigen Temperatur des Verbrennungsrohres nur wenig freien Phosphor gelöst.

Die Analyse des durch wiederholte Destillation gereinigten Chlorphosphins ergab folgende Zahlen:

0.3200 gaben 0.4990 g Chlorsilber.

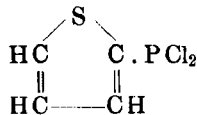
0.2803 » 0.2675 g Kohlensäure und 0.0424 g Wasser.

0.3465 » 0.4303 g Baryumsulfat und 0.2116 g $Mg_2P_2O_7$ ²⁾.

	Berechnet	Gefunden
C	25.95	26.03 pCt.
H	1.63	1.68 »
Cl	38.37	38.56 »
P	16.75	17.05 »
S	17.30	17.05 »
	100.00	

Das Thiophenchlorphosphin, $(C_4H_3S)PCl_2$, das die für eine organische Verbindung bemerkenswerth grosse Anzahl von 5 verschiedenen Elementen enthält, siedet bei 218°, wird von Wasser unter Erwärmung zersetzt, indem Salzsäure und thiophenphosphinige Säure entsteht, die sich ölig abscheidet und erst von ziemlich viel heissem Wasser gelöst wird. Der Geruch und die meisten anderen physikalischen wie chemischen Eigenschaften, gleichen so völlig dem Phosphenylchlorid, dass beide kaum von einander zu unterscheiden sind.

Da von den einfach substituirten Thiophenderivaten zwei Isomere möglich sind, so ist die Stellung des Chlorphosphinrestes in dem Thiophenchlorphosphin zweifelhaft. Da jedoch am leichtesten die α -Derivate erhalten werden, so ist es sehr wahrscheinlich dass auch der Chlorphosphinrest diese Stellung eingenommen hat und der vorliegenden Verbindung also diese Formel



zukommt.

¹⁾ Bei Anwendung des unveränderten Phosphenylapparates und der Temperatur, welche man mit diesem erzielt, würde sich die Ausbeute gewiss erheblich steigern lassen.

²⁾ Die Substanz wurde zu dieser und allen folgenden Bestimmungen von Schwefel und Phosphor durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zerstört, dann nach Entfernung der Salpetersäure die Schwefelsäure und nach Entfernung des zur Ausfällung derselben nöthigen Chlorbaryums die Phosphorsäure bestimmt.

Thiophentetrachlorphosphin, $(C_4H_3S)PCl_4$.

Wird durch Zuleiten von Chlor zu dem Dichlorphosphin unter lebhafter Wärmeentwicklung erhalten und bildet eine dem Phosphor-pentachlorid, resp. dem Phosphenyltetrachlorid sehr ähnliche feste Substanz, die von Wasser unter lebhafter Erwärmung zuerst in das Oxychlorid, dann in die Phosphinsäure übergeführt wird.

Thiophenoxychlorphosphin, $(C_4H_3S).POCl_2$.

Das Oxychlorid wird am besten durch Zuleiten von trockenem Schwefeldioxyd zu dem Tetrachlorid und Destillation des erhaltenen Gemisches von Thionylchlorid und Thiophenoxychlorphosphin erhalten.

Es siedet bei 258—260°.

0.4574 g gaben 0.6572 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	35.32	35.54 pCt.

Thiophenphosphinige Säure, $(C_4H_3S)PO_2H_2$.

Diese Säure ist das Zersetzungsproduct des Chlorphosphins mit Wasser. Die stark salzsaure Lösung in viel, zuletzt erhitztem Wasser, wird im Kohlensäurestrom eingedampft und der syrupdicke Rückstand über Schwefelsäure und Natronkalk an einen kühlen Ort gestellt. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse dann zu nadelförmigen Krystallen, die auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit werden.

0.2366 g gaben 0.3714 g Baryumsulfat und 0.1762 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
S	21.62	21.56 pCt.
P	20.94	20.79 »

Die Säure schmilzt bei 70° und ist in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ein vollständiges Analogon der phosphenyli- gen Säure.

Thiophenphosphinsäure, $(C_4H_3S)PO(OH)_2$.

Trägt man das Thiophentetrachlorphosphin in Wasser ein, so wird es unter heftiger Reaction in das Oxychlorid übergeführt, das beim Erwärmen in Lösung geht, indem die Thiophenphosphinsäure entsteht. Die filtrirte Lösung wird zur Entfernung der Salzsäure mehrmals unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade verdampft und der krystallinische Rückstand auf einer Thonplatte von der Mutterlauge befreit. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure rein, in weissen abgestumpften, sehr kleinen Krystallen.

0.2820 g gaben 0.4080 g Baryumsulfat und 0.1920 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
S	19.51	19.86 pCt.
P	18.97	19.01 »

Die Thiophenphosphinsäure gleicht völlig der Phosphenylsäure, schmilzt bei 159° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in Benzol.

Thiophenphosphinsaures Silber, $(C_4H_3S) \cdot PO(OAg)_2$.

Das Salz wird aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Phosphinsäure durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt, der sowohl in überschüssigem Ammoniak als in Salpetersäure löslich ist.

0.1713 g gaben 0.1305 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	57.14	57.26 pCt.

Thiophendiäthylphosphin, $(C_4H_3S) \cdot P(C_2H_5)_2$.

Dies tertiäre Phosphin wird ganz wie das Diäthylphenylphosphin durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Thiophenchlorphosphin in ätherischer Lösung erhalten. Es bildet eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem durchdringenden Geruch der Phosphine und siedet bei 225° .

0.2115 g gaben 0.2795 g Baryumsulfat und 0.1395 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
S	18.61	18.11 pCt.
P	18.02	17.87 „

**Thiophendiäthylmethylphosphoniumjodid,
 $(C_4H_3S)P(C_2H_5)_2CH_3J$.**

Bringt man das Phosphin, am besten in ätherischer Lösung mit Jodmethyl zusammen, so scheidet sich sofort unter Erwärmung dieses Phosphoniumjodid als weisses Pulver aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, nicht in Aether und schmilzt bei 122° .

0.2341 g gaben 0.1848 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	40.45	40.32 pCt.

Das Filtrat vom Jodsilber wurde zur Darstellung des Platindoppelsalzes benutzt, indem das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und mit Platinchlorid versetzt wurde. Es schied sich dann, namentlich schnell beim Reiben mit einem Glasstab ein krystallinisches gelbes Pulver aus, dessen Platingehalt der Formel des Thiophendiäthylmethylphosphoniumplatinchlorides



entsprach.

0.0971 g gaben 0.0244 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.89	25.13 pCt.

Auch ein Thiophentriäthylphosphoniumjodid $(C_4H_3S)P(C_2H_5)_3J$ lässt sich leicht erhalten, doch erfolgt die Addition des Jodäthyls nicht mehr so energisch als die des Jodmethyls.

Ich möchte zum Schluss noch anführen, dass ich auch durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Jodthiophen (oder Chlorthiophen) und Phosphortrichlorid ein Trithiénylphosphin $(C_4H_3S)_3P$ darzustellen versuchte, dass dieser Versuch jedoch resultatlos verlief, da einerseits die Einwirkung nur sehr allmählich und unvollständig erfolgte, anderseits aus der ätherischen Lösung krystallinische Substanzen nicht zu erhalten waren. Ebenso resultatlos waren Versuche zur Darstellung des Trithiénylarsins und -stibins. Obgleich sich Thiophen und Benzol in so vieler Beziehung ähnlich verhalten, scheint doch die Reaction von Michaelis, die in der aromatischen Reihe so glatt verläuft, in der Thiophenreihe nicht oder doch nur unter gewissen noch nicht festgestellten Bedingungen anwendbar zu sein.

Rostock, den 15. April 1892.

220. O. Holle: Zur Kenntniss der tertiären Phosphine und Arsine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wie bekannt ist das Dimethylanilin dadurch ausgezeichnet, dass das zur Gruppe $N(CH_3)_2$ in der Para-Stellung befindliche Wasserstoffatom sehr leicht ersetzbar ist, indem z. B. durch Einwirkung von Benzaldehyd das Tetramethyldiamidotriphenylmethan unter Austritt von Wasser erhalten wird. Es schien mir nicht uninteressant festzustellen, ob die dem Dimethyl- (resp. Diäthyl-)Anilin entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

Das Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin, sowie die entsprechenden Arsine, sind schon vor längerer Zeit von Michaelis und Ananoff erhalten worden. Sie bilden betäubend riechende Flüssigkeiten, die im Unterschied gegen die Dialkylaniline sich sehr leicht an der Luft oxydiren, um in feste krystallisirende Phosphinoxyde neutraler Natur überzugehen.

Ich habe die genannten Phosphine und Arsine nach der Methode von Michaelis und Ananoff durch Einwirkung der Zinkalkyle