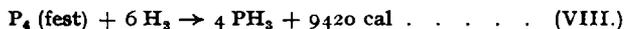


Dampfspannung berechnet, beträgt 12600 cal auf 1 Mol.; die Schmelzwärme ist  $160 \times 4 = 640$  cal auf 1 Mol. (Mittel aus mehreren Messungen<sup>11)</sup>).

Unter Berücksichtigung dieser Werte finden wir:



Die Bildungswärme von 1 Mol. Phosphin aus festem weißem Phosphor und Wasserstoff beträgt nach der Gleichung (VIII)  $q_p = \frac{9420}{4} = 2355$  cal. Dieser Wert kann mit den calorimetrisch gefundenen verglichen werden:

- 1) + 4900 cal (Ogier<sup>12)</sup>,
- 2) — 5800 cal (Lemoult<sup>12)</sup>.

Der von uns errechnete Wert liegt zwischen den calorimetrisch gefundenen Werten.

Leningrad, 29. Dezember 1929.

### 164. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Die Verdrängung der Elemente der 5. Gruppe aus ihren Phenyl-Derivaten durch Wasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss., Leningrad.]

(Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Werden Lösungen von metallorganischen Verbindungen mit Wasserstoff unter hohem Druck erhitzt, so wird das Metall unter Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs verdrängt. So ist Blei aus seinen Tetraphenyl-, Tetramethyl- und Tetraäthyl-Derivaten ausgeschieden worden<sup>1)</sup>.

Durch Vergleich der relativen Mengen des unter gleichen Bedingungen verdrängten Metalls kann man mittels dieser Reaktion feststellen, mit welchen Radikalen der fetten und aromatischen Reihe irgendein Metall bzw. mit welchen Metallen irgendein Radikal eine beständigere Bindung eingeht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, mittels der Verdrängungs-Reaktion die Bindung der Elemente mit der Phenylgruppe vergleichend zu untersuchen.

Hierzu wurden äquimolekulare Lösungen von Triphenyl-phosphin und -arsin, sowie von Triphenylantimon und -wismut in Xylol unter einem konstanten, 60 Atm. betragenden Wasserstoff-Druck je 24 Stdn. erhitzt und die Mengen des bei verschiedenen Temperaturen sich ausscheidenden Elementes bestimmt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Es kann auch ein pyrogenetischer Zerfall unter Metall-Ausscheidung stattfinden:



was in höherem oder geringerem Maße bei jedem Element der Fall ist, ganz besonders aber für Triphenyl-arsin zutrifft<sup>2)</sup>, wo die Menge des ausgeschiedenen

<sup>11)</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen [1923] II, 1424, 1468, 1583.

<sup>12)</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen [1923] II, 1491.

<sup>1)</sup> B. 63, 335 [1930].

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 40, 119 [1908].

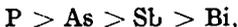
Arsens die gleiche bleibt, wenn der Versuch unter Wasserstoff- oder unter Stickstoff-Druck ausgeführt wird.

Die Ausscheidung des Phosphors beginnt erst bei der hohen Temperatur von  $350^{\circ}$ , bei der das Triphenyl-phosphin sich zu zersetzen anfängt. Letztere Reaktion wurde nicht näher untersucht. Die unter den gleichen Bedingungen in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführten Versuche führten zu keiner Phosphor-Ausscheidung. Die Verdrängung von Antimon findet schon bei niedrigerer Temperatur statt; ein pyrogenetischer Zerfall wird auch in diesem Falle beobachtet, doch ist er schon bedeutend schwächer. Wismut scheidet sich bereits bei einer relativ niedrigen Temperatur aus, bei der der pyrogenetische Zerfall nur gering ist.

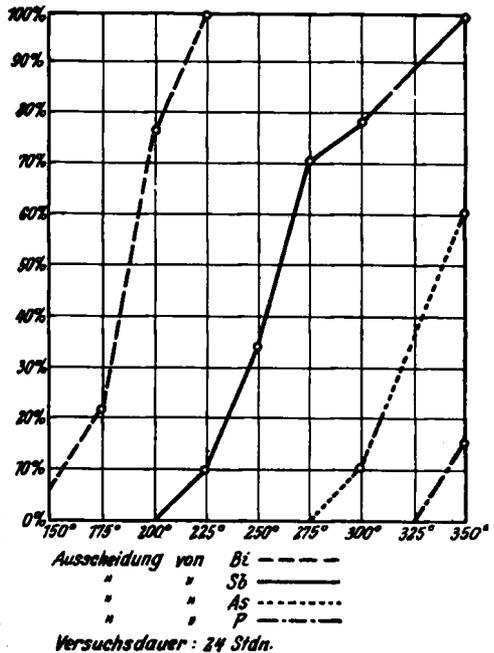
Der Einfluß der Versuchsdauer und des Druckes wurde am Triphenylantimon, als dem geeignetsten Material untersucht. Die Rolle dieser beiden Faktoren erwies sich als die gleiche wie bei dem bereits früher untersuchten Tetraphenylblei, d. h. eine Druckzunahme äußert sich in der Menge des verdrängten Metalls nur so lange der Druck gering ist. Wenn eine gewisse Grenze erreicht ist, übt der Druck keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus. Die Versuchsdauer ist von energischerer Wirkung und die Menge des verdrängten Antimons fast direkt proportional der Zeit.

Die Untersuchungs-Ergebnisse sind in den beigefügten Kurven, welche die Abhängigkeit der Element-Verdrängung von der Temperatur zum Ausdruck bringen, zusammengefaßt.

Es ist hier sehr scharf die verschiedene Beständigkeit der Bindung zwischen den Phenylgruppen und den untersuchten Elementen zu ersehen, die folgendermaßen sich aneinander reihen:



d. h. die Affinität zum Phenyl fällt scharf mit der Zunahme der metallischen Eigenschaften der Elemente. Bezüglich des Antimons und des Wismuts stimmen die Versuchs-Ergebnisse mit den Angaben von Michaelis<sup>3)</sup> über die Beständigkeit der Bindung dieser Elemente mit der Phenylgruppe, die er aus seinen Beobachtungen über die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Triphenylantimon und -wismut folgte, überein.



Verdrängung der Metalle aus  $(C_6H_5)_3Me$ .

<sup>3)</sup> B. 20, 54 [1887].

### Beschreibung der Versuche.

Verdrängung des Wismuts aus Triphenylwismut.

Ein großes, die Lösung von 0.01 Mol.  $(C_6H_5)_3Bi$  (4.40 g) in 40 ccm Xylol enthaltendes, mit einem Glasdeckel verschlossenes Reagensglas wurde in einen Ipatiewschen Hochdruck-Apparat eingebracht; in diesem befanden sich weitere 10 ccm Xylol, die große Verluste an Lösungsmittel beim Versuch verhindern sollten. Der Apparat wurde mit Wasserstoff bis 60 Atm. vollgepumpt. Dann wurde 24 Stdn. erhitzt. Das im Versuch ausgeschiedene Metall wurde abfiltriert, gewaschen und gewogen. Unter dem Mikroskop konnten gut ausgebildete Krystalle des verdrängten Wismuts beobachtet werden.

Zur Kontrolle wurde eine Bestimmung des in der Lösung verbliebenen Metalls ausgeführt, und zwar folgendermaßen: Das vom Wismut getrennte Filtrat wurde zusammen mit dem zum Ausspülen des Reagensglases und zum Waschen des Niederschlages verbrauchten Xylol zum zweitenmal in den Hochdruck-Apparat eingetragen; die neue Verdrängung fand bei 60 Atm. und 250° statt; bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion bis zu Ende, das Wismut schmilzt dabei zusammen und bildet am Boden des Reagensglases eine Perle. Dieses Verfahren gibt gute Resultate. Die Versuchs-Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Temperatur	ausgeschiedenes Bi		in Lösung verbliebenes Bi	Gesamt-Bi
	g	%		
150°	0.144	6.9	1.95	2.094
175°	0.460	22.0	1.627	2.087
200°	1.593	76.2	0.495	2.088
225°	2.078	99.4	0.0	2.078

Der pyrogenetische Zerfall wurde unter denselben Bedingungen, d. h. im Laufe von 24 Stdn. unter 60 Atm. Stickstoff-Druck, untersucht: bei 200° waren nach Beendigung des Versuches nur geringe Mengen eines weißen, amorphen Niederschlages ausgeschieden. Die abfiltrierte Xylol-Lösung wurde 24 Stdn. unter Wasserstoff-Druck auf 225° erhitzt, wobei sich ungefähr 90% der eingewogenen Menge als metallisches Wismut abschieden.

### Ausscheidung von Antimon aus Triphenylantimon.

Die Ausführung der Versuche war die gleiche wie bei der Wismut-Verbindung, d. h. es wurde auch hier 0.01 Mol. (3.51 g) in 40 ccm Xylol gelöst. Das Antimon schied sich in Form von ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen ab. Es wurde der Einfluß der Dauer des Erhitzens bei einem Druck von 60 Atm. und einer Temperatur von 275° untersucht.

Das in Lösung gebliebene Antimon wurde, wie auch das Wismut, dadurch bestimmt, daß es durch Wasserstoff bei 350°, wo die Reaktion quantitativ ist, verdrängt wurde.

Stdn.	ausgeschiedenes Sb		in Lösung verbliebenes Sb	Gesamt-Sb
	g	%		
12	0.522	43.6	0.703	1.225
24	0.849	70.8	0.359	1.208
36	0.995	82.9	0.218	1.213
48	1.210	100.0	0.0	1.210

Der Einfluß des Druckes wurde bei 275° und einer Erhitzungsdauer von 24 Stdn. und die Abhängigkeit der Menge des ausgeschiedenen Antimons von der Temperatur unter 60 Atm. Wasserstoff-Druck bei einer Versuchsdauer von ebenfalls 24 Stdn. untersucht.

Atm.	ausgeschiedenes Sb		Temperatur	ausgeschiedenes Sb	
	g	%		g	%
20	0.544	45.3	225°	0.120	10.0
40	0.789	65.8	250°	0.417	34.8
60	0.849	70.8	275°	0.897	70.8
			300°	0.940	78.3
			350°	1.209	99.3

Zur Klärung des Chemismus der Reaktion wurden Versuche angestellt, bei denen das Antimon aus einer Lösung in Ligroin, das keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthielt, verdrängt wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde das Ligroin vom ausgeschiedenen Antimon abfiltriert und mit Nitriergemisch geschüttelt; das hierbei entstandene Nitro-benzol wurde abdestilliert.

Eine Einwage von 4.793 g Triphenylantimon wurde in 50 ccm Ligroin 24 Stdn. unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 250° auf 350° erhitzt. Es schieden sich 1.60 g (statt der berechneten 1.64 g) Antimon

Temp.	ausgeschiedenes Sb	
	g	%
250°	Spuren	Spuren
275°	0.512 g weißer krystall. Niederschlag, enthaltend 0.418 g Sb.	35 %

aus, und es wurde eine bei 208–210° siedende Nitro-benzol-Fraktion erhalten. Zur Klärung des Reaktionsverlaufs bei dem pyrogenetischen Zerfall wurden Versuche unter 60 Atm. Stickstoff-Druck und 24-stdg. Erhitzungs-Dauer angestellt. Bei der Reaktion schied sich metallisches

Antimon neben einer gewissen Menge in organischen Lösungsmitteln unlöslicher, durchsichtiger, weißer Krystalle (vielleicht Oxyde, deren Entstehung durch Beimengungen geringer Sauerstoff-Mengen im Stickstoff verursacht war) ab.

#### Ausscheidung von Arsen aus Triphenyl-arsin.

Auch hier war die Ausführung die gleiche wie früher, d. h. es wurden wiederum 0.01 Mol. in 40 ccm Xylol gelöst. Da das sich ausscheidende Arsen zum Teil an den Rohrwänden unter Spiegelbildung fest haften blieb, so wurde es folgendermaßen bestimmt: der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und gewogen, der Arsenspiegel in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst und das Arsen durch Titration mit Jod nach Robertson<sup>4)</sup> bestimmt. Die Versuche hatten eine Dauer von 24 Stdn., der Druck betrug 60 Atm.

Temp.	Druck		Ausgeschiedenes Arsen in %
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
300°	60	—	10.4
300°	—	60	6.4
350°	60	—	60.7
350°	—	60	66.1

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 182 [1921].

## Ausscheidung von Phosphor aus Triphenyl-phosphin.

Die Abscheidung des Phosphors beginnt erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur ( $350^{\circ}$ ) und nur unter Wasserstoff-Druck. Der ausgeschiedene Phosphor bildete rotgefärbte, erstarrte Tropfen von weißem Phosphor, dem viel roter Phosphor beigemischt war. Die Reaktionsgase enthielten in geringer Menge Phosphorwasserstoff. Bei höherer Temperatur findet ein tiefgreifender Zerfall der Substanz statt, so daß wir uns auf die Bestimmungen bei  $350^{\circ}$  beschränken mußten. Die Versuchs-Bedingungen waren die gleichen wie in den früheren Fällen, es wurde wieder 0.01 Mol. verwendet. Bei der Anwendung eines Wasserstoff-Druckes von 60 Atm. wurde in den Gasen nach Beendigung des Versuches  $\text{PH}_3$  nachgewiesen, zu dessen quantitativer Bestimmung die Gase durch eine Silbernitrat-Lösung geleitet wurden, worauf die dabei entstandene Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt wurde.

Am Boden des Glasrohres hatte sich der Phosphor in Form von roten, erstarrten Tropfen abgeschieden. Seine Menge wurde durch Oxydation mittels Salpetersäure und Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat bestimmt.

I. Versuch: Nach der Oxydation des ausgeschiedenen Phosphors wurden 3.2385 g Ammonium-phosphormolybdat erhalten, d. h. es waren 17.3% Phosphor ausgeschieden; die Gase lieferten 0.0961 g Ammonium-phosphormolybdat d. h. sie enthielten 0.005% Phosphor.

II. Versuch: Nach der Oxydation des ausgeschiedenen Phosphors wurden 2.9100 g Ammonium-phosphormolybdat erhalten, d. h. es waren 15.5% Phosphor ausgeschieden.

Bei Versuchen, die unter analogen Bedingungen, aber unter Stickstoff-Druck durchgeführt worden waren, ließ sich Phosphor-Bildung nicht beobachten.

Leningrad, den 20. Dezember 1929.

### 165. Edward de Barry Barnett und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transanellar-tautomerie“<sup>(1)</sup> (X. Mitteil.).

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 15. März 1930.)

Die vor kurzem<sup>1a)</sup> ausgesprochene Annahme, daß bei Anthracen-Derivaten eine koordinierte Bindung zwischen einem  $\alpha$ -Chloratom und einem *meso*-Wasserstoffatom in *peri*-Stellung dazu bestehen kann, ermöglicht es, Verschiedenheiten im Verhalten von Isomeren vorauszusagen, die von der Gegenwart oder Abwesenheit einer solchen Bindung abhängen. In der vorliegenden Abhandlung wird die erste Reihe von Versuchen beschrieben, die wir unternahmen, um festzustellen, inwieweit derartige Voraussagen zuverlässig sind.

<sup>1)</sup> Bezüglich Änderung der bisher in den „Berichten“ gebräuchlichen Schreibweise „transannular“ in „transanellar“ vergl. Anm. <sup>1a)</sup> zu S. 1037 dieses Heftes.

<sup>1a)</sup> Barnett u. Wiltshire, B. 62, 3063 [1929].