

Über die Bildung des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs, insbesondere seiner Phenylderivate (Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der teilhalogenierten Phosphine)

Von P. ROYEN und K. HILL¹⁾

Mit 2 Figuren im Text

In einer Arbeit über das Verhalten der Nichtmetallhydride gegenüber Chlor hat A. Stock²⁾ sich in grundsätzlicher Weise auch speziell über die Existenz teilhalogenierter Nichtmetallhydride der 5. Gruppe des periodischen Systems geäußert und die dort aufgestellte Voraussage über ihre Beständigkeit oder vielmehr Unbeständigkeit auch mit experimentellem Material gestützt. Er faßt, was speziell die 5. Gruppe angeht, seine Ansicht wie folgt zusammen: „In der N-Gruppe liefern die mit steigendem Atomgewicht immer unbeständiger werdenden chlorierten Hydride, durch sofortige Reaktion mit den Ausgangshydriden oder durch Weiterreagieren ihrer eigenen Umwandlungsprodukte untereinander, unter HCl-Entwicklung, wasserstoffärmere, kondensierte Hydride (N_2H_4 , P_2H_4 und z. B. $NH_2Cl + NH_3 = N_2H_4 + HCl$) oder die freien Elemente (z. B. $AsCl_3 + AsH_3 = 2As + 3HCl$). Die ersteren verwandeln sich teilweise in noch „H-ärmere, feste Hydride ($P_{12}H_6$, P_9H_2 und $AsH?$).“ Vorwegnehmend sei bemerkt, daß die vorliegende Untersuchung durchaus die von Stock ausgesprochenen Ansichten bestätigt. Wenn sie trotzdem ausgeführt wurde, so geschah dies im Hinblick auf die von Stock schon beobachtete Bildung des „festen Phosphorwasserstoffs“ bei der Behandlung von PH_4Cl mit Cl_2 . Da diese Reaktion für das Problem der Konstitution des „festen Phosphorwasserstoffs“ von größter Bedeutung ist, wie am Ende dieses Abschnitts gezeigt werden soll, so gab die Aussicht, teilhalogenierte Phosphine zu isolieren, einen Ansporn zu erneuter Untersuchung. Ermutigend wirkte in dieser Hinsicht die Reindarstellung des $B_2H_6J^3)$ und des

¹⁾ Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. M.

²⁾ A. Stock, Ber. 53 (1920), 837.

³⁾ A. Stock u. E. Pohland, Ber. 59 (1926), 2226.

$B_2H_5Cl^1)$ und die Isolierung teilhalogenierter Germaniumwasserstoffe durch DENNIS und seine Schüler. Die von ihnen gefundenen Halogengermane haben sich trotz des ausgeprägten Metallcharakters des Germaniums als relativ beständige Substanzen erwiesen. Daraus konnte vielleicht doch hervorgehen, daß der Kreis der isolierbaren halogenierten Metalloidhydride sich um den Kohlenstoff als Mittelpunkt weiterziehen ließe, als STOCK (1920) dem damaligen Stande unserer Kenntnis der Chemie des Germaniums entsprechend annehmen konnte.

Stellt man die wichtigsten, gasförmigen Hydride bildenden Elemente mit ihren isolierbaren teilhalogenierten Verbindungen gemäß ihrer Stellung im periodischen System dar, so ergibt sich folgendes Bild:

B B_2H_5Cl B_2H_5Br B_2H_5J	C Alle theoretisch möglichen sind dargestellt	N NH_2Cl NH_2Br NHJ_2	O $HOBr$ $HOBr?$ $HOCl$ in Lösung
Al	Si Alle theoretisch möglichen für Cl und Br dargestellt	P	S
	Ge Alle theoretisch möglichen für Cl und Br dargestellt	As	

Es ist natürlich, daß in der 3. Vertikalkolumne nur das Bor für die Bildung von Halogenderivaten in Frage kommt, da das metallische Aluminium kein gasförmiges Hydrid mehr bildet. Nicht recht einzusehen ist aber, warum in dem Maße, wie in der vierten und fünften Gruppe der Metalloidcharakter viel mehr bis zu den tieferstehenden Elementen beibehalten wird, nicht auch Verbindungen wie PH_2Cl oder PH_2Br sich wenigstens vorübergehend bei tiefen Temperaturen halten sollen. STOCK verneint auch durchaus nicht die Existenz dieser Molekültypen.

Er setzte bei -100^0 eine Suspension von PH_4Cl in flüssigem Chlorwasserstoff mit Chlor um, und findet $P_{12}H_6$ bzw. P_9H_2 . Dieser feste Phosphorwasserstoff konnte sich nur aus Diphosphin gebildet haben, welches seinerseits nur sein Entstehen, in Analogie zur Hydrazinbildung aus Monochlorammin und Ammoniak, einer Kondensation von PH_2Cl und PH_3 unter Austritt von HCl verdankt. Er bemerkte auch, daß die Anwesenheit des bei steigender Tempe-

¹⁾ A. B. BURG, Journ. Am. chem. Soc. 56 (1934), 499.

ratur mehr und mehr in PH_3 und HCl dissoziierenden Phosphoniumchlorids die experimentelle Arbeit erschwerte. Nach der Aufnahme des Verlaufs der Dampfdruckkurve des Diphosphins [vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 104] kommt als weitere Komplikation hinzu, daß diese in sehr ungünstiger Weise in das Temperaturgebiet von -60° bis -80° hineinreicht, wo schätzungsweise ein Abdestillieren der Halogenphosphine aus der Reaktionszone stattfinden müßte. Allerdings ist auch zu sagen, daß die Disproportionierung des flüssigen Phosphorwasserstoffs hier sehr schnell, infolge der Gegenwart von PH_4Cl vor sich geht, wie ja aus dem Versuch über die Existenz des $\text{P}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ bekannt ist (vgl. vorangehende Arbeit). Dort wurde festgestellt, daß bereits bei -115° langsam die Umwandlung des Diphosphins stattfindet. Da es Stock und auch im Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht gelang, P_2H_4 direkt als Zwischenglied abzufangen, wurde versucht, die Kondensation mit einem eindeutig substituierten Monochlorphosphin durchzuführen. Als Beispiel wurde das Diphenylchlorphosphin gewählt. MICHAELIS und KÖHLER¹⁾ und DÖRKEN²⁾ haben in der Tat die glatt vor sich gehende Kondensation von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ durchgeführt und das Tetraphenyldiphosphin als gut definierte Verbindung erhalten. Dieses vollständig phenylierte Produkt unterliegt anscheinend nicht der dem P_2H_4 entsprechenden Umwandlung in Triphenylphosphin und festen phenylierten Phosphorwasserstoff. Dies entspricht durchaus der Tatsache, daß der Ersatz des Wasserstoffatoms durch organische Radikale an sich unbeständige Moleküle stabilisiert. Jedenfalls hat der bei der Kondensation abgegebene Chlorwasserstoff dies nicht bewirkt. Um aber die Analogie mit dem P_2H_4 besser zu wahren, wurde die Kondensation mit PH_3 durchgeführt. Die entsprechende Kondensation trat in der Tat ein, konnte aber wieder nicht bei der entsprechenden Stufe des unsymmetrischen Diphenyldiphosphins aufgehalten werden. Im einzelnen lieferte aber die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte einen sehr wichtigen Aufschluß zu der Frage, wie sich die Umwandlung des Diphosphins zu sogenanntem festen Phosphorwasserstoff abspielt. Zugleich erlaubte das Resultat, das bis jetzt in der Literatur vorliegende Material über organische Derivate des festen Phosphorwasserstoffes einer Kritik zu unterziehen und ihm eine gänzlich andere Deutung zu geben. Aus der schnellen Umsetzung kann man nun wohl mit Sicherheit schließen,

¹⁾ H. MICHAELIS u. A. KÖHLER, Ber. **10** (1877), 813.

²⁾ C. DÖRKEN, Ber. **21** (1888), 1509.

daß das dem Diphenylchlorphosphin entsprechende Monochlorphosphin ebenso schnell mit PH_3 zu P_2H_4 kondensiert, denn es ist in der Haftfestigkeit des Cl-Atoms in substituierten und nicht-substituierten Phosphinen sicher kein wesentlicher Unterschied.

Experimenteller Teil

I. Versuche zur Darstellung teilhalogenerter Phosphine

Als Ausgangsmaterial wurde PH_3 in einem 1 Liter-Rundkolben durch Umsetzen von Calciumphosphid (Merck) mit verdünnter Salzsäure entwickelt. Durch den Kolben wurde ein wie üblich (vgl. vorangehende Arbeit) gereinigter Strom von Elektrolytwasserstoff geleitet, der mit dem entbundenen Gas durch lange Röhren mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd strich. Anschließend wurde in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen das Phosphin kondensiert. Bewirkte schon die verdünnte Salzsäure, daß der größte Teil des stets bei der Hydrolyse des Ca_3P_2 mitentstehenden flüssigen Phosphorwasserstoffs als „ P_{12}H_6 “ abgeschieden wurde, so zersetzten sich die Reste noch an der rauhen Oberfläche des Natronkalkes und besonders an dem sauren P_2O_5 . Spuren mitgerissener Salzsäure wurden durch den Natronkalk gebunden. Trotzdem wurden die Kondensate noch einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und nur die tiefstsiedenden Anteile zur Ausführung der anschließend beschriebenen Umsetzung benutzt. Der Phosphorwasserstoff wurde in einem mit Quecksilberüberdruckverschluß, der gleichzeitig ein rohes Abschätzen der benötigten Mengen gestattete, versehenem 5 Liter-Vorratskolben mittels einer seitlich an ihm angebrachten Gasfalle hineinkondensiert und aufbewahrt.

a) Umsetzung mit Brom

Vorversuche ergaben, daß, um die überaus heftige Einwirkung des Broms möglichst stark zu dämpfen, ein großer Überschuß von Phosphin und tiefste Temperaturen angewendet werden mußten. Auf diese Weise sollte gleichzeitig das Weiterreagieren einfach gebromter Produkte zur Stufe des Tribromids eingeschränkt werden. Deshalb wurde ein Gefäß an die Vakuumapparatur angeschlossen, wie es Stock¹⁾ (Fig. 1) bei der Bromierung von Silanen verwandte. An die mit flüssiger Luft gekühlte Innenwand wurden mit Hilfe der ausgemessenen Volumina v_1 und v_2 Schichten von PH_3 und Br_2 im

¹⁾ A. Stock, Ber. 50 (1917), 1739.

molekularen Verhältnis von 10:1 aufkondensiert. Schon nach Abscheidung einiger Schichten Br_2 und PH_3 , deren Farbe zunächst durch das ausgeschiedene feste Brom (orangerot) bestimmt war, reagierten diese mit Lichterscheinungen und einem deutlich hörbaren Geräusch unter Entfärbung. Der gleiche Vorgang spielte sich noch öfters nach Vornahme derselben Operationen ab. Nach Aufkondensierung von etwa 30 Schichten (insgesamt 1,2 g PH_3 und 0,120 g Br_2) wurde Hahn H_1 geschlossen und dann schnell die flüssige Luft durch ein Pentanbad von -125°C ersetzt und zunächst viel überschüssiges

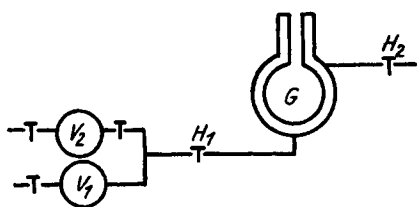


Fig. 1

Phosphin abgepumpt und mit Hilfe der Tension identifiziert. Nach Erwärmen des Kühlbades auf -95°C färbte sich die weiße kristalline Masse gelb (P_{12}H_6). Der Film blätterte teilweise ab und gelbe Teilchen fielen unten auf den wärmeren Boden des

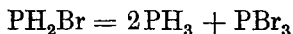
Gefäßes G , wo sie anscheinend unter weiterer Zersetzung durch Abgabe von Phosphin heftig durchgewirbelt wurden. Zwischen -100° und -90° gelang es, eine kleine Menge eines Produktes abzutrennen, die sich vollkommen weiß in eine angeschlossene Falle kondensieren ließ und bis -70° fest war. Zwischen -70° und -65° trat aber auch hier die Umsetzung zu orangeroten Produkten ein, die lebhaft Gas abgaben, das sich als tensionsreines Phosphoniumbromid erwies.

Aus G erhielt man bei dieser Temperatur nur noch ebenfalls dampfdruckreines PH_4Br . Die Ergebnisse sind also, was die Endprodukte anbetrifft, ganz den Stock'schen Versuchen mit PH_4Cl und Cl_2 entsprechend. Auffallend ist nur, daß es auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs gelang, bei -95° ein Produkt abzutrennen, das bei dieser Temperatur anscheinend einen meßbaren Dampfdruck hat und später erst bei -70° sich zu orangeroten Substanzen umsetzte, ohne vorher zu schmelzen. P_2H_4 hat aber unterhalb -70° keine meßbare Tension mehr (Extrapolation aus der Dampfdruckformel (vgl. vorangehende Arbeit) ergibt für -95°C den Druck 0,00005 Atm.) und wäre bei dieser Temperatur längst flüssig (Schmelzpunkt -99°C). Ähnlich ist es mit Phosphoniumbromid, dessen Dampfdruck zwar nur bis -20° bis jetzt gemessen wurde, aber hier bei -40° zu 6 mm bestimmt wurde, das heißt also, es ist bei -95° eine kleine, nur wenige Milligramm betragende Substanzmenge abtrennbar, die nach den physikalischen Konstanten zu

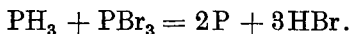
urteilen, weder P_2H_4 noch PH_4Br sein konnte. PH_3 hat bei -100° bereits eine Tension von 400 mm Hg. Ein monohalogeniertes Produkt würde in Analogie mit entsprechenden Si-Verbindungen in diesem Temperaturgebiet eine Tension von etwa 20—40 mm haben, also sehr wohl abtrennbar sein. Offenbar ist es hier gelungen, einen kleinen Teil des Monobromphosphins von der in G bei -100° beginnenden Zerfallsreaktion, die dort ja an der Gelbfärbung kenntlich ist, zu retten. Obwohl bei dieser Temperatur PH_4Br ebenfalls fest ist, konnte es sich trotzdem nicht um diese Verbindung handeln, da sie durchaus beständig ist und keinerlei Tendenz zeigt, in irgendwelche gelben Produkte zu zerfallen. Der orangefarbene Körper bestand wohl vermutlich aus fein verteiltem Phosphor, der nach der Gleichung



entstanden sein mag. Eine zweite Möglichkeit wäre



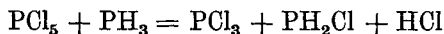
und dann könnten die beiden Komponenten weiterreagieren nach der Gleichung



Da aber PH_4Br identifiziert werden konnte, aber die Mengen nicht hinreichen, um mit Sicherheit HBr qualitativ abzutrennen, muß die Entscheidung weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Die Anwesenheit von Phosphoniumbromid gibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Ablauf des der Gleichung (1) entsprechenden Reaktionsverlaufs.

b) Bromierung mit PBr_5

Um die Existenzfrage der monohalogenierten Phosphine noch weiter zu untersuchen, begnügte man sich nicht nur mit diesem Ergebnis, sondern es wurde versucht unter milderer Halogenierungsbedingungen zum erstrebten Ziel zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden die bekannten Halogenüberträger Phosphortrichlorid und Bromid und die entsprechenden Pentaverbindungen auf ihre Eignung dazu untersucht. In Abänderung des vorherigen Verfahrens wurde nun nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft gearbeitet, sondern das Phosphin über die bei -90° sämtlich festen Phosphorhalogenide geleitet und die entstehenden Produkte aus dem Phosphinstrom in einem geeigneten Fallensystem fraktioniert kondensiert. Da ja Phosphorpentachlorid ebenso wie die anderen entsprechenden Halogenverbindungen leicht ein Molekül $Cl_2(Br_2)$ abgibt, ist die Möglichkeit der Reaktion

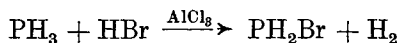


gegeben. Es muß hier eingeschoben werden, daß vorher in Blindversuchen mit einem indifferenten Gas (N_2) die Partialdrucke bzw. die erhaltenen Kondensate der Halogenverbindungen im strömenden Gas von etwa 20–30 mm Druck in den später auch benötigten Temperaturbereichen ungefähr gemessen wurden. Dabei wurde festgestellt, daß auch bei Temperaturen bis zu -120° noch deutlich Spuren der Trihalogenide durch den Gasstrom bei einer Versuchsdauer von 30 Minuten in das angeschlossene Fallensystem überführt wurden. Bei der Ausführung der Versuche selbst erhielt man stets in den Reaktionsgefäßen die bekannten gelben Produkte und Phosphoniumhalogenid. Im Gegensatz zu vorhergehendem Versuch gelang es nicht irgendwelche Fraktionen zu erhalten, die sich durch den Dampfdruck oder ihr Verhalten, als teilhalogenierte Derivate des Phosphins ansprechen ließen.

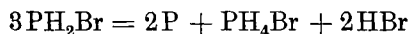
c) Versuche mit $AlCl_3$

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß die von Stock entdeckte Reaktion der Silane mit Halogenwasserstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$, wobei unter H_2 -Entwicklung Halogensilane entstehen, auch auf das Phosphin angewendet wurde. Der Erfolg war negativ.

PH_4Br und PH_4J wurden bei Zimmertemperatur, bei 100° , im Anilinbad und dann bis 270° in Gegenwart von $AlCl_3$ in geschlossenem Rohr zusammengebracht. Ein Stock'scher Schlifföffner erlaubte die Reaktionsprodukte nach der Behandlung abzufractionieren. Es zeigte sich, daß bei Zimmertemperatur auch nach mehrtägigem Stehen keine Reaktion eintrat. Bei Erhöhung der Temperatur entstand Bromwasserstoff und das von HÖLTJE und MEYER¹⁾ beschriebene $AlCl_3 \cdot PH_3$ in schönen großen Kristallen. Nach längerem Erhitzen bis auf 270° konnte dann PH_4Br , HBr und Spuren H_2 neben einer geringen Menge roten Phosphors nachgewiesen werden. Halogenphosphine mußten oberhalb Zimmertemperatur, falls sie entstehen, längst der Zersetzung anheimgefallen sein. Ob die Wasserstoffbildung unbedingt durch die Reaktion



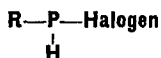
hervorgerufen ist und der P durch die Disproportionierung:



ist fraglich, da man bei der Reaktionstemperatur schon in das Gebiet der thermischen Dissoziation des Phosphorwasserstoffs gekommen ist.

¹⁾ R. HÖLTJE u. F. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 93.

2. Versuche zur Darstellung substituerter Halogenphosphine vom Typus



Da auf diese Weise auch kein Fortschritt zu erzielen war, wurde nun versucht, mit durch organische Radikale stabilisierten Phosphinen den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Die Literatur über die organischen Phosphorverbindungen, die hauptsächlich von MICHAELIS und seinen Schülern untersucht und dargestellt wurden, gab auch keinen Aufschluß über eventuelle Verbindungen des oben bezeichneten Typus. Die Klassen RPH_2 , R_2PH , R_3P sowie R_3PCl_2 sind sowohl für die aliphatischen, als auch aromatischen Reihen fast restlos dargestellt. Ebenso ein symmetrisches Derivat des Diphosphins, und solche, die dem Azobenzol entsprechen. Bemerkenswert ist, daß schon THENARD und A. W. HOFMANN angeben, festgestellt zu haben, daß die methylierten vom Diphosphin abzuleitenden Derivate in Gegenwart von Säuren zu gelben Produkten zerfallen, die dem angeblichen „ P_{12}H_6 “ mit den Formeln vom Typus $(\text{P}_2\text{R})_x$, bzw. „ P_{12}R_6 “ entsprechen würden. Offenbar haben wir es auch hier mit dem Zerfall des Diphosphins zu tun.

Die zuerst mit aliphatischen Phosphinen vorgenommenen Versuche ergeben bis jetzt noch keine einwandfreie Erklärung der Kondensationsvorgänge. Es wurden nach A. W. HOFMANN¹⁾ aus Phosphoniumjodid, Jodmethyl und Zinkoxyd im Einschlußrohr bei 150° die ein- und zweifach methylierten Phosphine dargestellt. Aus dem Reaktionsprodukt der Bombe wurde durch Wasser das Methylphosphin, und durch Natronlauge das Dimethylphosphin in Freiheit gesetzt und durch einen kräftigen Wasserstoffstrom in Fallen der zur Durchführung der Versuche benutzten Apparatur überführt. Nach sorgfältiger Destillation wurde, um spätere Kontrollmessungen mittels des Dampfdrucks zu ermöglichen, der Verlauf der Dampfdruckkurve des Methylphosphins aufgenommen (Fig. 2 und Tabelle 1). Das tensionsreine CH_3PH_2 wurde nun, nachdem vorher verschiedene andere Lösungsmittel benutzt, aber verworfen wurden, in eine Lösung von Jod in Petroläther kondensiert, die im molaren Verhältnis etwa die doppelte Menge Jod enthielt. Die Lösung wurde entfärbt und nach dem Abdestillieren des Petroläthers bei -20° blieb in der Reaktionsfalle fast reinweißes, kristallines Methylphosphoniumjodid zurück (durch Wasser zersetzt in Methylphosphin und Jodwasser-

¹⁾ A. W. HOFMANN, Ber. 4 (1871), 605.

stoff). Die nähere Untersuchung des abdestillierten Petroläthers ergab, daß derselbe noch verschiedene Produkte in Lösung enthielt. Nach vorsichtigem Abfraktionieren des Lösungsmittels blieben bei Temperaturen von -70° bis -40° gelbliche Produkte zurück, die bei höherer Temperatur wieder Methylphosphoniumjodid und außerdem PJ_3 lieferten. Außerdem traten wieder die bekannten gelben Produkte in Erscheinung. Offenbar war es also gelungen, teilhalo-

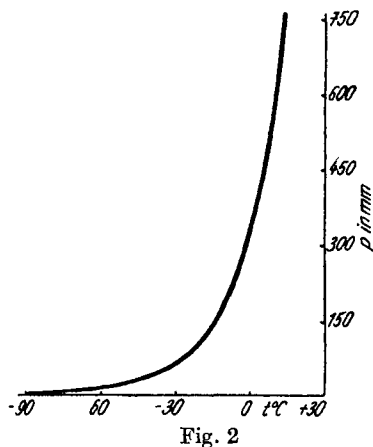


Fig. 2

Tabelle 1
Verlauf der Dampfdruckkurve des $(\text{CH}_3)_3\text{PH}_2$

t $^{\circ}\text{C}$	p mm
-80	2
-75	4
-66	9,5
-52	21
-40	35
-32	54
-26	74
-10	190
-2	301
+14	760

genierte Produkte des Methylphosphins abzufractionieren. Die Isolierung ist aber bis jetzt noch nicht gelungen. Die Versuche werden in größerem Maßstabe fortgesetzt.

Gleichzeitig wurde die Untersuchung der Umsetzungen der aromatischen Verbindungen durchgeführt. Nach den Angaben von MICHAELIS (l. c.) und seinen Schülern wurde aus Benzol, PCl_3 und AlCl_3 als Katalysator $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PCl}_2$ dargestellt, das durch 100stündiges Erhitzen auf 300° in Diphenylchlorphosphin und Phosphortrichlorid zerlegt wurde. Nach sorgfältiger Reindarstellung durch fraktionierte Destillation wurde das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{PCl}$ in eine mit Schliff an die Apparatur angeschlossene Bombe gebracht. Nach vollständigem Abpumpen der Luft wurde eine äquivalente Menge Phosphin auf die Flüssigkeit kondensiert und die Bombe abgezogen. Schon beim Auftauen der festen Kondensate setzte eine lebhafte Reaktion ein, die aus den farblosen Ausgangsprodukten eine gelbe, stark schäumende, sich aufblähende, zähe Masse erzeugte, die durch Kondensation immer wieder mit den im Gasraum befindlichen Teilen in innige Berührung gebracht wurde. Nach einiger Zeit wurde dann die

Bombe im Wasserbad 8 Stunden erhitzt. Unter Ausschluß der Luft wurde sie durch Abbrechen der Spitze im Vakuumschlauch in Verbindung mit der Apparatur geöffnet. Der gasförmige Inhalt erwies sich als tensionsreines Phosphoniumchlorid; auch nach stärkerer Erwärmung gelang es nicht, irgendwelche andere Produkte zu isolieren. Daraufhin wurde der Inhalt der Bombe, eine verschmierte gelbe Masse, erst mit absolutem Petroläther, und dann mit Alkohol ausgeschüttelt. Aus der petrolätherischen Lösung wurde durch Oxydation (Durchleiten von Luft) und Einengen phenylphosphinige Säure abgeschieden, die auf Grund ihrer charakteristischen Reaktionen mit SO_2 und HgCl_2 , sowie ihrer Löslichkeitsverhältnisse in heißem Wasser und ihres Schmelzpunktes identifiziert wurde. Aus dem Methanolauszug gelang es Diphenylphosphinsäure in reichlichen Mengen abzuscheiden. Im übrigen enthielt die Petrolätherfraktion kein Chlor, während aber in dem Methanolauszug, ebenso wie in dem festen gelben Rückstand Spuren Halogen nachweisbar waren. Der gelbe Körper wurde nun im Hochvakuum bei 100° restlos von Methanol und eventuellem Wasser befreit und zur Analyse gegeben. Gefunden wurde

$$\text{C} = 31,55\%, \quad \text{H} = 2,29\%, \quad \text{P} = 62,53\%.$$

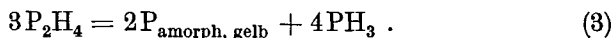
Der Rest von $3,63\%$ ist auf Sauerstoff und einen ganz geringen Gehalt von Chlor zurückzuführen. Der Sauerstoff wurde bei der Aufarbeitung der gelben Produkte an der Luft aufgenommen.

Mit einem zweiten Teil wurde ein thermischer Abbau vorgenommen. Bei $180\text{--}200^\circ$ (Ölbad) wurde etwas Phosphin und dann eine helle Substanz abgegeben, die dem roh bestimmten Schmelzpunkt und der gefundenen Sublimationstemperatur nach als Triphenylphosphinoxid anzusprechen war. Eine Abgabe von Wasserstoff wurde bei sämtlichen aus verschiedenen Ansätzen herrührenden Substanzen auch bei höheren Temperaturen bis 300° nicht festgestellt. Nachdem schon vor Erreichung dieser Temperatur farbloser Phosphor abgegeben wurde, tritt nun eine deutlich sichtbare Veränderung mit dem mittlerweile dunkler gelbrot gewordenem Produkt ein und ziemliche Mengen gelber Phosphor destillieren ab. Die geringen Rückstände die dann noch verbleiben, sind normaler roter Phosphor. Leider gelang es nicht, die abgetrennten phenylierten Produkte rein zu erhalten, da sie in den kälteren Teilen der Apparatur immer wieder mit dem feinverteilten ebenfalls entstandenen Phosphor „reagierten“ bzw. von diesem absorbiert wurden. Offenbar tritt

auch hier wieder die Kondensation zu den immer beobachteten gelben Lösungen und Produkten ein. Bei ihrem thermischen Abbau verhalten sich diese gelben Produkte ganz ähnlich wie der sogenannte feste Phosphorwasserstoff. Dieser gibt auch nur seinen Wasserstoffgehalt zunächst als Phosphin ab, ohne daß eine Zwischenstufe (z. B. etwa P_9H_2 A. Stock) zwischen der Zusammensetzung „ $P_{12}H_6$ “ und dem schließlich zurückbleibenden elementaren Phosphor beobachtet werden könnte. Die von Stock bei 175° beobachtete Farbänderung und die daraufhin erfolgte Untersuchung des soweit erhitzten Körpers soll eine Verbindung der Zusammensetzung P_9H_2 ergeben, von der sich sogar nach anderen Autoren (SCHENCK) organische Derivate ableiten sollen. Hier wurde festgestellt, daß die Farbänderung vollkommen kontinuierlich auftritt und man je nach der Erhitzungstemperatur und nicht zu unterschätzen auch der Dauer, jedes gewünschte Verhältnis P:H erhalten kann. Die dann bei höheren Temperaturen beobachtete Wasserstoffabspaltung (Stock 375°) ist keine des P_9H_2 , sondern bei dieser Temperatur ist schon die thermische Dissoziation des restlichen Phosphins eingetreten, die zum Teil irreversibel ist, da sich die nicht zur Bildung von PH_3 fähige rote Phosphormodifikation abscheidet¹⁾.

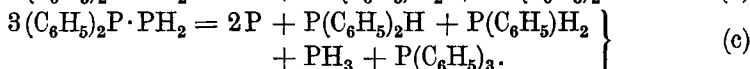
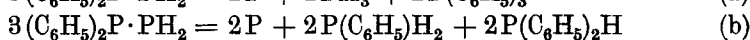
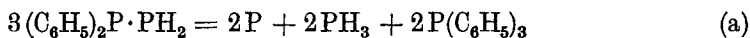
Die Deutung der Zerfallsreaktion des Diphosphins und seiner Substitutionsprodukte

In der vorangehenden Mitteilung wurde für den Zerfall des Diphosphins in PH_3 und „festen Phosphorwasserstoff“ die Gleichung aufgestellt:

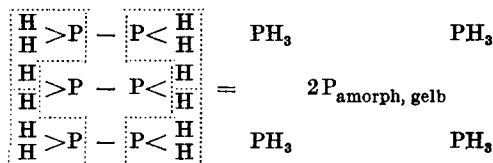


Der amorphe gelbe Phosphor adsorbiert von dem in Freiheit gesetzten Phosphin je nach den Oberflächenbedingungen, unter welchen seine Abscheidung stattfand, variable Mengen PH_3 , die im Mittel 18% betragen und ein einheitliches „festes“ Hydrid $P_{12}H_6$ vortäuschen. Die experimentelle Untersuchung der Reaktion hatte die Abwesenheit irgendwelcher komplizierter Zwischenprodukte wie etwa höherer Homologen des Phosphins dargetan. Stellt man die analoge Gleichung für das Diphenyldiphosphin auf, so erhält man ein System von mehreren Gleichungen, die alle möglichen Kombinationen für die Verteilung der Phenylgruppen auf die vier Phosphinmoleküle der Gleichung (3) darstellen:

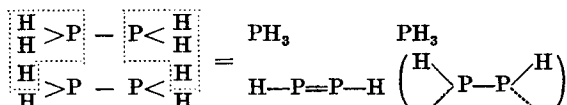
¹⁾ P. ROYEN u. K. HILL, Naturwiss. 24 (1936), 108.



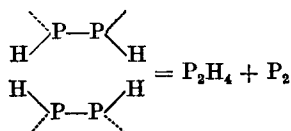
Schreibt man diese Vorgänge in Konstitutionsformeln, so ergibt sich folgendes Bild für Gleichung (3)



Damit soll nicht ausgedrückt werden, daß die Reaktion unbedingt auch trimolekular ablaufen muß. Durch Stoß zweier P_2H_4 -Moleküle kann vielmehr zunächst das Wasserstoffanalogon zu dem von MICHAELIS und KÖHLER als beständige Verbindung dargestellten Phosphobenzol entstehen:

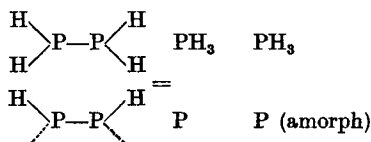


Zwei solche radikalartige Moleküle könnten unter sich weiterreagieren:

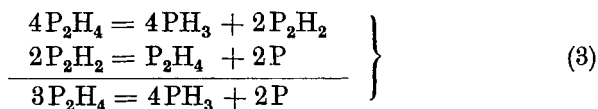


Das P_2H_4 tritt dann erneut mit seinesgleichen in Reaktion. Dieser Vorgang ist von KÖHLER tatsächlich bei Phosphobenzol beobachtet worden, welches beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt glatt in Tetraphenyldiphosphin und amorphen Phosphor disproportioniert. Der Zerfall des Radikals in H_2 und P_2 scheidet aus, da niemals die Bildung von Wasserstoff beobachtet wurde.

Die zweite Möglichkeit ist die, daß das Radikal mit P_2H_4 reagiert



Dies bedeutet aber nichts weiter, als eine Zerlegung der durch das erste Bild angedeuteten Reaktion in eine Folge von zwei Reaktionen. Im Endeffekt werden alle diese Möglichkeiten summarisch durch die Gleichung (3) wiedergegeben. (Die Reaktion der P_2H_2 -Radikale unter sich löst sich in die Summengleichung auf:



d. h., auf vier verbrauchte Moleküle P_2H_4 entsteht ein neues aus den Radikalen, so daß die Gesamtbilanz identisch mit Gleichung (3) wird.)

Man kann nun selbstverständlich nicht genau zwischen den einzelnen Möglichkeiten unterscheiden, da einer kinetischen Bearbeitung in diesem heterogenen Milieu Grenzen gesetzt sind. Überträgt man aber das Schema auf die Umsetzung des Diphenyldiphosphins, so ergeben sich zunächst rein formal eine größere Anzahl von Kombinationen, die durch die Asymmetrie bedingt sind, welche die beiden Phenylgruppen dem Molekül verleihen. Es würde zu weit führen, die einzelnen Formelbilder hier aufzuzeichnen. Im Endergebnis entsprechen sie alle summarisch den Gleichungen (a), (b), (c), und damit der Gleichung (3). Es fragt sich nur, ob in der Tat alle diese Reaktionen stattfinden. Die Aktivierungswärme der einzelnen Teilreaktionen, bei denen es je nach der Stoßart zur Bildung reiner oder substituierter Phosphine kommt, würde verschieden sein und die tatsächliche Verteilung auf die einzelnen Möglichkeiten regeln.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte gelang es, in großen Mengen Diphenyldiphosphin und Monophenylphosphin als die entsprechenden Phosphinigsäuren nachzuweisen. Das Triphenylphosphin ließ sich infolge seines hohen Siedepunktes (in der Literatur als über 360° angegeben), was ein Mitverdampfen des P bedingt, nicht sicher abtrennen. (Versuche, mittels einer völlig anderen Methode der Aufarbeitung, die genauen quantitativen Mengen nachzuweisen, sind im Gange.) Der Nachweis von Di- und Monophenylphosphin bedeutet aber, daß ganz sicher die durch Gleichung (b) und (c) wiedergegebenen Vorgänge stattfinden. Damit ist im Prinzip die Bildungsweise der gelben Produkte bewiesen. Das an sich kompliziertere Schema der Gleichungen (a), (b) und (c) ist als Spezialfall der Gleichung (3) aufzufassen und erhärtet also auch diese.

(Die Möglichkeit, daß Diphosphin unter Kondensation und Austritt von PH_3 oder substituierte Phosphine zu höheren Homologen zusammentritt, wurde nicht berücksichtigt, weil sich keine Anzeichen für deren Existenz ergaben und der Aufbau derartig instabiler Moleküle nicht zu erwarten ist. Die Tendenz der P-P-Bindung ist ja die, sich zu spalten und keine längeren Ketten zu bilden.)

Die Konstitution des gelben Körpers

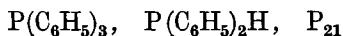
Der gelbe Körper ist nach den oben entwickelten Gleichungen nichts weiter als ein amorphes System von Phosphor und absorbierten Arylphosphinen, von denen jeweils die schwerer flüchtigen wie Di- und Triphenylphosphin am längsten festgehalten werden. Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von P. ROYEN kann man beispielsweise bei $+100^\circ$ nahezu quantitativ im „ P_{12}H_6 “ das absorbierte Phosphin durch Triäthylphosphin ersetzen. Dementsprechend wurde das Monophenylphosphin nur in dem petrolätherischen Auszug gefunden. Von PH_3 fand sich nur eine äußerst geringe Spur vor, die als Beschlag in der Kondensationsfalle gerade noch zu erkennen war. Die Hauptmenge des nach Gleichungen (a) und (c) entstehenden Phosphins ging beim Öffnen des Bombenrohrs als PH_4Cl ab. Aus den oben angegebenen Analysenwerten des gelben Produktes ergeben sich für die Zusammensetzung folgende Atomzahlen

$$\text{P}_{2,01}, \quad \text{C}_{2,63}, \quad \text{H}_{2,27}.$$

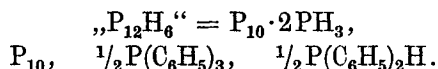
Umgerechnet auf C_6 (Phenylgruppen) ergibt sich das C : H-Verhältnis zu

$$\text{C}_6\text{H}_{5,18}.$$

Dies würde bedeuten, daß auf 5 Phenylgruppen ein freies Wasserstoffatom entfällt. Allerdings ist hier die experimentelle Genauigkeit der Elementaranalyse erreicht. Ein Fehler von 0,1% in der H-Bestimmung, der durchaus annehmbar ist, verschiebt das Verhältnis schon auf $\text{C}_6\text{H}_{4,95}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_{5,4}$. Nimmt man die Analyse als richtig an, so bedeutet dies, daß auf ein Molekül $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein Molekül $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ kommt, daß also der amorphe Phosphor ein hälftiges Gemisch der beiden Phosphine absorbiert. Dies entspricht auch ganz dem Befund, in dem bei dem thermischen Abbau Diphenylphosphin und nicht Monophenylphosphin erhalten wurde. Als ungefähre atomare Zusammensetzung ergibt sich also, bezogen auf je ein Molekül Di- und Triphenylphosphin



oder in Analogie zum



Die Zusammensetzung des gelartigen Systems, das ja keinerlei chemische Verbindung darstellt, ist aber durchaus von der Temperatur abhängig, bei der es im Vakuum von den anhaftenden Phenylphosphinen befreit wurde, wie ja auch „P₁₂H₆“ von Zimmertemperatur an auf jeden beliebigen PH₃-Gehalt gebracht werden kann. Im „P₁₂H₆“ adsorbiert der amorphe Phosphor von dem sehr flüchtigen PH₃ noch 22% seines Gewichtes, das entspricht einem Gehalt von 18% PH₃ bezogen auf „P₁₂H₆“. Im vorliegenden Falle adsorbieren die 10 Grammatome amorpher Phosphor ungefähr 224 g Phenylphosphine, das heißt 75% Flüssigkeit oder bezogen auf „P₁₀ · 1/2 P(C₆H₅)₃ · 1/2 P(C₆H₅)₂H“ etwa 42% des Gewichts. Ohne das Auswaschen mit Alkohol und Petroläther, und das mehrstündige Abpumpen im Hochvakuum würde der Gehalt an Phosphinen zweifellos noch höher sein. Man kommt dann aber nicht mehr zu pulverigen Produkten, sondern schon zu zähen Schmierem. Hier liegt auch der Ansatz zu der Kritik an den Arbeiten von MICHAELIS und seinen Schülern, die schon Derivate des festen Phosphorwasserstoffs beschreiben.

Schon THENARD und A. W. HOFMANN gelangten beim Arbeiten mit Methylhalogen und Natrium- bzw. Calciumphosphid zu einer flüssigen Substanz, die selbstentzündlich war und mit Salzsäure zuerst eine Verbindung gab und dann in ein gelbes Pulver und Trimethylphosphin zerfallen soll. Der gelbe Körper soll einer Zusammensetzung [(CH₃)₂P]_x entsprechen, ist also vermutlich eins der oben beschriebenen Kondensationsprodukte, das statt Phenyl-, Methylphosphine als Adsorbat enthält. A. W. HOFMANN gibt an, die weitere Untersuchung unterlassen zu haben wegen der dabei auftretenden allzu großen Schwierigkeiten.

MICHAELIS (l. c.) war nun der erste, der auf Grund seiner Ergebnisse eine Erklärung der Reaktionsmechanismen, welche der Bildung der von ihm gefundenen gelben Körper entsprechen sollen, gab. Zur Darstellung seines gelben Produktes geht er im Gegensatz zu dem hier angewendeten Diphenylchlorphosphin von Phenyldichlorphosphin und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff aus. Das von ihm erhaltene Reaktionsprodukt ist zuerst harzig, zerfällt dann zu einem schönen gelben Pulver, das auf Grund der Analyse

der Formel C_6H_5PPOH und somit dem Diazobenzol entsprechen soll. Destillierte er aber die anfänglich zähe Masse, so erhielt er außer unverbrauchtem Phosphenylchlorid einen roten Körper, über dessen Eigenschaften er nichts aussagt, der aber wohl nichts anderes als roter Phosphor war. Wie schon gesagt, benutzte er das selbstentzündliche Gemisch beider Phosphine und da das während der Reaktion entweichende Gas nicht mehr diese Eigenschaft hat, nimmt er an, daß das flüssige Phosphin ausschließlich an der Reaktion teilnahm. Aber unter den von ihm angewendeten Bedingungen zerfällt dies restlos in festen gelben Phosphor und PH_3 und nur das letztere reagiert mit dem Phenylchlorphosphin, was die gleichen Kondensationsvorgänge ergibt, wie sie oben an den hier angestellten Versuchen schon beschrieben sind. Das von ihm beschriebene C_6H_5PPOH ist ein zufällig dieses Atomverhältnis ergebendes Adsorbat von Phenylphosphin und phosphenylierter Säure an Phosphor, die während des Versuchs durch Hydrolyse bzw. auch Oxydation entstanden ist. Ein dem Diazobenzol entsprechendes Diphosphobenzol ist der von MICHAELIS dargestellte Körper unter keinen Umständen. In einer späteren Arbeit beschreibt er ein phenyliertes Derivat des festen „ P_4H_2 “ und zwar $C_6H_5P_4H$. Auch hier erhielt er ebenfalls eins der jetzt als Adsorbate anzusprechenden Kondensationsprodukte, dessen Formel er durch die Analysen und durch Oxydation in drei Moleküle Phosphorsäure und ein Molekül Phosphenylsäure beweist.

Zusammenfassung

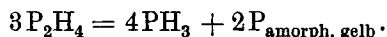
1. Durch Behandeln von PH_3 mit Br_2 , PBr_5 und PCl_5 gelang es unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen nicht mit Sicherheit, die Existenz teilhalogenierter Phosphine nachzuweisen.

2. Eine Übertragung der von Stock entdeckten Reaktion von Halogenwasserstoff mit Silanen in Gegenwart von $AlCl_3$, wobei unter Wasserstoffentwicklung Halogensilane entstehen, auf die Chemie des Phosphors ist nicht möglich.

3. Eine Isolierung der Verbindungen vom Typus $R-\overset{\overset{H}{|}}{P}-Halogen$ gelang wegen eintretender Disproportionierung nicht. Als Endprodukte fanden sich Methylphosphoniumjodid und Phosphortrijodid, wodurch die schon von Stock vermutete Disproportionierungsgleichung bewiesen wird.

4. Mit Hilfe der Kondensation von Diphenylchlorphosphin mit PH_3 gelang es, ein gelbes, amorphes Produkt herzustellen, das 42%

seines Gewichts an adsorbierten phenylierten Phosphinen enthält. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts beweist die Gleichung



5. Die in der Literatur beschriebenen Methyl- und Phenyl-derivate des festen „ P_{12}H_8 “ sind demnach keine chemischen Verbindungen, sondern Adsorbate von Methyl- und Phenylphosphinen an gelbem, amorphen Phosphor.

Herrn Prof. Dr. W. JANDER danken wir für seine wohlwollende Unterstützung, und der eine von uns für die Bereitstellung von Mitteln und die Überlassung eines Arbeitsplatzes, welche die Durchführung des experimentellen Teils gestatteten.

Frankfurt a. M., *Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, im Oktober 1935.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1936.