

354. C. Harnist: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids.

(Eingegangen am 4. August 1930.)

Zu den unter diesem Titel veröffentlichten Arbeiten von Bergmann und Bondi¹⁾ 2) ist zu berichten, daß die Addition von Phosphorpentachlorid an asymm. Diphenyl-äthylen, Styrol und Inden im Jahre 1910 im chemischen Institut der Straßburger Universität unter Leitung von Thiele aufgefunden wurde³⁾ bei Versuchen, Jod-äthylene und daraus aliphatische Jodid-chloride mit Hilfe der von Baudrimont⁴⁾ im Jahre 1887 aufgefundenen Verbindung PCl_5J darzustellen. Letztere reagierte hierbei, ohne Beteiligung des Jodatoms, wie Phosphorpentachlorid allein unter Bildung der von Bergmann und Bondi beschriebenen Verbindungen, die, aus Acetyltetrachlorid-Lösungen erhalten, mit einem Molekül Phosphorpentachlorid krystallisierten, wie die von Michaelis⁵⁾ beschriebenen Alkyltetrachlorphosphine. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung und die Bildung von Äthenyl-phosphinsäuren bei Wasser-Zusatz wurde ebenfalls festgestellt. Hierbei konnte bei der Styrol-Verbindung als Zwischenprodukt die Phosphoroxychlorid-Verbindung isoliert werden. Außer den genannten Phenyl-Verbindungen addieren rein aliphatische Körper Phosphorpentachlorid, wie Isobutylen und Trimethyl-äthylen, deren Phosphinsäuren jedoch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Die Zweibasizität wurde durch Titration und durch Darstellung der zweibasischen Silber-salze und Ester bewiesen, der ungesättigte Charakter der Phosphinsäuren durch Oxydation mit Permanganat und durch Reduktion mit Natrium-amalgam, wodurch die bekannten gesättigten Phosphinsäuren entstanden.

Bis jetzt gelang die Addition nur an asymmetrisch substituierte ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, wie ja auch die von Bergmann und Bondi versuchte Addition an 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclapentadienon erfolglos blieb. Phenyl-acetylen gab eine von der Styryl-phosphinsäure verschiedene ungesättigte Säure, die nicht näher erforscht wurde.

Zu der von den Autoren aufgestellten Raumformel des Phosphorpentachlorids ist zu bemerken, daß das „bevorzugte“, an der Spitze der vierseitigen Pyramide sitzende Chloratom stärker vom Phosphor angezogen würde als die übrigen vier in einer Ebene liegenden und daher ungünstig verteilten Chloratome, so daß eines der letzteren benachteiligten Chloratome eher Grund hätte, aus der Verbindung auszutreten. Diese pyramidale Konfiguration ist zur Addition nicht erforderlich, da ja auch Mercurichlorid sich nach Hofmann und Sand⁶⁾ unter „Mercurierung“ an Alkylen anlagert. Das gleiche findet bei Aluminiumchlorid allein statt, ohne den von den Autoren angenommenen koordinativ vierzähligen Komplex mit Phosgen, wie Gustavson⁷⁾ fand als Bestätigung der Ansicht von Kekulé, daß Halogenaluminium die Rolle eines Vermittlers bei eigentümlichen, von ihm beobachteten Reaktionen spielt.

Ohne sich mit räumlichen Gebilden zu beschäftigen, die nach der Ansicht von Bergmann und Bondi bei Verbindungen wie PCl_5J von pyramidalen in „ein räumlich begünstigteres System übergehen“ müßten, vertrat Thiele die von uns geteilte Ansicht, daß das Chloratom beweglich geworden ist im Sinne der später von Langmuir aufgestellten Theorie.

1) Chem.-Ztg. 1930, 471.

2) B. 63, 1158—1173 [1930].

3) K. Harnist, Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylen-Körper, Dissertation, Straßburg 1910; F. Bulle, Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Inden, Dissertation, Straßburg 1911/12.

4) Compt. rend. Acad. Sciences 53, 637.

5) B. 13, 2175 [1880].

6) B. 33, 1340, 2692 [1900].

7) B. 13, 157 [1880].