

3. Henry Albers und Wilhelm Schuler: Über die Darstellung von Mononatriumphosphid und Mononatriumarsid mit Hilfe alkalischer organischer Verbindungen.

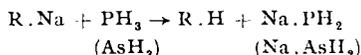
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1942.)

In Analogie zu der Möglichkeit, Natriumamid darzustellen durch Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit Ammoniak nach W. Schlenk und R. Ochs¹⁾,



war anzunehmen, daß auch eine Umsetzung mit dem Phosphin PH_3 bzw. mit dem Arsin AsH_3 zu dem entsprechenden Natriumphosphid $NaPH_2$ bzw. dem Natriumarsid $NaAsH_2$ führen sollte. Beide Verbindungen sind durch Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium mit PH_3 bzw. AsH_3 bereits früher von A. Johannis²⁾ dargestellt worden, doch ist es bei dieser Darstellung schwierig — wenn nicht gar unmöglich —, stickstofffreie Präparate zu gewinnen, denn auch bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich das in Ammoniak gelöste Natrium mit diesem zu Natriumamid um. Bei der Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit Phosphin bzw. mit Arsin müssen hingegen die reinen Verbindungen entstehen, wenn man dafür Sorge trägt, daß die im Sinne der Gleichung



gebildete Monoalkaliverbindung nicht erneut mit dem Phosphin oder dem Arsin zu einer Di- und schließlich zu einer Trialkaliverbindung Na_2PH und Na_3P bzw. ihren Arsenanalogen reagieren kann.

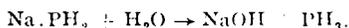
Versuche zeigten, daß solche Nebenreaktionen tatsächlich auftreten, wenn man z. B. Arsin in eine ätherische Lösung von Triphenylmethyl-natrium einleitet. Dabei entsteht ein schmutziggraues Produkt, bei sehr langsamem Einleiten des Arsins ist die Farbe sogar schwarz. Offenbar sind hier Gemische von $NaAsH_2$, Na_2AsH und dem schwarzem Na_3As ³⁾ entstanden. Wird jedoch umgekehrt ein intensiver Strom von Arsin durch absoluten Äther geleitet, so daß dieses einer allmählich zugegebenen Lösung von Triphenylmethyl-natrium in ständigem Überschuß begegnet, so verschwindet die rote Lösungsfarbe der metallorganischen Verbindung augenblicklich, und ein reinweißer, flockiger Stoff, das Mononatriumarsid $NaAsH_2$, fällt aus. In analoger Weise wird auch das Mononatriumphosphid in quantitativer Ausbeute als reinweiße Verbindung von flockigem Aussehen gewonnen, während eine Umkehr in der Reihenfolge zu einem gelblichen Niederschlag führt, der nach dem intensiven Auswaschen mit Äther einen Mindergehalt an Phosphor aufweist (ber. für $NaPH_2$ 55.3%; gef. 47.4%), der zu einem Teil also aus Na_2PH oder Na_3P besteht.

¹⁾ B. **49**, 614 [1916].

²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **7**, 105 [1906]; Compt. rend. Acad. Sciences **119**, 558 [1894].

³⁾ Lebeau, Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 502 [1900].

Das so gebildete Mononatriumphosphid ist unter Luftausschluß haltbar, an der Luft ist es erwartungsgemäß⁴⁾ selbstentzündlich. Es wird durch Wasser unter Freilegung von PH_3 zersetzt:



Das reine Mononatriumarsid NaAsH_2 zersetzt sich schon beim Aufbewahren unter Luftausschluß, es färbt sich im zugeschmolzenen Röhrchen von Tag zu Tag dunkler. Erwärmung auf 50—60° und Lichtzutritt befördern die Zersetzung; nach Ausschaltung des Lichteinflusses geht die Zersetzung weiter. Dabei entsteht ein erheblicher Gasdruck⁵⁾, die zurückgebliebene dunkle Substanz dürfte Na_3As enthalten. Die Zerfallstendenz des Mononatriumarsids ist bei der bekannten Labilität des Arsins nicht verwunderlich. Mit Luft entzündet es sich sofort.

Bei der Zersetzung mit Wasser entwickelt das Natriumarsid nur einen Bruchteil der theoretischen Menge an AsH_3 ; zusätzlich scheidet sich ein schwarzer arsenhaltiger Niederschlag ab. Die Zersetzung des labilen Arsins in statu nascendi und in alkalischem Medium entspricht dabei der Erwartung.

Natriumarsid und Natriumphosphid sind für weitere organisch-chemische Umsetzungen wohl brauchbar; Rücksicht zu nehmen ist dabei lediglich auf die beschriebene Zersetzlichkeit des Natriumarsids in der Wärme. So lassen sich mit ihrer Hilfe in einfacher und eindeutiger Reaktion Monoalkylphosphine und Monoalkylarsine gewinnen:



In lebhafter Umsetzung entsteht z. B. aus Natriumphosphid und Äthylbromid Äthylphosphin⁶⁾. Wenn dieses selber auch nach der Methode A. W. v. Hofmanns⁷⁾ aus Phosphoniumjodid, Alkyljodid und Zinkoxyd neben dem sekundären Phosphin relativ einfach zugänglich ist, so gewinnt die in der allgemeinen Gleichung angegebene Reaktion doch dort Interesse, wo es sich um die schonende Einführung des PH_2 - bzw. des AsH_2 -Restes in kompliziertere Systeme⁸⁾ handelt, zumal sie gestattet, die Entstehung der sekundären Phosphine und Arsine vollständig zu vermeiden. Für ihre präparative Ausgestaltung empfiehlt es sich dann, einfacher herstellbare alkaliorganische Verbindungen⁹⁾ zu verwenden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Mononatriumphosphids und des Mononatriumarsids.

Das Triphenylmethyl-natrium wurde nach W. Schlenk¹⁰⁾ durch Einwirkung von Triphenylchlormethan in äther. Lösung auf Natriumamalgam

⁴⁾ Vergl. Jönnhans, Fußn. 2.

⁵⁾ Wahrscheinlich findet eine Disproportionierung nach folgender Gleichung statt:
 $3\text{NaAsH}_2 \rightarrow \text{Na}_3\text{As} + 2\text{AsH}_3$. Das Arsin zerfällt dann weiter in Arsen und Wasserstoff.

⁶⁾ In analoger Reaktion liefert Natriumarsid + Äthylbromid das Monoäthylarsin.

⁷⁾ A. W. v. Hofmann u. J. Mahla, B. **25**, 2436 [1892].

⁸⁾ Auch solche aromatischer Natur.

⁹⁾ Wechsel des organischen Radikals oder des Alkalimetalls.

¹⁰⁾ W. Schlenk u. E. Marcus, B. **47**, 1665 [1914].

gewonnen. Unter einem Strom von Reinstickstoff wird seine tiefrote klare Lösung vorsichtig in den Tropftrichter 1 der abgebildeten Apparatur gegossen. Die Lösung steht im Tropftrichter unter einem gelinden Druck von über P_2O_5 getrocknetem Reinstickstoff. In dem Reaktionsgefäß 2 befindet sich absolut trockner Äther¹¹⁾.

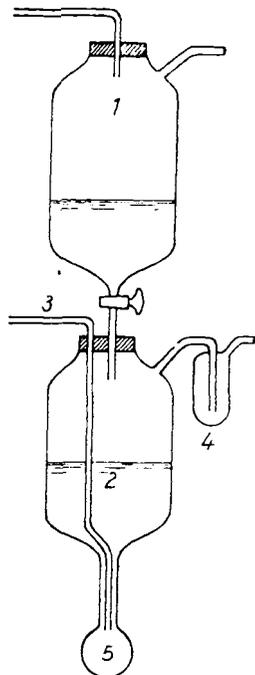
Der Phosphorwasserstoff wird aus einem Gasometer entnommen. Er wird aus Calciumphosphid und Wasser entwickelt und über Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Durch das Gaseinleitungsrohr 3 wird der Phosphorwasserstoff in ziemlich raschem Strom eingeleitet, er passiert schließlich den Blasenähler 4. Nun läßt man aus dem Tropftrichter die Lösung des Triphenylmethyl-natriums zutropfen. Dabei verschwindet die rote Farbe sofort, und es fällt Natriumphosphid als weißer, flockiger Niederschlag aus. Man läßt diesen absitzen und gießt die überstehende klare Lösung ab. Zur Entfernung des gebildeten Triphenylmethans gibt man Äther zu, läßt erneut absitzen und dekantiert. Der Waschprozeß wird mindestens 4-mal wiederholt, dabei muß unter sorgfältigem Ausschluß von Luft unter einem Stickstoffstrom gearbeitet werden. Nun wird der Äther abgetrieben und zuletzt unter Anwendung von Unterdruck entfernt. Das trockne Natriumphosphid wird in die angeschmolzene Kirsche 5 gebracht und diese unter Stickstoff abgeschmolzen. So aufbewahrt, ist das Natriumphosphid haltbar. Zur Analyse wurde die Umsetzung mit Wasser verwendet:

Volumetrische Messung des gebildeten Phosphorwasserstoffs und Titration der entstandenen Natronlauge:

Einwaage: 173.1 mg Sbst.; entwickelter Phosphorwasserstoff: Ber. 74.15 ccm. Gef. 73.0 ccm (20°, 762 mm).

Verbrauchte n_{10} -HCl: Ber. 30.9 ccm. Gef. 30.8 ccm.



Abbild. Versuchsanordnung zur Darstellung von Mononatriumphosphid u. Mononatriumarsid.

Die Reaktion verläuft (mit Bezug auf das Triphenylmethyl-natrium) quantitativ, die Ausbeuten werden nur durch das Dekantieren, bei dem Substanz aufgeschlämmt bleibt, etwas verringert.

In analoger Weise gewinnt man durch Verwendung von Arsenwasserstoff, der durch Einwirkung von verd. Salzsäure auf Arsenszink-Legierung gewonnen wird, Mononatriumarsid. Dabei ist zur Vermeidung von Nebenreaktionen auf eine langsame Zuführung der Triphenylmethyl-natrium-Lösung besonders zu achten.

Das unter Stickstoff eingeschmolzene Natriumarsid ist im Dunkeln aufzubewahren; am besten wird es sofort für weitere Umsetzungen verwendet.

¹¹⁾ Über P_2O_5 getrocknet, über Natrium auf Natriumpulver destilliert.

Seine Haltbarkeit ist sehr begrenzt, schon nach 2 Tagen zeigt es Zersetzungserscheinungen.

Titration der entstandenen Natronlauge nach der Zersetzung mit Wasser. 213.1 mg Subst. verbr. 20.6 ccm n_{10} -HCl. Ber. für NaAsH_2 : 21.3 ccm.

Bei Versuchen zur gravimetrischen Arsenbestimmung durch Aufschluß mit Salpetersäure traten regelmäßig durch die Heftigkeit der Umsetzung Explosionen auf.

Darstellung von Monoäthylphosphin mit Hilfe des Natriumphosphids.

Für beabsichtigte weitere Umsetzungen des Natriumphosphids¹²⁾ wird zweckmäßig die Kirsche 5 der Apparatur durch eine angeschmolzene Jenenser Glasfritte mit darunter befindlichem Hahn ersetzt. Das auf der Fritte aufgefangene, gewaschene und getrocknete Natriumphosphid wird unter Stickstoffatmosphäre über den Tropftrichter 1 mit der äquivalenten Menge an Äthylbromid versetzt, nachdem der Blasenähler 4 durch eine mit Hahn verschließbare und ebenfalls von Stickstoff durchspülte Vorlage ersetzt wurde. Unter Wärmeentwicklung findet eine lebhafte Umsetzung statt. In die mit Eis-Salzsäure gekühlte Vorlage destilliert das gebildete Monoäthylphosphin als leicht bewegliche Flüssigkeit über. Diese zeigt den bekannten, durchdringenden Geruch und den erwarteten Sdp. 25°.

Das Brommagnesyolphosphin, Br.Mg.PH_2 .

Anhangweise sei noch auf die Darstellung des sich dem Natriumphosphid bei Umsetzungen analog verhaltenden Brommagnesyolphosphins Br.Mg.PH_2 eingegangen. So wie Äthylmagnesiumbromid mit Ammoniak unter Bildung von Br.Mg.NH_2 und Äthan reagiert¹³⁾, reagiert auch Phosphorwasserstoff mit Grignard-Reagens. Es gelingt jedoch nicht, das Brommagnesyolphosphin zu isolieren. Seine stattgehabte Bildung geht aus der Umsetzung des festen Reaktionsproduktes mit Wasser hervor, bei der Phosphorwasserstoff entsteht.

In eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid wird das über Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknete Phosphin eingeleitet. Unter Selbsterwärmung bildet sich ein weißlichgrauer Niederschlag, der das Brommagnesyolphosphin neben anderen Stoffen enthält. Durch Abtreiben des Äthers gewinnt man eine graue Substanz, die mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt. Beim Stehenlassen an der Luft tritt unter vorhergehender Selbsterwärmung Entzündung ein.

Ein Ersatz des Äthers durch Anisol als Lösungsmittel sowie die Reaktion von kondensiertem Phosphin mit Äthylmagnesiumbromid ohne Lösungsmittel und im Bombenrohr lieferte keine besonderen Ergebnisse mit Bezug auf die Gewinnung einer reinen Substanz.

Für präparative Zwecke ist das Arbeiten mit dem oben beschriebenen Natriumphosphid ungleich günstiger.

Für die Bereitstellung von Mitteln für die Untersuchung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

¹²⁾ Und ebenso des Natriumarsids; dessen Umsetzung führt in der beschriebenen Anordnung zum Äthylarsin.

¹³⁾ Houben, B. **33**, 3017 [1905]; Oddo, Gazz. chim. Ital. **53**, 64 [1923].