

27. Harold Hibbert: Darstellung von Trialkyl-Stibinen, -Arsinen und -Phosphinen mittels Grignard's Reaction.

(Eingegangen am 27. December 1905.)

Die bisher allein bekannte, alte Frankland-Hofmann'sche Methode zur Gewinnung von Trialkyl Phosphinen, -Arsinen und -Stibinen vermittelt Zinkalkylen ist nicht nur sehr umständlich und mühsam, sondern auch sehr kostspielig. Auch bei ihr kann, wie bei manchen ähnlichen Reactionen, das Zinkäthyl mit so ausgezeichnetem Erfolge durch Grignard's Reagens ersetzt werden, dass man diese bisher schwer zugänglichen Verbindungen unter Einhaltung gewisser Bedingungen rasch, bequem und relativ billig darstellen kann. Diese Methode ist schon vor längerer Zeit von mir ausgearbeitet worden, weil ich als Ausgangsmaterial für eine später mit Prof. Hantzsch zu publicirende Untersuchung grösserer Mengen dieser Verbindungen bedurfte. Da aber inzwischen P. Pfeiffer¹⁾ ganz ähnlich aus Brombenzol die aromatischen Repräsentanten erhalten hat, und V. Auger und M. Billy²⁾ dieselbe Reaction bei grossem Ueberschusse der Halöide (AsCl_3 u. s. w.) studirt haben, seien auch meine Versuche schon jetzt veröffentlicht; den genannten Fachgenossen sei dafür gedankt, dass sie nach Kenntnissnahme meiner Resultate ihre Arbeiten in gleicher Richtung nicht fortgesetzt haben.

Auger und Billy haben durch Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf überschüssiges Phosphor-, Arsen- und Antimon-Trichlorid, keine oder nur sehr wenig Trialkylverbindungen und dafür andere Producte erhalten.

Lässt man dagegen, wie ich es gethan habe, Antimon-, Arsen- und Phosphor-Trichlorid mit drei oder mehr Molekülen der Magnesiumalkylverbindung in ätherischer Lösung reagiren, so bilden sich in einer Ausbeute bis zu 75 pCt. die Trialkylderivate, die in einem Strom von Kohlendioxyd abdestillirt werden und im allgemeinen in diesem Destillat sofort weiter verarbeitet bezw. in luftbeständige Derivate übergeführt werden können.

Darstellung von Trimethylstibin.

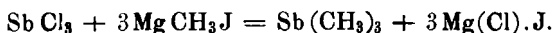
In eine ätherische Lösung von Magnesiummethyljodid (aus 6.1 g Magnesium, 35.5 g Methyljodid und 200—300 ccm absolutem Aether) lässt man in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung eine Lösung von 18.9 g Antimontrichlorid in 80—100 ccm Aether langsam eintropfen, wobei

¹⁾ P. Pfeiffer, diese Berichte 37, 4620 [1904].

²⁾ V. Auger und M. Billy, Compt. rend. 139, 597 [1904].

eine heftige Reaction stattfindet. Zuerst fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich aber sofort wieder auflöst. Nach Zusatz der ganzen Menge Antimontrichlorid hat sich die Lösung in zwei Schichten getheilt; eine obere, ätherische, und eine untere, sehr dicke, ölige, die nach kurzer Zeit erstarrt. Der Kolbeninhalt wird aus einem Oelbade im Kohlensäurestrom sofort destillirt. Hierbei geht der grösste Theil des Antimontrimethyls mit dem Aether über; doch wurde die Destillation fortgesetzt, bis das Thermometer im Oelbade 170° anzeigte. Ueber 170° destilliren andere Nebenproducte über. Das gebildete Antimontrimethyl wurde sofort durch Zusatz von Brom als Dibromid $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$ in schönen, weissen Krystallen gefällt und als solches gewogen.

Danach entstehen 60–70 pCt. der Theorie an Trimethylstibin, gemäss der Gleichung:



Darstellung von Trimethylarsin.

Zu einer ätherischen Lösung von Magnesiummethyljodid (aus 12.2 g Mg, 71 g Methyljodid und 200–300 ccm absolutem Aether) fügte man bei -20° eine Lösung von 50 g Arsentribromid in 100 ccm Aether langsam hinzu, wobei auch hier unter Aufsieden anfangs ein gelber Niederschlag entstand, der aber sofort verschwand. Im übrigen wurde genau wie oben verfahren, jedoch nicht aus dem Oelbade, sondern direct aus dem Wasserbade abdestillirt. Das schon mit dem Aether übergehende Arsentrimethyl wurde wegen seiner besonderen Giftigkeit direct in einer Vorlage mit überschüssigem Brom aufgefangen, mit dem es sich zu dem Perbromide $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_4$ vereinigt. Die Ausbeute beträgt über 70 pCt.

Darstellung von Triäthylphosphin.

Die Reaction zwischen Magnesiumäthylbromid und Phosphortribromid verläuft insofern etwas anders wie die vorhergehenden, als bei den oben angeführten Bedingungen und Mengenverhältnissen in dem Aether-Destillat nur sehr wenig Triäthylphosphin auftritt. Man erhält aber auch hier sehr gute Ausbeuten, wenn man einen grossen Ueberschuss von Magnesiumäthylbromid, etwa die dreifache Menge, anwendet und folgendermaassen verfährt:

Zu der ätherischen Lösung von Magnesiumäthylbromid (aus 48.6 g Mg und 218 g Aethylbromid in 400–500 ccm absolutem Aether) lässt man in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung eine Lösung von 60 g Phosphortribromid in etwa 75 ccm Aether sehr langsam eintropfen. Nach Vollendung der sehr heftigen Reaction wird auch hier sofort aus dem

Oelbade im Kohlensäurestrom abdestillirt und das Triäthylphosphin im Destillat durch directes Einleiten in eine Mischung von Aether und Schwefelkohlenstoff in die bekannte rothe Doppelverbindung $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ übergeführt und als solche gewogen. Hierbei ging jedoch nur sehr wenig mit dem Aether und selbst bis etwa 110° nur eine geringe Menge (aus obiger Portion 2.6 g = 6 pCt.) Triäthylphosphin über. Auch von $110-160^\circ$ destillirten während ca. zwei Stunden nur 8.6 g = 20 pCt.; die Hauptmasse von 19 g = 44 pCt. folgte erst von $160-200^\circ$ im Verlauf von zwei bis drei Stunden. Alles dies weist darauf hin, dass das Triäthylphosphin nicht (wie das Trialkyl-Arsin und -Stibin) direct gebildet wird, sondern dass primär entweder bromhaltige Zwischenproducte oder auch Additionsproducte entstehen, die erst bei höherer Temperatur freies Triäthylphosphin liefern. Welche von diesen Möglichkeiten wirklich eintritt, wurde nicht untersucht; es genügte mir, eine Ausbeute an Phosphortriäthyl von 70 pCt. der Theorie zu erhalten.

Vielleicht ist noch erwähnenswerth, dass das nach dem obigen Verfahren dargestellte Triäthylphosphin rund sieben Mal billiger ist, als das von Kahlbaum bezogene.

Hrn. Prof. Hantzsch spreche ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank aus.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

28. A. Hantzsch und C. H. Sluiter: Zur Kenntniss der isomeren Nitroso-orcine.

(Eingegangen am 2. Januar 1906.)

Die Veranlassung, uns mit den beiden von F. Henrich¹⁾ entdeckten und vielfach untersuchten Modificationen nochmals zu beschäftigen, lag in dem Umstande, dass die von Henrich²⁾ ermittelten Leitfähigkeiten nicht übereinstimmten mit denen, die später von Hantzsch und Voegelen³⁾ gefunden wurden. Es sollte deshalb zunächst die daraufhin von Henrich geäußerte Vermuthung auf ihre Richtigkeit geprüft werden, dass die gelbe und die rothe Form des Nitrosoorcins in Wasser verschiedene Leitfähigkeiten aufweisen könnten. Das ist in der That der Fall, und damit ist ein besonders schwerwiegender Beweis dafür erbracht, dass diese beide Formen nicht physikalische Modificationen, sondern wahre chemische Isomeren sind, trotzdem sie

¹⁾ Diese Berichte 32, 3419 [1899] u. a. O. ²⁾ Wien. Monatsh. 18, 173.

³⁾ Diese Berichte 35, 1006 [1902].