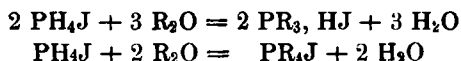


193. Peter Fireman: Ueber die Einwirkung einiger Aether auf Phosphoniumjodid.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Bekanntlich entstehen durch die Wechselwirkung zwischen Phosphoniumjodid und Alkoholen¹⁾ jodwasserstoffsäure Salze der tertiären Phosphine und quaternären Phosphoniumverbindungen unter Ausscheidung von Wasser. Die Eigenthümlichkeit der Reaction ist die Nichtbildung der primären und secundären Basen. Wenn es aber leicht einzusehen ist, daß unter den Bedingungen der Reaction das Bestehen der Salze der Monoalkylphosphine, welche durch Wasser zersetzt werden, unmöglich ist, so ist die Ursache des Ausbleibens der Salze der Dialkylphosphine, welche in Gegenwart von Wasser beständig sind, nicht klar.

Um Klarheit über die letztere Frage zu gewinnen, schien es rathsam, die Bedingungen der Reaction, unter Beibehaltung der wesentlichen Züge derselben, etwas abzuändern. Als eine solche Aenderung empfahl sich vor Allem die Anwendung von Aethern anstatt der Alkohole. Aether ebenso wie Alkohole liefern mit Jodphosphonium Phosphorwasserstoff, Alkyljodide und Wasser, und erst durch die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Alkyljodide, bilden sich die tertiären Phosphine und quaternären Phosphoniumverbindungen. Es konnte deshalb keinem Zweifel unterliegen, dass der allgemeine Charakter der Reaction zwischen Phosphoniumjodid und Aethern derselbe bleiben wird wie zwischen dem ersteren und Alkoholen. Diese Erwartung wurde nun auch bestätigt, wenigstens im Falle von Methyl- und Aethyl-Aether, auf die meine Versuche sich bisher beschränkt haben. Ich fand nämlich, dass wenn man Phosphoniumjodid mit Methyl- oder Aethyl-Aether in einem geschlossenen Rohr erhitzt, beide Alkylgruppen eines jeden Aethermoleküls für die Substitution verwendet werden nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Aethyläther auf Phosphoniumjodid.

8 g Phosphoniumjodid und 5 g Aether werden in einem geschlossenen Glasrohr während 6 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Digestionsröhre von einer schneeweissen krystallinischen Masse erfüllt. Dieselbe wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Natron versetzt, worauf sich eine Oelschicht — Triäthylphosphin — abscheidet. Die Base wurde durch den Siedepunkt (128°) wie

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 4, 205 und 372.

auch durch die Reactionen mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel identificirt. Die wässrige Lösung wird nach dem Abheben des Triäthylphosphins eingedampft, worauf sich das Tetraäthylphosphoniumjodid abscheidet. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Analyse: Ber. für $P(C_2H_5)_4J$.

Procente: J 46.32.

Gef. » » 46.07.

Einwirkung von Methyläther auf Phosphoniumjodid.

16 g Jodphosphonium und 9 bis 10 ccm mittels einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aether verflüssigten Methyläthers werden während 1 bis 2 Stunden bei $120-140^\circ$ erhitzt. Das nach dem Erkalten erstarrte Reactionsproduct stellt eine blendend weisse Krystallmasse dar. Dieselbe wird in Wasser gelöst, die Lösung im Scheidetrichter mit Aether überschichtet, welcher das freie Trimethylphosphin, nach der Abscheidung mit Natron, aufnimmt. Die Base wurde durch Darstellung der Schwefelkohlenstoff- und Schwefel-Verbindung identificirt. Das Tetramethylphosphoniumjodid, welches in der wässrigen Lösung blieb, wurde durch mehrfache Krystallisation rein erhalten.

Analyse: Ber. für $P(CH_3)_4J$.

Procente: J 58.23.

Gef. » » 57.98.

Vergleicht man die eben beschriebene Reaction zwischen den genannten Aethern und Jodphosphonium mit derjenigen zwischen dem letzteren und den entsprechenden Alkoholen, so bemerkt man vor Allem eine Uebereinstimmung in allen wesentlichen Zügen. Erstens bilden sich nur tertiäre und quaternäre Basen in beiden Fällen, und zweitens bedingt eine Verminderung der Quantität von Aether im Verhältniss zum Phosphoniumjodid (was ich durch diesbezügliche Experimente feststellte), ebenso wie die Verminderung der relativen Menge von Alkohol, eine Vergrößerung der Ausbeute an der tertiären Base auf Kosten der quaternären.

Je grösser aber die Aehnlichkeit zwischen der Alkohol- und Aether-Reaction mit Phosphoniumjodid, desto merkwürdiger ist der folgende Unterschied: während Jodphosphonium und Aethylalkohol 8 Stunden auf 180° erhitzt werden müssen, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, führt eine Digestion des Aethyläthers mit ersterem während 6 Stunden bei 160° zu demselben Ziel; und was besonders auffallend ist, während Phosphoniumjodid und Methylalkohol 6—8 Stunden auf $160-180^\circ$ erhitzt werden müssen, um eine vollständige Reaction zu erzielen, reicht eine Digestion des Methyläthers mit ersterem während 1—2 Stunden bei $120-140^\circ$ aus, um eine gänzliche Umsetzung herbeizuführen. Dieser bemerkenswerthe Unterschied in der Leichtigkeit des Vollzuges der sonst in gleicher

Weise verlaufenden Reactionen kann nur in folgender Betrachtung eine Erklärung finden. Wenn ein Molekül Alkohol auf ein Molekül Jodphosphonium einwirkt, wird ein Molekül Wasser in Freiheit gesetzt, aber ein halbes Molekül Aether ist in dieser Reaction äquivalent mit einem ganzen Molekül Alkohol; wirken daher äquivalente Mengen eines Alkohols und eines Aethers auf Phosphoniumjodid ein, so wird im letzteren Falle halb so viel Wasser gebildet, als im ersteren. Da nun dieser Umstand die einzige Unterscheidungsbedingung zwischen der Reaction des Jodphosphoniums mit Alkoholen und der Reaction des Jodphosphoniums mit Aethern ist, so muss er als der einzige Factor betrachtet werden, welcher den Unterschied in der Dauer und Temperatur der Digestion in beiden Fällen bedingt.

Dies ist das einzige Streiflicht, welches unsere Untersuchung bisher auf den Gegenstand, wie anfangs angedeutet, geworfen hat. — Die Wechselwirkung zwischen den gemischten Aethern, welche ein Radical der Fettreihe und ein aromatisches Radical enthalten, und Jodphosphonium wird der Gegenstand unserer nächsten Untersuchung sein.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass ich gegenwärtig mit dem Studium des verwandten Problems der Einwirkung von Alkoholen und Aethern auf Ammoniumjodid und Ammoniumbromid beschäftigt bin, eines Problems, zu dessen Lösung nur ein einziger älterer Anlauf gemacht worden zu sein scheint.

Washington, D. C., im April.

Catholic University of America. Laboratorium des Prof. Griffin.

194. Herbert N. McCoy: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 8. Mai.)

Carbodiphenylimid vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure, wie Lengfeld und Stieglitz¹⁾ gefunden haben, nach zwei Verhältnissen, nämlich zu dem Monohydrochlorid, $C(C_6H_5.N)_2, HCl$, und dem Dihydrochlorid, $C(C_6H_5.N)_2, 2HCl$. Auf Grund des Verhaltens des Monohydrochlorids gegen Natriumäthylat, wobei es glatt Aethylisocarbonylid, $(C_2H_5O)C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$, liefert, haben Lengfeld und Stieglitz es für sehr wahrscheinlich gehalten²⁾, dass im Monohydrochlorid das Chlor

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 107.

²⁾ loc. cit., und Stieglitz, diese Berichte 28, 573.