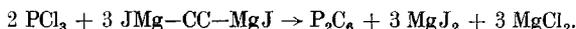


An sämtlichen Verbindungen sollte in erster Linie die Reaktivität der Phosphor-Acetylenbindung untersucht werden.

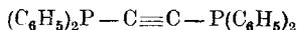
Die erste in der Literatur beschriebene Umsetzung von Phosphorchloriden mit Acetylen-dimagnesium-dihalogenid ist von DEMAHLER²⁾ gegeben. Er ließ Phosphortrichlorid auf Acetylendimagnesium-dijodid bei Zimmertemperatur einwirken und will in glatter Reaktion das Phosphorcarbid unter gleichzeitiger Bildung von Magnesiumjodid und -chlorid erhalten haben.



Um nähere Kenntnisse über die Eigenschaften dieser bisher noch nicht bekannten Verbindung zu erhalten, wurde diese etwas lückenhafte Arbeit im hiesigen Institut von H. BRAND³⁾ überprüft. Das Phosphorcarbid konnte von H. BRAND nicht dargestellt werden, obwohl seine Versuche zunächst unter den angegebenen Bedingungen und danach unter den verschiedensten Veränderungen, die der gestellte Rahmen zuließ, durchgeführt wurden. Das Ergebnis war immer ein uneinheitliches, amorphes Gemisch von Substanzen, in denen neben Kohlenstoff und Phosphor auch Jod, Sauerstoff und Wasserstoff nachgewiesen werden konnte. Gemeinsam mit C. BEERMANN⁴⁾ haben wir dieses Ergebnis, das für alle weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet von Bedeutung war, gedeutet und folgendermaßen formuliert:

Es sind jeweils mehrere P-Atome durch —CC-Brücken miteinander verknüpft. Die nicht durch Brückenbindung abgesättigten Valenzen des Phosphors tragen —C≡CH, J- und OH-Gruppen, eventuell auch H-Atome und —CH₂COOH-Gruppen. Zumindest ein Teil der P-Atome hat durch Sauerstoffeinwirkung die Oxydationszahl 5 erhalten und trägt ein semipolar gebundenes O-Atom.

Diese Deutung wurde gegeben auf Grund theoretischer Betrachtungen über den Bindungscharakter der Phosphor-Acetylenbindung und wurde erhärtet durch Verallgemeinerung der Ergebnisse, die an Organo-Acetylen-Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe des Perioden-Systems erzielt werden konnten. Die Untersuchung des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylens



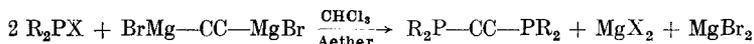
sollte weiteres experimentelles Material zur Prüfung dieser Anschauung liefern.

²⁾ E. DE MAHLER, Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 1071 (1921).

³⁾ H. BRAND, Anorg.-Chem. Inst. TH. Braunschweig, Diplom-Arbeit 1950.

⁴⁾ C. BEERMANN, Anorg.-Chem. Inst. TH. Braunschweig, Dissertation 1953.

Für die Synthese dieser Verbindung kommen von den früher aufgezeigten Wegen nur die Reaktionen mit Acetylen-dimagnesium-dibromid



in Frage.

Die Reaktionen mit Mono-natrium-acetylid in flüssigem Ammoniak scheiden aus, da die Dialkyl-phosphor-halogenide durch die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks ammonolysieren.

Zur Darstellung des Diphenyl-phosphor-chlorids $(C_6H_5)_2P Cl$ standen zwei Wege zur Verfügung, die folgendermaßen skizziert werden können:

- a) $P Cl_3 \rightarrow C_6H_5 P Cl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 P Cl$;
- b) $(C_6H_5)_3 P \rightarrow (C_6H_5)_3 P Cl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 P Cl + C_6H_5Cl$.

Der stufenweise Ersatz von Chloratomen durch Phenylreste, wie er unter a) aufgezeichnet ist, ist in der Literatur bereits gut beschrieben. Zur ersten Stufe, die zum Phenyl-phosphor-dichlorid führt, gelangt man über eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion. Das Dichlorid läßt sich bequem aus Phosphor-trichlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellen. Nach MICHAELIS⁵⁾ bilden sich bei dieser Reaktion neben den primären auch die sekundären Chlorphosphine, jedoch immer nur in sehr geringen Mengen. Keines derselben konnte aber nach dieser Methode in reinem Zustand gewonnen werden⁶⁾.

Die zweite Stufe, die vom Phenyl-phosphor-dichlorid zum Diphenyl-phosphor-chlorid führt, ist nach MICHAELIS⁵⁾ mit relativ guten Ausbeuten nur mit Diphenyl-quecksilber möglich. Wir versuchten zunächst, diese äußerst giftige Verbindung zu umgehen und ließen an ihrer Stelle Lithiumphenyl, das nach ZIEGLER und COLONIUS⁷⁾ frisch hergestellt wurde, auf Phenyl-phosphordichlorid einwirken. Lithiumphenyl wurde angewendet, da das Aufarbeiten des Reaktionsproduktes ohne Wasserzersetzung und damit ohne Hydrolyse eventuell gebildeten Diphenyl-phosphor-chlorids möglich ist. Dabei wurde das LiC_6H_5 in ätherischer Lösung sehr langsam und unter guter Kühlung in einem großen Überschuß von Phenyl-phosphor-dichlorid eingetropfelt, um eine weitere Phenylierung zum Triphenyl-phosphin zu vermeiden. Es wurde stets unter Stickstoffatmosphäre und sehr schnell gearbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingedampft, mit Benzol extrahiert und der filtrierte Benzolextrakt fraktioniert destilliert. Es konnte neben dem Ausgangsprodukt nur Triphenyl-phosphin (Fp.: 75,5° C) erhalten werden. Die Umsetzung von Phosphor-trichlorid mit der entsprechenden ätherischen GRIGNARD-Lösung



mußte ebenfalls als unbrauchbar zurückgestellt werden, da beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes das sekundäre Chlorphosphin zu der sekundären Phosphinsäure hydrolysiert. Der unter b) aufgezeichnete Weg der Darstellung des Ausgangsproduktes, nämlich die Chlorierung von Triphenylphosphin zu Triphenyl-phosphor-dichlorid und

⁵⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **315**, 54 (1900).

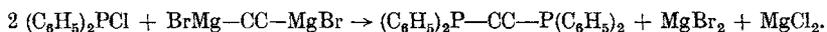
⁶⁾ Die inzwischen bekannt gewordenen Arbeiten von G. M. KOSOLAPOFF u. W. F. HUBER (J. Amer. chem. Soc. **69**, 2020 (1947)) sowie von W. T. DYE jr. (J. Amer. chem. Soc. **70**, 2595 (1948)) lagen zur Zeit der von uns durchgeführten Arbeiten nicht vor.

⁷⁾ K. ZIEGLER u. H. COLONIUS, Liebigs Ann. Chem. **479**, 135 (1930).

anschließende thermische Zersetzung zu Diphenyl-phosphor-chlorid ist von MICHAELIS⁹⁾ als Möglichkeit angegeben, von ihm allerdings nur qualitativ untersucht worden. Die bei diesen Umsetzungen erhaltenen schlechten Ausbeuten zwangen uns jedoch, den anderen Weg unter Verwendung von Quecksilber-diphenyl zur Darstellung des Ausgangsproduktes einzuschlagen.

Die Darstellung des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen

Läßt man Diphenyl-phosphor-chlorid und Acetylen-dimagnesium-dibromid in wasserfreiem Chloroform oder Äther im Molverhältnis 2:1 miteinander reagieren, so bildet sich das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen nach folgendem Reaktionsschema:



Die Reaktion verläuft unter ziemlicher Erwärmung, so daß gut gekühlt werden muß. Das anfänglich farblose Reaktionsprodukt wird tiefbraun und nach dem Ausfallen des Magnesiumchlorid-bromid-ätherats ziemlich fest. Weiter aufgearbeitet wird mit Ammoniumchlorid und Wasser. Nach der Phasentrennung wird das Lösungsmittel abgedampft, mit Benzol wieder aufgenommen und das rotbraune Reaktionsprodukt durch eine Aluminiumoxyd-Säule gereinigt, so daß es wasserklar wird.

Aus dem zähflüssigen Öl kristallisiert das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen durch Unterkühlen mit flüssiger Luft und Kratzen mittels eines Glasstabes schnell und sehr schön aus. Umkristallisiert wird mehrere Male aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch.

Physikalische Eigenschaften. Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen kristallisiert im reinen Zustand in schönen, farblosen Nadeln. Im Hochvakuum destilliert, mehrfach aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet, beginnt es bei 85,5° zu sintern und schmilzt scharf bei 86° C.

Die Verbindung ist luftbeständig, also unempfindlich gegen Sauerstoff. Trotz längeren Liegens an der Luft war keine Schmelzpunktveränderung zu beobachten. Im Hochvakuum destilliert sie bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mm und einer Temperatur von 198° C unter leichten Zersetzungserscheinungen. Das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther, Petroläther, Ligroin, Aceton und fast unlöslich in Äthanol, Methanol, Wasser.

Die Analysenwerte für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Phosphorgehalt stimmen mit den für die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ berechneten überein: ber. 79,17% C; 5,11% H; 15,71% P; gef. 78,52; 5,26; 15,52%.

⁹⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **229**, 303 (1885).

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde sowohl nach der RAST-schen Campher-methode als auch nach der BARGER-RAST-schen Mikromethode durchgeführt. Das kryoskopische Verfahren nach BECKMANN konnte der geringen Substanzmenge wegen nicht angewendet werden. Nach RAST wurden etwas zu niedrige Molekulargewichte (347 bzw. 351, ber. 394,4) gefunden. Die zweite Methode lieferte genauere Resultate: Die erhaltenen Werte (375 bzw. 377) sind nur wenig niedriger als die berechneten. Die einzelnen Methoden wurden vorher mit Testsubstanzen überprüft. Die Ergebnisse lagen jeweils in der Fehlergrenze von $\pm 5\%$.

Chemische Eigenschaften. Hydrolyse: Zinn- und Bleiacetylen-Verbindungen werden durch Ag^+ -Ionen unter Bildung von Silberacetylid gespalten:



die entsprechende Siliciumverbindung reagiert dagegen nicht. Die gleiche Empfindlichkeit zeigt sich gegenüber ammoniakalischer und neutraler ILOSWAY-Lösung⁹⁾. Die abnehmende Polarität und damit Verfestigung der (Me-C \equiv)-Bindung vom Blei zum Silicium läßt erwarten, daß auch beim Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen eine Spaltung durch Cu^+ - oder Ag^+ -Ionen nicht erfolgt.

Etwas Substanz wurde in wenig Benzol gelöst und unter CO_2 zunächst in ammoniakalischer, dann mit durch Essigsäure neutralisierter ILOSWAY-Lösung — hergestellt aus 1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 3 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; 8 cm³ 20proz. NH_3 und 40 cm³ H_2O — kräftig geschüttelt. Es wurde keine Reaktion beobachtet. Demnach konnte keine Spaltung der (P-C \equiv)-Bindung eingetreten sein.

Ein weiterer Versuch mit AgNO_3 -Lösung zeigte, daß auch Ag^+ -Ionen nicht unter Silberacetylid-Bildung spalten; vielmehr bildet sich in diesem Falle eine Anlagerungsverbindung, die der Additionsverbindung des Triphenyl-phosphins $[\text{Ag P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+ \text{NO}_3^-$ entspricht. Ihre Bildung ist auf das einsame Elektronenpaar am Phosphor zurückzuführen.

Bei allen weiteren Versuchen zeigte sich, daß das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen gegen Wasser, ebenfalls gegen verdünnte Säuren und verdünnte Alkalien, resistent ist. Jedoch ließ sich nachweisen, daß eine Schmelze von festen KOH sowie ein längeres Kochen mit einer sehr starken alkoholischen KOH-Lösung zur Spaltung der Phosphor-Kohlenstoffbindung führt.

Etwas Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer gesättigten alkoholischen KOH-Lösung unter einem schwachen N_2 -Strom eine Stunde am Rückfluß gekocht. Eine schwache ammon. ILOSWAY-Lösung wurde dazwischen geschaltet, um eventuell ent-

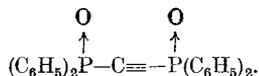
⁹⁾ L. ILOSWAY, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2697 (1899).

weichendes Acetylen nachzuweisen. Nach dem Abkühlen und Hinzufügen von Wasser emulgierte die anfangs farblose Lösung. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Phase fiel durch Ansäuern Diphenyl-phosphinige Säure (Fp. 190° C) aus. Die ätherische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Die dabei auskristallisierende, schwach gelbliche Substanz hatte einen Schmelzbereich von 150–160°, war also offenbar uneinheitlich; sie verfärbte sich an der Luft nach dunkelgelb bis braun, war danach oxydationsempfindlich. Beim Umkristallisieren aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch konnte ein kleiner Teil der Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden, ein Zeichen, daß die Spaltung nicht vollständig war.

Die vorliegenden Versuche zeigen, daß die Spaltung des $(C_6H_5)_2P-C\equiv C-P(C_6H_5)_2$ offensichtlich unsymmetrisch erfolgt; denn sonst müßte Acetylen, d. h. Ag_2C_2 , auftreten. Zunächst dürften $(C_6H_5)_2P-OH$ und $HC\equiv C-P(C_6H_5)_2$ entstehen, von denen das erstere in bekannter Reaktion schnell Disproportionierung in $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$ und $(C_6H_5)_2P \cdot H$ erleidet. Bei dem anderen Bruchstück $HC\equiv C-P(C_6H_5)_2$ wird nun offensichtlich die $(P-C\equiv)$ -Bindung nicht mehr gespalten, sondern es tritt Anlagerung von Wasser an die $HC\equiv C$ -Gruppe ein, deren dreifache Bindung durch die Unsymmetrie der Molekel reaktionsfähiger geworden ist.

Es liegt hier ein grundsätzlicher Unterschied zum Verhalten der Blei-, Zinn- und Silicium-Verbindungen vor, bei denen unter entsprechenden Bedingungen Acetylen leicht nachweisbar ist. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die Polarität der $(M-C\equiv)$ -Verbindung in der Reihenfolge $M=Pb, Sn, Si, P$ abnimmt, wie es nach den Elektronegativitätswerten nach PAULING¹⁰⁾ zu erwarten ist ($Pb = 1,5$; $Si = 1,8$; $P = 2,1$). Der Unterschied des P gegenüber C (2,8) ist schon so gering, daß die $(P\equiv C)$ -Bindung kaum noch polar und demnach sehr wenig reaktionsfähig ist.

Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen-dioxyd



Im $(C_6H_5)_2P-C\equiv C-P(C_6H_5)_2$ geht der Phosphor mit den Phenylresten und der Acetylengruppe drei kovalente Bindungen ein: außerdem gehört zu dem Oktett ein einsames Elektronenpaar. Interessant wären nun Reaktionen, bei denen die Phosphoratome unter Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare durch Sauerstoff oder Schwefel in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt oder durch Alkylhalogenide zur Phosphonium-Salzbildung veranlaßt werden.

¹⁰⁾ L. PAULING „The Nature of the Chem. Bond“, 2. Auflage London 1940, S. 58ff.

Durch gesonderte Versuche konnte gezeigt werden, daß das $(C_6H_5)_3P$ durch milde Oxydationsmittel bequem in das $(C_6H_5)_3PO$ übergeführt werden kann. Eine Oxydation des $(C_6H_5)_2P-CC-P(C_6H_5)_2$ sollte daher ebenfalls möglich sein, vorausgesetzt, daß keine Spaltung der $(P\equiv C)$ -Bindung erfolgt. OH-haltige Lösungsmittel, bei denen sich eine CH_3 - oder C_2H_5 -Gruppe an das einsame Elektronenpaar am Phosphor anlagern kann (vgl. dazu S. 269) sind dafür nicht geeignet, da in solchen Phosphonium-Verbindungen die $(P-C\equiv)$ -Bindung sehr leicht aufspaltet. Als geeignetes Oxydationsmittel zur Darstellung des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen-oxydes erwies sich nach zahlreichen Versuchen nur das H_2O_2 in 3proz. Lösung.

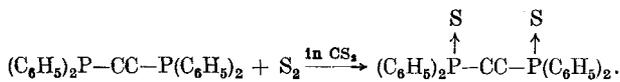
3 g $(C_6H_5)_2P-CC-P(C_6H_5)_2$ werden in frisch destilliertem Aceton gelöst. Aus einem Tropftrichter wird tropfenweise ein reichlicher Überschuß von 3proz. H_2O_2 zugegeben. Es tritt eine deutliche Erwärmung auf. Danach wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Es wird mit Chloroform extrahiert. Aus der Chloroform-Phase erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels ein farbloses Öl; nach dem Anreiben mit Äther kristallisiert das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen-oxyd in schönen, farblosen Nadeln. Zur Reinigung wird noch 4–5mal aus einem Aceton-Äther, besser aus einem Aceton-Petroläther-Gemisch, umkristallisiert. Das reine Produkt schmilzt bei $164^\circ C$. Ausbeute: 2,8 g (87% d. Theorie).

Das Oxyd ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Methanol, Äthanol, schwer löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Petroläther, Ligroin.

Die Analyse ergab 73,17% C; 4,77% H; 14,38% P, ber. 73,23; 4,73; 14,53%. Auch das Molekulargewicht entsprach der Erwartung.

Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen-disulfid

MICHAELIS und VON SODEN¹¹⁾ gelang es, das $(C_6H_5)_3PS$ aus den den Formeln entsprechenden Mengen von $(C_6H_5)_3P$ und Schwefel, in Schwefelkohlenstoff gelöst, darzustellen. In analoger Reaktion gelang es nach mehreren Versuchen, das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen durch Kochen mit Schwefel in CS_2 -Lösung in das Disulfid zu überführen.



Die Umsetzung bleibt unvollständig, wenn der Schwefel in der nach der Reaktionsformel berechneten Menge zugegeben wird. Bei der Bildung der neuen Verbindung tritt eine tiefe Rotfärbung ein, deren Ursache noch nicht aufgeklärt werden konnte. Es ist möglich, daß „Schwefelbrücken“ von Phosphor-Atom zu Phosphor-Atom oder längere „Schwefelketten“ die Ursache zu dieser Färbung sind. Denkbar wäre auch, daß das als Zwischenprodukt entstehende Mono-Sulfid des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen auf Grund der verschiedenen Phosphor-Oxydationsstufen in der Molekel intensiv gefärbt ist.

¹¹⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 229, 307 (1885).

Das Rohprodukt muß mehrfach aus konzentrierten Lösungen umkristallisiert werden. Eine Reinigung über eine basische Aluminiumoxyd-Säule ist der leichten Zersetzlichkeit wegen nicht möglich.

3,0 g $(C_6H_5)_2P-CC-P(C_6H_5)_2$ und 1,5 g S (3facher Überschuß) werden in frisch destilliertem CS_2 gelöst und am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Beim Erwärmen färbt sich die anfänglich gelbe Lösung allmählich tiefrot. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Es bleibt eine rotgefärbte Kristallmasse zurück, ein Gemisch des entstandenen Sulfides mit nicht umgesetztem Schwefel. Das Sulfid wird mit kaltem Aceton gelöst, wobei der Schwefel zurückbleibt; aus dieser Lösung wird es durch vorsichtigen Hinzufügen von Alkohol wieder ausgefällt.

Um ein farbloses, kristallines Produkt zu erhalten, muß noch 4–5mal aus einem $CHCl_3-C_2H_5OH$ -Gemisch umkristallisiert werden. Die schönen, farblosen Nadeln schmelzen bei $186^\circ C$. Ausbeute: 2,6 g (75% d. Theorie).

Versuche, die benzolische Lösung des rotgefärbten Rohproduktes über eine in Benzol aufgeschlämmte, basische Al_2O_3 -Säule zu reinigen, führten zu Zersetzungserscheinungen. Das sofort farblos gewordene Sulfid schmolz bereits bei $168^\circ C$. Zum Vergleich wurde die reine Substanz ebenfalls in Benzol gelöst und durch eine basische Al_2O_3 -Säule filtriert. Auch hier konnte eine Schmelzpunktsdepression von $12^\circ C$ festgestellt werden.

Die Analyse ergab 68,21% C; 4,66% H; 13,35% P und 13,77% S; ber. 68,10; 4,40; 13,51; 13,99%.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft sowohl des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen-disulfides als auch des -dioxides ist die leichte Spaltbarkeit der Phosphor-Acetylenbindung. Beim Kochen mit alkoholischer KOH wird hier im Gegensatz zum Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung gespalten, wobei Acetylen frei wird, das mit der sehr empfindlichen ILOSWAY-Lösung nachgewiesen werden kann. Dies erklärt auch die beschriebene Zersetzungserscheinung an der Al_2O_3 -Säule, die durch deren basische Reaktion bedingt ist. Immerhin scheint die $(P-C\equiv)$ -Bindung noch so fest zu sein, daß der p_H -Wert des schwach basischen Al_2O_3 zur vollkommenen Spaltung des Disulfides in seine Komponenten nicht ausreicht.

Salzbildung und Reaktionen der Salze

Das Methyl- und Äthylderivat des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylens

Additionsreaktionen von Alkylhalogeniden an Triarylphosphinen sind bereits sowohl von MICHAELIS und GLEICHMANN¹²⁾ als auch von MICHAELIS und VON SODEN¹¹⁾ durchgeführt worden.

Sie setzten das Triphenylphosphin mit den verschiedensten Alkylhalogeniden um und erhielten in mehr oder weniger glatter Reaktion die entsprechenden Phosphoniumsalze. So kann man das Triphenyl-methyl-phosphonium-jodid aus Triphenylphosphin und Methyljodid, das Triphenyl-äthyl-phosphonium-jodid aus Triphenylphosphin und Äthyljodid usw. darstellen. Die Reaktionsfähigkeit sinkt mit steigender Molekular-

¹²⁾ A. MICHAELIS, L. GLEICHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 803 (1882).

größe des Alkylhalogenides. Das Methylderivat reagiert noch unter lebhafter Erwärmung, während man beim Äthylderivat schon kochen muß. Diese Verbindungen sind durchweg luftunempfindlich und lassen sich aus Wasser und Alkohol umkristallisieren.

Wendet man diese Reaktion auf das Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen an, dann vermag man ebenfalls Alkylhalogenide anzulagern. Dargestellt wurde auf diesem Wege das Methyl- und Äthylderivat. Beide Salze konnten in reiner, kristalliner Form erhalten werden.

Methylderivat. 2 g $(C_6H_5)_2P-CC-P(C_6H_5)_2$ werden in einem kleinen ERLENMEYER-Kolben in soviel abs. Äther gelöst, daß eine gesättigte Lösung entsteht. Hinzugefügt wird ein kleiner Überschuß von frisch hergestelltem alkoholfreiem Methyljodid. Bereits nach kurzer Zeit ist eine Trübung der Lösung festzustellen, und nach einigen Stunden wird eine feine Kristallabscheidung an der Glaswand des Gefäßes sichtbar. Man läßt am besten über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Das Salz hat sich in großen, schönen, fischgrätenähnlichen Kristallen abgeschieden. Es wird mittels einer kleinen Porzellannutsche abgesaugt. Danach wird in wenig wasserfreiem Aceton gelöst und so viel abs. Äther hinzugegeben, bis eine deutliche Trübung eintritt. Durch Kratzen mittels eines Glasstabes kristallisiert das Salz in schönen, farblosen Nadeln. Zur Reinigung muß noch 1–2mal aus Aceton-Äther umkristallisiert werden. Im Vakuum getrocknet hat das Salz einen Schmelzpunkt von $156^\circ C$. Ausbeute: 2,4 g (90% der Theorie).

Bei der Darstellung des Äthylderivates wird entsprechend verfahren. Die Reaktionsfähigkeit mit C_2H_5J ist geringer als die mit CH_3J . Nach 3–4stündigem Kochen am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß läßt man über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden ebenfalls aus einem wasserfreien Aceton-Äthergemisch umkristallisiert. Schmelzpunkt der reinen Substanz $128^\circ C$. Ausbeute: 84% der Theorie.

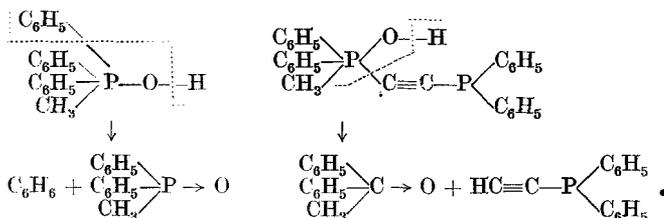
Beide Derivate sind in allen OH-freien Lösungsmitteln weniger löslich als die Ausgangssubstanz. Sie sind gut löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther. Von Wasser und Alkoholen werden sie zersetzt.

Die Frage, ob ein oder zwei Alkylhalogenide angelagert werden, ließ sich durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung entscheiden; in beiden Fällen entstand das Monoprodukt. Methylderivat: gef. 11,40% P, 23,25% I, ber. 11,55; 23,66%. Mol.-Gew. gef. 516, ber. 536. Äthylderivat: gef. 11,12% P, 22,96% I; ber. 11,26; 23,06%. Mol.-Gew. gef. 526, ber. 550.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Phosphoniumsalze des Triphenylphosphins mit Wasser und Alkohol gut umkristallisieren. Bei den analogen Salzen des Bis-(diphenyl-phosphor)-acetylen dagegen tritt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol ein Zerfall ein. Hier muß die gleiche Erscheinung vorliegen, wie sie bereits MICHAELIS und VON SODEN¹¹⁾ beobachtet haben, die das Methyl-triphenyl-phosphonium-jodid zum entsprechenden Hydroxyd umsetzen wollten und unter C_6H_6 -Abspaltung das Methyl-diphenyl-phosphin-oxyd erhielten. Dabei wird bemerkenswerterweise nicht die Methylgruppe, sondern die stärker

polare Phenylgruppe abgespalten, die mit dem H der OH-Gruppe Benzol bildet.

Bei der Spaltung des Methyl- oder Äthylderivates durch Alkohol oder Wasser müßte analog dazu das Mono-(diphenyl-phosphor)-acetylen abgespalten werden und außerdem das Methyl-diphenyl-phosphin-oxyd entstehen, wie sich aus folgender Gegenüberstellung ergibt:



Obwohl die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung mit Wasser bzw. Alkohol noch nicht genauer untersucht werden konnten, gibt sich ein Hinweis auf die Richtigkeit des angenommenen Schemas aus den Beobachtungen, aus den Versuchen bei der Darstellung des Methylderivats, das gefärbte Reaktionsprodukt durch eine basische Al_2O_3 -Säule zu reinigen. Hierbei trat eine Spaltung des Salzes auf. Bei der Elution mit Aceton erhielt man beim Aufarbeiten der ersten Anteile ein farbloses Öl, aus den weiteren Anteilen Methyl-diphenyl-phosphin-oxyd (Fp. 111°C). Damit war das eine der erwarteten Spaltprodukte gefunden. Das aus den ersten Anteilen erhaltene Öl mußte dementsprechend das Mono-(diphenyl-phosphor)-acetylen enthalten. Ob das der Fall ist, konnte zwar noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, die gefundenen Eigenschaften sind aber mit einer solchen Annahme vereinbar: das Öl roch stark nach Phosphin, ergab mit AgNO_3 einen dicken, farblosen Niederschlag, aus dem sich durch Erwärmen mit NaCN -Lösung die ursprüngliche Substanz wieder in Freiheit setzen ließ.

Eine $\text{---C}\equiv\text{C}$ -Gruppierung konnte zwar mit ILSOWAY-Reagenz nicht nachgewiesen werden, das kann aber, wie Seite 266 bereits erwähnt, darauf zurückzuführen sein, daß sich die ($\text{---P---C}\equiv$)-Bindung nicht spaltet, bzw. daß an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe Wasser angelagert wird. Die weitere Aufgabe wird darin bestehen, größere Mengen dieser Substanz herzustellen und genauer zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsprodukte

Triphenyl-phosphor-dichlorid. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$ wird nach JENSEN¹³⁾ in reiner, kristalliner Form erhalten, wenn man die berechnete Menge Chlor auf die Oberfläche

¹³⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 257 (1943).

einer bei -80°C gekühlten Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ in Petroläther und Ligroin leitet. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$ ist sehr hygroskopisch; es zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von Feuchtigkeit unter HCl -Abspaltung.

Thermische Zersetzung von Triphenylphosphor-dichlorid. Sie wurde in einem kleinen Rundkolben mit kurzem Aufsatz durchgeführt; anschließend wurde im Vakuum destilliert. Da die Aryl-halogenide sehr empfindlich gegen Oxydations- und Feuchtigkeitseinflüsse sind, wurde das Reaktionsprodukt mit einem ständigen Strom von gereinigtem, trockenem CO_2 umspült. Die Siedekapillare während der Vakuumdestillation wurde ebenfalls mit dem Schutzgas gespeist.

Bei den Vorversuchen konnte beobachtet werden, daß vor der Destillation ein längeres Zersetzen der Flüssigkeit notwendig ist und nicht, wie MICHAELIS angibt, sofort destilliert werden kann. Im Gegensatz zu MICHAELIS wurde zunächst die eigentliche Zersetzung bei 760 mm Normaldruck und danach bei vermindertem Druck von 16 mm die Destillation der Spaltungsprodukte durchgeführt; dies war notwendig, um eine weitere Zersetzung des relativ hoch siedenden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ ($K_{p760} = 320^{\circ}\text{C}$) zu vermeiden.

Man erhielt bei $40-170^{\circ}$ einen leicht gelblich gefärbten, dünnflüssigen Vorlauf, bei $170-190^{\circ}$ eine farblose, zähflüssige Hauptfraktion und bei $190-240^{\circ}$ gelbgrünes, dickflüssiges Öl als Nachlauf. Die Hauptfraktion wurde noch einmal unter vermindertem Druck (16 mm) in den Grenzen von $178-180^{\circ}\text{C}$ destilliert. Die durchgeführte Chloranalyse bestätigte das Ergebnis:

Man fand bei der Analyse 15,89% Cl, ber. 16,07%, die Ausbeute betrug bei einem Einsatz von $\sim 40\text{ g}$ 24%.

Die schlechte Ausbeute von 24% macht dieses Verfahren zur Darstellung des Ausgangsproduktes unrentabel, wenn auch die Reinheit befriedigt. Nach PEETZ¹⁴⁾ soll allerdings die thermische Zersetzung von Triphenyl-phosphor-dichlorid gute Ausbeuten ergeben. Da diese Dissertation unveröffentlicht blieb, war eine Nachprüfung nicht möglich.

Phenylphosphordichlorid. Von den zahlreichen in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ war nur diejenige von BUCHNER und LOCKHART jun.¹⁵⁾ präparativ gut brauchbar. Man erhält das $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ durch 3stündiges Kochen von PCl_3 und Benzol mit AlCl_3 als Katalysator und POCl_3 als Komplexbildner mit fast 80proz. Ausbeute.

Diphenyl-phosphor-chlorid nach MEISENHEIMER und Mitarbeitern¹⁶⁾ wird $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ mit einem Überschuß von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei einer Badtemperatur von $230-240^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Hierbei ist die große Löslichkeit von dem als Nebenprodukt entstehenden $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ zu beachten, das vor der fraktionierten Destillation entfernt werden muß. Ausbeute: 55%.

Quecksilber-diphenyl. Das $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurde nach PFEIFFER und TRUSKER¹⁷⁾ bzw. KRAUSE und GROSSE¹⁸⁾ aus 2 Mol Phenylgrignard und 1 Mol Quecksilberchlorid dargestellt. Zur Verbesserung der Darstellung wurde ein neuer Extraktor angefertigt, der nach dem SOXHLET-Prinzip arbeitet und zwischen Rückflußkühler und Reaktionskolben eingebaut wird. Das HgCl_2 , das sich in nicht zu fein gepulverter Form im oberen Teil des Extraktors befand, wurde durch den im Rückfluß kondensierten Äther langsam

¹⁴⁾ W. PEETZ, Dissertation 1938 KAZAN (unveröffentlicht).

¹⁵⁾ B. BUCHNER u. L. B. LOCKHARDT jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 755 (1951).

¹⁶⁾ J. MEISENHEIMER u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **449**, 228 (1926).

¹⁷⁾ P. PFEIFFER u. P. TRUSKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1127 (1904).

¹⁸⁾ E. KRAUSE u. A. v. GROSSE, „Die Chemie der metallorganischen Verbindungen“, Berlin 1937, S. 173.

herausgelöst, lief durch die unterhalb angebrachte feine Fritte und tropfte durch das Tropfrohr auf die GRIGNARD-Lösung, die ständig im Überschuß vorhanden war. Es wurde keine Schichtbildung von C_6H_5HgBr festgestellt, die Reaktion verlief glatt zum $Hg(C_6H_5)_2$. Das spätere Aufarbeiten erfolgte mit festem Ammoniumchlorid, was zu einer wesentlichen Steigerung der Ausbeute (81%) führte.

Acetylen-dimagnesium-dibromid $BrMgCCMgBr$ wurde nach JOTSITSCH¹⁹⁾ durch 10stündiges Einleiten von Acetylen in Äthylmagnesiumbromid hergestellt.

Analytisches

Phosphor-Bestimmung. Für die Phosphor-Bestimmung war die Mikrobestimmung nach W. C. und R. D. DAVIES²⁰⁾ geeignet. Die befriedigenden Ergebnisse der Autoren konnten bestätigt werden. Durch Fällung als Phosphormolybdat und nachfolgende Reduktion erhält man Phosphor-Molybdänblau, das zur kolorimetrischen Bestimmung besonders geeignet ist. Mit einer Vergleichslösung wurde eine Eichkurve angefertigt, die als Grundlage für alle Messungen diene. Zunächst auftretende Fehler bei der Analyse des Methyl- und Äthylderivates konnten dadurch beseitigt werden, daß die salzartigen Verbindungen nicht in Alkohol, sondern in Aceton gelöst wurden. Der Aufschluß mit 2 n H_2SO_4 gelingt vollständig, wenn das zu analysierende Produkt vorher mit 2 n KOH zur Trockne eingedampft wird.

Schwefelbestimmung. In den Sulfiden der Phosphor-Acetylen-Verbindung wird der Schwefel nach WURZSCHMITT mit Na_2O_2 aufgeschlossen, dann mit $BaCl_2$ gefällt und als $BaSO_4$ ausgewogen.

Jod- und Chlor-Bestimmung. Das Jod im Methyl- bzw. Äthylderivat der Phosphor-Acetylen-Verbindung wurde nach GATTERMANN, das Chlor in den Halogenphosphinen nach VOLLHARDT-WOLF bestimmt.

Die C- und H-Bestimmungen sind von der Firma Dr. Schoeller durchgeführt worden.

Den Farbwerken Höchst, Frankfurt am Main-Höchst, danken wir für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

¹⁹⁾ G. J. JOTSITSCH, J. russ. physik.-chem. Ges. [Rußland] **34**, 242 (1902); Bull. Soc. chim. France (3) **28**, 922 (1902); (3) **30**, 210 (1903).

²⁰⁾ W. C. u. D. R. DAVIES, J. chem. Soc. [London] **1931**, 1207.

Braunschweig, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1956.