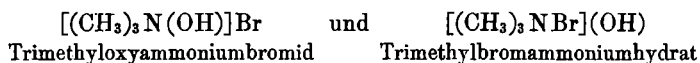


**209. A. Hantzsch und Harold Hibbert:  
Über Additionsprodukte von Trialkylphosphinen, -arsinen  
und -stibinen.**

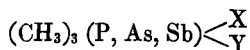
(Eingegangen am 25. März 1907).

Die Untersuchung dieser Verbindungen bezweckte ursprünglich die Entscheidung der Frage, ob Additionsprodukte von der Strukturformel  $(\text{CH}_3)_3(\text{P, As, Sb})\text{XY}$  oder kürzer  $(\text{CH}_3)_3\text{R}\cdot\text{XY}$  in zwei »Koordinationsisomeren«  $[(\text{CH}_3)_3\text{R}\cdot\text{X}]\text{Y}$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{R}\cdot\text{Y}]\text{X}$  auftreten, wie sie bei den Trimethylaminderivaten in Form der zwei verschiedenen Koordinationsisomeren



wenigstens indirekt von dem einen von uns nachgewiesen worden sind<sup>1)</sup>.

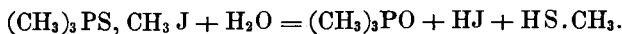
Der Versuch verlief aber resultatlos; wohl deshalb, weil Phosphor, Arsen und Antimon bekanntlich schon in Form ihrer einfachsten Halogenverbindungen (im Gegensatz zum Stickstoff) wirklich fünfwertig auftreten, also auch echte Strukturverbindungen erzeugen können, in denen beide negative Gruppen direkt an das Zentralatom (P, As, Sb) gebunden sind:



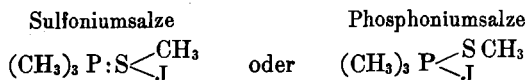
womit die Bedingungen für das Auftreten von Koordinationsisomerie natürlich dahinfallen. Diese Dihaloide und Rhodanide verhalten sich auch elektrochemisch wie echte Salze äußerst schwacher Basen, da sie in wässriger Lösung nicht nur total in Oxyhaloidsalze  $(\text{CH}_3)_3\text{R}(\text{OH})\cdot\text{X}$  verwandelt werden, sondern letztere auch noch weitgehend in Oxyd oder Hydrat  $(\text{CH}_3)_3\text{R}(\text{OH})_2$  und freie Säure gespalten sind. Noch mehr, nämlich praktisch total, hydrolysiert sind übrigens in wässriger Lösung das aus Dimethylsulfid entstehende Dibromid  $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$  und das Oxynitrat  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{OH})\cdot\text{NO}_3$ . Das diesen Salzen zugrunde liegende Dimethylsulfoxyd  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  ist also noch schwächer als die Trialkyl-phosphin-, -arsin- und -stibinoxyde. Letztere stehen trotzdem natürlich an Basizität weit hinter dem Trimethylaminoxyd zurück. So findet auch Triäthylphosphin, zufolge des bisher noch unbekanntem Verhaltens seines salzsauren Salzes in wässriger Lösung nicht nur weit hinter dem Triäthylamin, sondern auch noch hinter den Anilinbasen seine Stelle als Base.

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, diese Berichte **38**, 2161 [1905].

Die Sulfide der Trialkylbasen  $(\text{CH}_3)_3\text{R}:\text{S}$ , die nach A. W. Hofmann gegen Schwermetallsalze verschieden reagieren, bilden gleichartig mit Jodmethyl Additionsprodukte  $(\text{CH}_3)_3\text{R}:\text{S}, \text{CH}_3\text{J}$  vom Verhalten der Neutralsalze, deren Beständigkeit ebenso wie die der ursprünglichen Sulfide, in der Phosphorreihe am größten und in der Antimonreihe am geringsten ist. Denn die Phosphorverbindungen zerfallen erst durch Alkalien, die Arsen- und Antimonverbindungen schon durch Wasser im Sinne der folgenden Gleichung in Oxyd und Mercaptan:

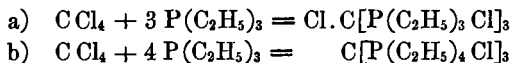


Eine Entscheidung, ob diese Jodmethylate



sind, hat nicht getroffen werden können.

Die Additionsprodukte, welche aus Triäthylphosphin und allen Mono-, Di-, Tri- und Tetrahalogenderivaten des Methans entstehen<sup>1)</sup>, sind zweifellos Phosphoniumsalze. Hinzuzufügen ist, daß analoge Produkte aus Trimethylarsin und Trimethylstibin nicht erhalten werden konnten, sowie zu berichtigen, daß aus Tetrachlormethan nicht nach A. W. Hofmann gemäß der beiden Reaktionsgleichungen



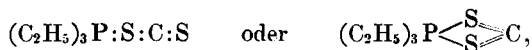
zwei verschiedene Salze, sondern nur nach der ersten Gleichung das »Chlormethin-*tris*-triäthylphosphoniumchlorid« entsteht. Bei dieser Reaktion lassen sich also aus Kohlenstofftetrachlorid ebenso wenig alle vier Chloratome durch Triäthylphosphingruppen verdrängen, als man alle vier Chloratome durch Benzolreste ersetzen kann. Wie im letzten Falle nicht Tetraphenylmethan, sondern ein Triphenylmethanderivat  $\text{X} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  entsteht, so bildet sich auch hier nur das Trisubstitutionsprodukt  $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{PR}_3 \text{Cl})_3$ .

Nicht eindeutig ist bisher die Konstitution des bekanntesten und wichtigsten Additionsproduktes, des Triäthylphosphin-Schwefelkohlenstoffs, bestimmt. A. W. Hofmanns Auffassung desselben als eines Esters vom Typus der Dithiocarbaminsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$  ist mit Recht allgemein aufgegeben. Unhaltbar ist aber auch Armstrongs<sup>2)</sup> Ansicht, daß die rote Verbindung dimolekular und ringförmig konsti-

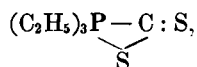
<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Proc. Royal Soc. **10**, 186, 616; **11**, 291. Der Inhalt dieser recht wichtigen Arbeiten ist leider nicht in den »Beilstein« übergegangen.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Memorial Lectures Nr. III.

tuiert sein könnte; denn wir konnten sie in Nitrobenzollösung als monomolekular erweisen. Formeln mit vierwertigem Schwefel, z. B.

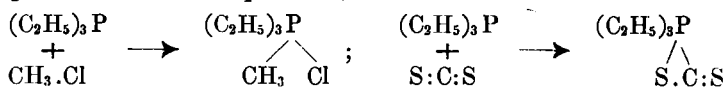


sind mit dem Verhalten des Produkts ebenso wenig vereinbar; die folgenden Reaktionen führen vielmehr mit Bestimmtheit zu der Formel

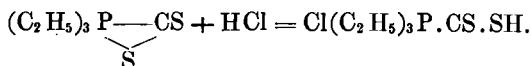


welche bereits P. Jacobson in seinem Lehrbuche<sup>1)</sup> als wahrscheinlichste bezeichnet hat.

Bei der Bildung dieses Körpers tritt also der Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs, wie der der Halogenmethan-Additionsprodukte, direkt an den Phosphor; nur daß sich gleichzeitig auch ein Schwefelatom an Phosphor bindet. Dadurch wird ein Ring erzeugt, der als solcher farbig und chemisch viel indifferentere ist, als die salzartigen Halogen-methan-Additionsprodukte;



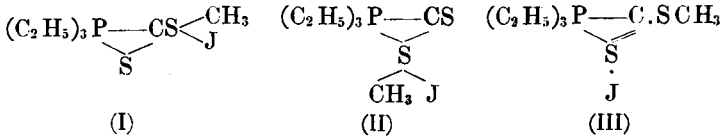
Das Schwefelkohlenstoffderivat erscheint danach als das innere Anhydrid, oder besser als betainartiges inneres Salz der »Triäthylphosphoniumhydrat-dithiocarbonsäure«  $HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH$ , und verhält sich auch dementsprechend genau wie ein Betain der Phosphorreihe. Es wird durch Alkalien kaum angegriffen, aber durch Chlorwasserstoff, unter Aufspaltung des Ringes und dadurch unter Zerstörung des Chromophors, übergeführt in ein farbloses, höchst hygroskopisches Chlorhydrat der Triäthylphosphonium-thiocarbonsäure:



Dasselbe ist, seiner Formel entsprechend, zwar in konzentriertsaurer Lösung beständig, wird aber durch Wasser stark hydrolysiert und alsdann, wenigstens beim Kochen, langsam unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zerstört. Daß dieses farblose Salz unter Sprengung des Ringes aus der roten Muttersubstanz gebildet wird, geht auch daraus hervor, daß dieselbe durch Behandlung mit Jodmethyl auch Salze, aber ebenfalls von roter Farbe und ganz anderem Verhalten, bildet. In neutraler Lösung bleibt also der durch Säuren spaltbare chromophore Ring unverändert; das Jodmethyl addiert sich an den Schwefel und bildet ein Sulfoniumsalz von neutraler Reaktion, da auch

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, 1. Aufl., Bd. I, S. 263; 2. Aufl., Bd. I, S. 427.

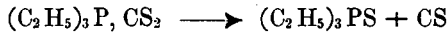
hier durch Alkalien das Methyl als Mercaptan austritt. Von den drei möglichen Formeln:



dürfte die mittlere die wahrscheinlichste sein.

Da die wäßrige Lösung des Jodids tief rot ist und auch nach Verwandlung in das Chlorid ihre Farbe beibehält, ist letztere auf das Kation mit dem chromophoren Ring und nicht etwa auf das Jod zurückzuführen.

Das Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt zersetzt sich auffallender Weise viel leichter als durch Salzsäure beim Erwärmen mit wasserfreien Fettsäuren. Da hierbei große Mengen von Triäthylphosphinsulfid auftreten und ein brennbares schwefelhaltiges Gas entweicht, wurde anfangs eine glatte Zersetzung im Sinne der Gleichung:



und damit in dem Gase das bisher noch unbekannte Kohlenmonosulfid vermutet. Allein das Gas erwies sich leider als Kohlenoxydsulfid — und zwar in völlig reinem Zustande. Da nun außer Triäthylphosphinsulfid doch noch andere schwefelhaltige Verbindungen, wohl Derivate von Thiofettsäuren, im Rückstande auftreten, so verläuft die Zersetzung komplizierter als nach obiger Gleichung.

Das Additionsprodukt von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff ist zwar das beständigste, aber doch nicht das einzige dieser Art. Freilich ist das Zustandekommen dieses eigenartigen chromophoren Ringes von der Natur seiner beiden Komponenten besonders abhängig. So ist, wie bereits A. W. Hofmann fand, schon die Verbindung aus Trimethylphosphin weniger beständig als das Triäthylderivat, und aus Trialkylstibinen und -arsinen entstehen analoge Verbindungen überhaupt nicht. Daß der Schwefelkohlenstoff weder durch Kohlenoxydsulfid noch durch Kohlendioxyd ersetzt werden kann, wurde bestätigt; neu gefunden aber, daß Phosgen und Thiophosgen mit Triäthylphosphin auch Additionsprodukte liefern, deren Zusammensetzung allerdings nicht festgestellt wurde.

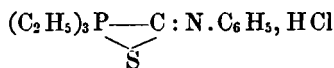
Die dem Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt analogen, von A. W. Hofmann entdeckten, gelben Additionsprodukte mit Senfölen<sup>1)</sup> entsprechen zweifellos der ersten von den beiden möglichen Formeln:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. I, 36 u. 57.

da Triäthylphosphin eine viel größere Affinität zum Schwefel hat als zum Stickstoff, und da es sich mit Isocyansäureestern gar nicht vereinigt, also Verbindungen vom Typus der zweiten Formel überhaupt nicht bildet.

Da diese Senfö-*Triäthylphosphine* nicht nur mit Jodmethyl, sondern auch mit Salzsäure gelbe (also nicht wie das Schwefelkohlenstoffderivat farblose) Salze liefern, so wird hier die Salzsäure ohne Sprengung des Ringes an den Anilinrest addiert werden. Die Salze werden also der Formel



entsprechen; sie erscheinen hiernach analog den Chlorhydraten der Anile, z. B. von  $C_6H_5.CH:N.C_6H_5, HCl$  und verhalten sich auch insofern analog, als sie durch Wasser ebenfalls zersetzt werden.

#### Experimentelles.

Die Trialkylphosphine, -arsine und -stibine wurden aus den Trihaloiden nach der bereits von uns beschriebenen, sehr bequemen Methode<sup>1)</sup> durch Grignards Reagens gewonnen und meist direkt, ohne sie vorher zu isolieren, aus ätherischer Lösung als Dichloride oder meist als Dibromide gefällt. Von diesen sind jedoch die Triäthylphosphinderivate äußerst hygroskopisch und verlieren dabei leicht Halogenwasserstoff; daher sind (unter Auslassung der Arsinderivate) nur die beständigen Antimonverbindungen genauer untersucht worden. Trimethylstibin-Dibromid  $(CH_3)_3SbBr_2$  (Br ber. 49.22, gef. Br 48.85%) liefert bei Wegnahme eines Bromatoms nicht das hydratische Oxybromid, z. B.  $(CH_3)_3Sb.(OH).Br$ , sondern, wenigstens in festem Zustande, durch Abspaltung von Wasser das anhydrische Trimethylstibinoxybromid  $[(CH_3)_3BrSb]_2O$ . Eine wässrige Lösung des Dibromids wurde halbiert, die eine Hälfte durch Silberoxyd entbromt, dann mit der anderen vermischt und abgedampft; das Oxybromid kristallisiert, am besten aus Alkohol, in glänzenden Nadeln.

$[(CH_3)_3SbBr]_2O$ . Ber. Br 31.60. Gef. Br 31.76.

Von den Trialkylarsinderivaten ist am leichtesten zu erhalten das aus dem direkt niederfallenden roten Perbromid durch Behandeln mit Aceton erzeugte Trimethylarsin-Dibromid,  $(CH_3)_3AsBr_2$ .

Ber. Br 57.11. Gef. Br 56.51.

Alle diese Haloide lassen sich mit Natron und Phenolphthalein scharf wie freie Halogenwasserstoffsäuren titrieren. Dies wurde für

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 160 (1906).

Trimethylstibin-dichlorid, -dibromid und -oxybromid, sowie für Trimethylarsindibromid konstatiert. Die freien Oxyde  $R_3(Sb, As, P)O$ , die sämtlich äußerst hygroskopisch sind, reagieren in reinem Zustande auch auf Lackmus ganz neutral, sind also sehr schwache Basen. Dementsprechend zeigt sich die außerordentlich starke Hydrolyse der Dihaloidsalze durch die sehr hohen Werte der molekularen Leitfähigkeiten an:

	$V_{64}$	$V_{128}$	$V_{256}$	$V_{512}$	$V_{1024}$
Trimethylstibindibromid . . .	$\mu$ 500.0	509.3	513.2	518.0	521.0
Trimethylarsindibromid . . .	$\mu$ 496.8	510.0	524.7	536.2	559.6
Triäthylphosphindibromid <sup>1)</sup>	$\mu$ 513.6	535.3	549.5	562.5	565.9.

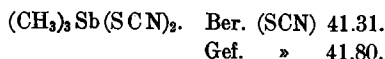
Die große Übereinstimmung aller dieser Werte zeigt zunächst, daß Phosphine, Arsine und Stibinoxyde als Basen von derselben Größenordnung sind.

Obleich nach diesen hohen Zahlenwerten die Hydrolyse der Dihaloide sehr stark ist, so ist sie doch noch lange nicht vollständig im Sinne der totalen Spaltung in 2 Mol. HBr und 1 Mol. Oxyd, da bereits die Leitfähigkeit von 1 Mol. HBr. bei gleichen Verdünnungen 402—406 beträgt. Die Hydrolyse der Dihaloide führt also überwiegend zu Oxyhaloiden, die dann ihrerseits noch in geringerem Grade hydrolysiert werden. Dies wird bestätigt durch die Werte der Leitfähigkeit von Trimethylstibinoxybromid bei 25°.

$v$	80	160	320	640	1280
$\mu$	201.2	211.8	220.6	231.2	243.9.

Diese Verbindung verhält sich also wie ein stark, aber doch nicht total hydrolysiertes Salz.

Trimethylstibin-dirhodamid,  $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$ , erhält man am besten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Dichlorids (1 Mol.) mit alkoholischem Kaliumrhodanid (2 Mol.); aus dem Filtrat vom Kaliumchlorid scheidet es sich in schönen weißen Krystallen ab, die in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser leicht, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind.



Alle Versuche zur Darstellung von Chlorid-Rhodaniden  $(CH_3)_3Sb(Cl, SCN)$  waren erfolglos, so erhielt man aus 1 Mol. Dichlorid und 1 Mol. Kaliumrhodanid nur das Dirhodanid neben unverändertem Dichlorid.

Jodcyan-Additionsprodukte. Triäthylphosphin bildet mit Jodcyan und auch mit Bromcyan äußerst unbeständige Substanzen;

<sup>1)</sup> Dissertation von Dr. G. Schick (Würzburg 1903). Die Werte des Phosphinkörpers sind wegen seiner Hygroskopizität nur annähernd genau.

auch Trimethylstibin liefert in ätherischer Lösung bei  $-20^{\circ}$  ein nicht isolierbares Additionsprodukt, das fortwährend nach Blausäure riecht und beim Versuch des Umkrystallisierens aus Wasser oder Alkohol unter Verlust des ganzen Cyans übergeht in Trimethylstibin-oxyjodid.

$[(\text{CH}_3)_3\text{SbJ}]_2\text{O}$ . Ber. J 42.28. Gef. J 41.86.

Das analog erhaltene farblose Triphenylstibin-jodcyanid war etwas beständiger, enthielt aber zufolge der Analyse der rasch im Exsiccator getrockneten Substanz doch bereits erheblich zu wenig Cyan und Jod.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb, CNJ}$ . Ber. J 25.01, CN 5.1.

Gef. » 24.40, » 4.3.

Von Salzen des Dimethylsulfids oder richtiger des Dimethylsulfoxides wurden untersucht:

Dimethylsulfid-dibromid,  $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ , wird am besten aus ätherischer Lösung des Dimethylsulfids gefällt; die Krystalle waren stets gelb, die wäßrige Lösung aber farblos. Mit Natron ist das Gesamt-Brom wie Bromwasserstoff titrierbar; in Übereinstimmung damit reagiert die Lösung von Dimethylsulfoxyd neutral. Die wäßrige Lösung des Dibromids leitet so gut wie Bromwasserstoff, ist also praktisch vollständig hydrolysiert. Dieselbe Eigenschaft zeigt das Oxynitrat,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{OH})\cdot\text{NO}_3$ , das aus Alkohol- oder Ätherlösung durch Ausfällen mit Ligroin gereinigt wurde.

	V <sub>32</sub>	V <sub>64</sub>	V <sub>128</sub>	V <sub>256</sub>	V <sub>512</sub>
$\frac{1}{2}$ Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$	397	403	407	408	411
1 » HBr	398	402	405	405	406
1 » $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{OH})\cdot\text{NO}_3$	391	399	401	—	—
1 » $\text{HNO}_3$	388	—	389	—	—

Die Schwefelbase Dimethylsulfoxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , ist also noch schwächer als die Oxyde der Trialkylphosphine, -arsine und -stibine, da deren Bromide erheblich schlechter leiten als Bromwasserstoff, also immer noch gewisse Mengen nicht hydrolysierter Oxybromide enthalten.

Die basische Natur von Äthylenoxyd, die im Anschluß hieran untersucht wurde, ist in wässriger Lösung ebenfalls praktisch gleich Null.

Eine  $\frac{1}{16}$ -Lösung des Oxyds wurde mit einer  $\frac{1}{16}$ -Säurelösung gemischt: die Leitfähigkeit, die bei  $25^{\circ}$  anfangs  $\mu_{32} = 387.6$  betrug, war also fast die der reinen Salzsäure ( $\mu_{32} = 393.5$ ), nahm aber ab, weil sich die Komponenten bekanntlich zu Äthylenchlorhydrin vereinigen. Gefunden wurde

nach	3 Minuten	$\mu_{32} = 387.0$
»	24	» = 379.1
»	50	» = 369.6
»	1150	» = 356.4.

Die Sulfide der Trialkylbasen entstehen nicht nur, wie bekannt, direkt aus den Komponenten, sondern auch aus den Oxyden durch Schwefelwasserstoff.

Am besten löst man die Dibromide in absolutem Alkohol, zersetzt mit 2 Mol. Kaliumäthylat, fügt etwas Äther hinzu und sättigt das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsalz mit Schwefelwasserstoff, worauf sich das Sulfid beim Eindampfen in fast reinem Zustand ausscheidet. Analysiert wurde nur das Trimethylstibinsulfid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SbS}$ , das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei  $168^\circ$  unter Zersetzung schmilzt.

$(\text{CH}_3)_3\text{SbS}$ . Ber. S 16.26. Gef. S 16.01.

Die Jodmethylate der Sulfide bilden sich aus den Komponenten ohne besondere Wärmeentwicklung; nach mehrstündigem Stehen ist die Vereinigung vollendet. Die farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol etwas weniger und in Äther nicht löslichen Produkte waren nach dem Auswaschen mit Äther-Alkohol sofort rein. Die wäßrigen Lösungen reagieren neutral.

Triäthylphosphinsulfid-jodmethylat,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ , schmilzt bei  $123^\circ$  und zersetzt sich erst beim Kochen mit Wasser langsam, wobei etwas Mercaptan auftritt und die Flüssigkeit sauer wird.

Ber. J 43.43, S 10.97.

Gef. » 43.53, » 11,20.

Das Jodmethylat zeigt als normal dissoziierendes Salz fast dieselbe Leitfähigkeit bei  $25^\circ$  wie Triäthylsulfoniumjodid:

	V <sub>39</sub>	V <sub>64</sub>	V <sub>128</sub>	V <sub>256</sub>	V <sub>512</sub>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ , $\text{CH}_3\text{J}$	89.7	93.6	97.9	101.7	105.7.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$	89.7	93.6	96.8	99.2	100.5.

Durch Zusatz von Alkali wird das Salz, auch weit unter  $0^\circ$ , unter Entfärbung sofort zersetzt; die freie Base zerfällt spontan in Mercaptan und Triäthylphosphinoxid; ersteres wurde durch Einleiten des Destillates in Mercuricyanidlösung als Mercaptid vom Schmp.  $175^\circ$ , letzteres in der mit Silberoxyd behandelten Jodidlösung beim Eindunsten des Filtrats im Vakuum durch den Schmp.  $50-52^\circ$  und die Zinkjodidverbindung vom Schmp.  $99^\circ$  nachgewiesen. Freies Triäthylphosphin war hierbei nur durch den Geruch in Spuren wahrzunehmen, ließ sich aber nicht in Form seiner Schwefelkohlenstoffverbindung isolieren.

Trimethylarsinsulfid-jodmethylat,  $(\text{CH}_3)_3\text{AsS}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ , krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Nadeln, die etwa bei  $180^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Ber. J 43.14. Gef. J 43.27.

Das Arsinsalz wird im Unterschied zum Phosphinsalz schon beim Auflösen in Wasser unter Bildung von Mercaptan zersetzt.



Trimethylstibinsulfid-jodmethylat ist noch zersetzlicher, es kristallisiert nicht einmal aus alkoholischer Lösung; seine Bildung wurde nur indirekt dadurch nachgewiesen, daß das Reaktionsprodukt aus Trimethylstibinsulfid und Jodmethyl nicht mehr die Reaktionen des ursprünglichen Sulfids, wohl aber auf Jodionen zeigte.

Triäthylphosphin und Kohlenstofftetrahaloide. Tetrachlormethan und Phosphin reagieren auch in ätherischer Verdünnung fast explosionsartig. Das hierbei ausfallende lockere Pulver wurde von A. W. Hofmann wegen seiner großen Hygroskopizität nicht analysiert, aber nach der Untersuchung der Platinsalze für ein Gemisch der beiden Chloride  $\text{Cl} \cdot \text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_3$  und  $\text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_4$  gehalten. Es besteht aber tatsächlich nur aus dem ersteren Salz, ist also Chlormethin-*tris*-triäthylphosphoniumchlorid,  $\text{Cl} \cdot \text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_3$ . Denn alle Produkte von verschiedener Darstellung ergaben nach raschem Auswaschen mit Äther und Trocknen über Phosphorpentoxyd durch Fällung mit Silbernitrat genau die für 3 (nicht 4) Chlorionen entsprechende Menge Chlorsilber:

Für  $\text{Cl} \cdot \text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_3$ : Ber. 3 Cl = 20.92, gef. 20.53, 20.76. 20.76 %.  
 »  $\text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_4$ : » 4 Cl = 22.64 %.

Auch das aus der wäßrigen Lösung sofort gefällte Platinsalz war einheitlich und besaß die dem Trichlorid entsprechende Zusammensetzung  $2 \text{Cl} \cdot \text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_3$ , 3 PtCl<sub>4</sub>.

Ber. C 22.49, H 4.44, Pt 28.86.  
 Gef. » 22.21, » 4.40, » 28.82.

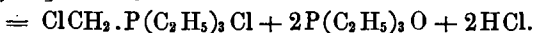
Bestätigt wurde diese Auffassung durch die analoge Zusammensetzung des Tetrabrommethan-Derivates, das auf gleiche Weise erhalten wurde:

Brommethin-*tris*-triäthylphosphiniumbromid,  
 $\text{Br} \cdot \text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}]_3$ .

Für 3 Br': Ber. 34.95, gef. 34.64 und 34.32 % Br. Das Tetrabromid,  $\text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}]_4$ , würde verlangen für 4 Br' = 39.76 % Br.

Die stark saure wäßrige Lösung des Chlorids ließ mit Natron und Phenolphthalein genau 2 Mol. HCl titrimetrisch nachweisen:  
 0.2486 g Salz verbrauchten 15.70 ccm; für 2 HCl ber. 15.60 ccm  $\frac{1}{16}$ -NaOH.  
 0.3984 » » » 24.37 » » » » 25.08 » »

Danach spaltet sich das Salz folgendermaßen:  
 $\text{Cl} \cdot \text{C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$



In der Tat wurde in wäßriger Lösung außer dem schwer löslichen Platinsalz des komplizierteren Chlorids auch noch ein leicht lösliches isoliert, das mit dem von A. W. Hofmann beschriebenen Salz des Chlormethyl-triäthylphosphoniumchlorids identisch war.

Triäthylphosphin-Schwefelkohlenstoff,  $\begin{matrix} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{CS} \end{matrix} \text{S}$   
 (Triäthylphosphonium-thiocarbonsäure-Anhydrid).

Von diesem bekannten roten Additionsprodukt war die Molekulargröße bisher noch unbekannt, weil es sich in fast allen indifferenten Medien nicht merklich löst — mit Ausnahme von Alkohol; aber auch diese Lösung ist für Molekulargewichtsbestimmungen unverwendbar, weil das Produkt (wohl unter Dissoziation in seine Komponenten) mit Alkohol merklich flüchtig ist. Nur Nitrobenzol löst genügende Mengen und gestattet somit die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

Nitrobenzol	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CS}_2$	$d$	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
20.204 g	1. 0.1091 g	0.238 <sup>o</sup>	160	
	2. 0.1926 »	0.400 <sup>o</sup>	168	194
	3. 0.3326 »	0.652 <sup>o</sup>	178	

Das farblose salzsaure Salz,  $\text{Cl.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{CS.SH}$ , das also unter Sprengung des Ringes entsteht, läßt sich aus der Lösung der roten Substanz in wäßriger, konzentrierter Salzsäure nicht isolieren, da die Lösung zwar fast unzersetzt abgedampft werden kann, aber wegen zu großer Hygroskopizität des Salzes auch im Exsiccator nicht erstarrt. Das feste Salz erhält man nur durch Überleiten von völlig trockenem Chlorwasserstoffgas über das feste rote Additionsprodukt als farblose Masse, deren Zusammensetzung durch die des Platinsalzes von A. W. Hofmann bereits ermittelt worden ist. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Kochen langsam unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff; durch Alkalien wird die rote Verbindung wieder ausgefällt.

Jodmethylat,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \begin{matrix} \text{CS} \\ \text{S} \end{matrix} \text{CH}_3\text{J}$ ; entsteht unter starker Wärmeentwicklung beim Zusammenbringen der Komponenten. Das Salz ist sofort rein; es ist noch dunkler rot als das ursprüngliche Produkt und schmilzt bei 96—97<sup>o</sup>.

Ber. J 37.74. Gef. J 37.63.

Die rote, wäßrige Lösung reagiert neutral und zeigt die Leitfähigkeit eines Salzes ( $\mu_{32} = 93.8$ ;  $\mu_{512} = 98.6$ ), zersetzt sich aber ziemlich rasch. Durch Natron wird das Salz sofort zersetzt. Die freie Base zerfällt also spontan; von diesen Spaltungsprodukten wurden nachgewiesen Mercaptan, Schwefel und Schwefelwasserstoff, außerdem Triäthylphosphinoxyd und Kohlensäure.

Im auffallenden Gegensatz zu der glatten Salzbildung mit konzentrierten, starken Säuren wird die Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$  von Essig-, Propion- und Buttersäure schon beim gelinden Erwärmen völlig zersetzt. Man erhält unter starker Gasentwicklung braunrote Lösungen, die, wenn konzentriert, beim Abkühlen große Mengen von Triäthylphosphinsulfid abscheiden. Das entsprechende Gas ist Kohlenoxy-

sulfid, dem nur durch partielle Spaltung des Additionsproduktes in seine Komponenten Schwefelkohlenstoff beigemischt ist. Entfernt man letzteren, so erhält man reines Kohlenoxysulfid. Am besten gelingt dies nach folgendem Verfahren, das kurz beschrieben sei als die sicherste und auch (wegen der neuen billigeren Gewinnung des Phosphins) nicht besonders kostspielige Darstellung von reinem Kohlenoxysulfid:

Man bringt etwa 10 g des Additionsproduktes mit 3—4 g reiner Propionsäure (die wegen des höheren Siedepunktes und der geringeren Hygroscopicität der Essigsäure vorzuziehen ist) in ein 25 ccm-Kölbchen (A) mit seitlichem Ansatzrohr, verbindet seinen Hals mit einem kleinen U-Rohr (B), das unten einen Glashahn trägt und schließt hieran ein zweites, mit Glaswolle und Triäthylphosphin gefülltes Rohr (C), das in ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Gasometer mündet, welches natürlich keine Metall-, sondern nur Glasteile besitzen darf. Man füllt nun den Apparat mit trockner Kohlensäure, schmilzt das Ansatzrohr von A zu, stellt B in Eiswasser und erwärmt A. Der namentlich anfangs ziemlich reichlich entwickelte Schwefelkohlenstoff kondensiert sich größtenteils in B und muß durch den Hahn abgelassen werden, da er sonst den größten Teil des nachfolgenden Kohlenoxysulfids lösen würde. Die letzten Mengen des Schwefelkohlenstoffs werden in C durch das Phosphin und die vom letzteren übergerissenen Dämpfe im Gasometer durch die Schwefelsäure zurückgehalten. Etwa 2—3 Minuten nach Beginn der Gasentwicklung ist das Kohlendioxyd im Apparat durch das Oxysulfid verdrängt; man fängt letzteres alsdann über der Schwefelsäure auf, da es von dieser nicht wie von Wasser angegriffen wird, und erhält so davon [also aus 10 g  $P(C_2H_5)_3CS_2$ ] etwa 400 ccm. Die Reinheit desselben wurde erwiesen durch die Explosions-Analysen mit viel überschüssigem Sauerstoff, die mit 2 Gasproben von verschiedener Herkunft ausgeführt wurden.

Bezieht man die Volumveränderung nach der Explosion auf das Volum des ursprünglichen (nicht mit Sauerstoff gemischten) Gases, so würde Kohlenmonosulfid nach der Gleichung



eine Kontraktion ergeben, die dem Volumen des ursprünglichen Gases gleich wäre; Kohlenoxysulfid dagegen nach der Gleichung



eine Kontraktion von der Hälfte des ursprünglichen Gasvolums:

	ursprüngliches Gasvolum	Kontraktion nach der Explosion
1. Versuch . . . .	39.92 ccm	20.62 ccm
2. » a) . . . .	49.50 »	24.00 »
2. » b) . . . .	53.00 »	26.70 »

Die Kontraktion beträgt also die Hälfte; das Gas ist Kohlenoxysulfid.

Die Bildung desselben aus  $(C_2H_5)_3PCS_2$  durch eine Fettsäure neben Triäthylphosphinsulfid  $(C_2H_5)_3PS$  ist wohl nur dadurch zu erklären, daß zuerst wirklich Kohlenmonosulfid entsteht; letzteres aber

ein so starkes Reduktionsmittel ist, daß es der Fettsäure Sauerstoff entzieht.

Deshalb wurde zunächst nach Propionaldehyd gesucht, aber vergeblich; denn der dunkelrote Rückstand gab nach dem Abfiltrieren des Triäthylphosphinsulfids nur hochsiedende, zwischen 120—180° destillierende, schwefelhaltige Öle, aber keine Aldehydreaktionen. Es ist deshalb nur anzunehmen, daß sekundär noch kompliziertere Reaktionen stattfinden, die nicht weiter verfolgt wurden.

### 210. A. Hantzsch und W. H. Glover: Zur Kenntnis der Benzilreaktion.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Daß aus Benzil und alkoholischem Kali unter gewissen Bedingungen eine violette Lösung entsteht, ist von C. Liebermann und Homeyer<sup>1)</sup> schon längst gefunden worden; E. Bamberger sah diese Reaktion als charakteristisch für Orthodiketone an<sup>2)</sup>, wogegen R. Scholl<sup>3)</sup> gezeigt hat, daß unter den von Bamberger eingehaltenen Bedingungen diese Färbung mit ganz reinem Benzil überhaupt nicht, sondern nur bei Anwesenheit von etwas Benzoin eintritt, wohl aber nach der Vorschrift von Liebermann und Homeyer<sup>1)</sup> auch mit reinem Benzil nicht versagt. Scholl glaubt deshalb das Auftreten der Farbe im letzteren Falle durch die Annahme erklären zu können, daß unter gewissen Bedingungen aus Benzil durch Kaliumäthylat zuerst etwas Benzoin, und aus dem Benzil-Benzoin-Gemisch eine »chinhydronartige« Verbindung, die violette Salze erzeugt, gebildet werde. Jedenfalls war aber über die Natur dieses violetten Kaliumsalzes aus Benzil noch nichts Näheres bekannt. Die nochmalige Untersuchung der Benzilreaktion hat folgendes ergeben:

Auch die Annahme von Scholl kann deshalb nicht zutreffend sein, weil zwar die Mischung (Benzil + Benzoin) mit Kali dieselbe Färbung gibt, wie Benzil, aber die Mischung (Dichlorbenzil + Dichlorbenzoin) unter gleichen Bedingungen ein Produkt von anderer Farbe erzeugt, als Dichlorbenzil allein. Deshalb wird auch das Produkt aus Benzil + Benzoin, trotzdem es dieselbe Farbe wie das aus Benzil allein gebildete Produkt besitzt, doch von diesem verschieden sein.

*p*-Dichlorbenzoin aus *p*-Chlorbenzaldehyd und Cyankalium in farblosen Nadeln vom Schmp. 88° erhalten (ber. Cl = 25.3 %; gef.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **12**, 1975 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 865 [1885].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **32**, 1809 [1899].