II. Ueber die Einwirkung von Phosphor-oxäthyl-Verbindungen auf Phosphorchloride und phosphorige Säure.

Von

Dr. E. Chambon.

Nachdem Geuther[1]) die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren genauer untersucht hat, schien es wünschenswerth, dass auch diejenige der Aether und Aethoxylchloride gegen die Chloride und Säuren näher geprüft werde. Ich habe einen Theil der dahin gehörenden Versuche auf Veranlassung des Herrn Prof. Geuther ausgeführt.

1. Phosphorigsäureäther und Phosphorchlorür.

Der Aether wurde nach Mittheilung von Hrn. Prof. Geuther durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf alkoholfreies Natriumalkoholat so dargestellt, dass das mit dem gleichen Volum abs. Aether vermischte Phosphorchlorür allmählich zu dem mit abs. Aether übergossenen Alkoholat tropfen gelassen wurde. Nach beendigter Reaction wurde so lange am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, bis alles Natriumalkoholat umgesetzt war, darauf zuerst der zugefügte Aether im Wasserbade und schliesslich der Phosphorigsäureäther über freiem Feuer im Wasserstoffgasstrom überdestillirt. Durch Rectification wurde er gereinigt.

Die Einwirkung des Phosphorigsäureäthers auf das Phosphorchlorür konnte so vor sich gehen, dass nach der Gleichung:

$$P(OC^2H^5)^3 + 2PCl^3 = 3P\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl^2\end{matrix}$$

das Chlorid der monäthylphosphorigen Säure gebildet werden konnte. Es wurden deshalb beide Theile nach diesem Verhältniss, nämlich 10 Gr. Aether und 16,3 Gr. Chlorür in ein Glasrohr eingeschmolzen und dasselbe im Luftbad auf 130° erhitzt. Nach 5 Stunden zersprang es, an den Scherben war ein dicker Ueberzug von Phosphor zu erkennen. Die Reaction konnte also nicht allein nach obiger Gleichung verlaufen sein. In einem neuen Versuch wurden die beiden Theile wieder in derselben Menge in einem Destillationskölbchen am Rückflusskühler zunächst im Wasserbade

[1]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. Bd. VII, p. 380.

erwärmt. Nach längerem Sieden begann eine Phosphorausscheidung, welche so zunahm, dass bald der ganze Boden des Gefässes mit gelben Flocken bedeckt war. Gleichzeitig entwickelte sich viel Chloräthyl. Nach etwa 18stündiger Einwirkung hörte die Gasentwicklung auf, das Kölbchen wurde nun in ein Oelbad gebracht. Bei 120° destillirten 12 Gr. über, als die Temperatur bis 200° gestiegen war, entwickelte sich unter Aufschäumen Phosphorwasserstoffgas unter Abscheidung von Phosphor. Die Destillation musste unterbrochen werden.

Das Uebergegangene, welches bei einer neuen Destillation bis 122° wieder ganz überging, konnte durch Fractionirung in Phosphorchlorür und Phosphoräthoxylchlorid $P(OC^2H^5)Cl^2$, nachgewiesen durch Sdp. 117° und Chlorbestimmung, zerlegt werden. Der Rückstand wurde zunächst mit Aether behandelt, darin löste sich aber nur etwa 1 Gr., der sich wie phosphorige Säure verhielt. Darauf wurde mit Wasser behandelt. In der filtrirten sauren Lösung konnte nachgewiesen werden: phosphorige Säure, gewöhnliche Phosphorsäure und Aetherphosphorsäure. Erstere auf bekannte Weise, letztere durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrates, welches grossblättrige Krystalle des Baryumäthylphosphates lieferte.

Aus dem Versuch geht hervor, dass zuerst die Reaction nach obiger Gleichung verläuft, dass aber auf das gebildete Phosphoräthoxylchlorid wieder entweder Phosphorchlorür oder Phosphorigsäureäther einwirkte. Da ersteres indess übrig geblieben war, so konnte es nur der letztere sein, welcher es theilweise verändert hatte. Dass dem so ist, zeigt der folgende Versuch.

2. Phosphorigsäureäther und Phosphoräthoxylchlorid.

In einem Destillationskölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden gleiche Mischungsgewichte, nämlich 15 Gr. $P(OC^2H^5)^3$ und 13,5 Gr. $P(OC^2H^5)Cl^2$ zusammengebracht. Da in der Kälte das homogene Gemisch keine bemerkbare Einwirkung äusserte, so wurde im Wasserbade langsam erhitzt. Schon bei 90° begann eine gelinde Gasentwicklung und eine Abscheidung von gelbem Phosphor, die sich immer mehr und mehr steigerten. Das zuweilen stossweise entweichende Gas war Chloräthyl. Nach beendeter Reaction wurde das Kölbchen

geraume Zeit im Oelbad auf 122°, und als kein Chloräthyl mehr entwich, auf 140° erhitzt, ohne dass etwas überdestillirte. Der Rückstand im Kölbchen wurde nun mit abs. Aether behandelt, worin sich Alles, bis auf den Phosphor, löste, davon abfiltrirt, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der flüssige gelbliche Rückstand für sich destillirt. Er ging über beim Siedepunkt des Phosphorsäureäthers, mit dem er alle Eigenschaften gemein hatte.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$$7\,P(OC^2H^5)^3 + 3\,P(OC^2H^5)Cl^2 = 6\,PO(OC^2H^5)^3 + 4\,P + 6\,C^2H^5Cl.$$

Diese Umsetzungsart erklärt das Auftreten von Phosphor und Aetherphosphorsäure im vorigen Versuch.

3. Phosphorigsäureäther und phosphorige Säure.

Beide Substanzen wurden zu gleichen Mischungsgewichten, nämlich 5 Gr. PO^3H^3 und 10 Gr. $P(OC^2H^5)^3$ zusammengebracht, so dass die in einer Retorte bereitete krystallinische Säure mit dem Aether übergossen und die Retorte mit einem Rückflusskühler verbunden wurde.

Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen im Wasserbade, wobei die geschmolzene phosphorige Säure sich mit dem Phosphorigsäureäther homogen mischte, noch beim weiteren Erhitzen im Oelbade war Einwirkung bemerklich. Als das Oelbad 200° warm war, destillirte eine stark nach Phosphorwasserstoff riechende Flüssigkeit (7,5 Gr.) über, die sich als unveränderter Phosphorigsäureäther erwies. Der Rückstand in der Retorte bestand aus phosphorsäurehaltiger phosphoriger Säure. Eine Einwirkung hatte also nicht stattgefunden, nur ein Theil von phosphoriger Säure war in der hohen Temperatur für sich zersetzt worden.

Wäre der Phosphorigsäureäther: $\overset{V}{P}O(OC^2H^5)^2C^2H^5$ constituirt so hätte durch die phosphorige Säure eine Reduction desselben zu $P(OC^2H^5)^2C^2H^5$ eintreten sollen, was nicht geschehen ist.

4. Phosphoräthoxylchlorid und phosphorige Säure.

Die Einwirkung beider Substanzen konnte nach Analogie der Einwirkung von Phosphoräthoxylchlorid auf Phosphorigsäureäther (vergl. 2) vor sich gehen, nämlich nach der Gleichung:

$$\text{I. } 3P\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl^2\end{matrix} + 7P(OH)^3 = 6PO^4H^3 + 4P + 3C^2H^5Cl + 3ClH$$

oder aber nach folgender Art:

$$\text{II. } 3P\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl^2\end{matrix} + 2P(OH)^3 = 3P\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\\OH\end{matrix} + 2POCl + 2ClH,$$

wonach das Chlorid einer einbasischen phosphorigen Säure hätte entstehen können.

Die angewandten Mengen, 10 Gr. krystallisirte PO^3H^3 und 27 Gr. Phosphoräthoxylchlorid, entsprachen dem Verhältniss der beiden Gleichungen. Sie wurden in einer Retorte, verbunden mit Rückflusskühler, zusammengebracht. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, bei 60° im Wasserbade begann eine sehr schwache Gasentwicklung, beim weiteren Erhitzen, als die phosphorige Säure abgeschieden war, begann sich Phosphor abzuscheiden und bald war der Inhalt der Retorte roth gefärbt. Die Gasentwicklung dauerte mehrere Stunden. Der sich entwickelnde Gas bestand aus Salzsäure und Chloräthyl. Nach Beendigung der langsam verlaufenen Einwirkung waren in der Retorte zwei Schichten vorhanden, eine leichtflüssige obere und eine zähflüssige untere. Die erstere wurde abgegossen und destillirt, ihr Gewicht betrug 16,5 Gr. Sie erwies sich als unverändertes Aethoxylchlorid des Phosphors, während die untere Schicht gewöhnliche Phosphorsäure war.

Die Einwirkung war demgemäss nach Art I verlaufen, also analog der Einwirkung von Phosphoräthoxylchlorid auf Phosphorigsäureäther.

Wäre das Phosphorigsäurechlorid von der Constitution: $\overset{V}{P}O.Cl^2.C^2H^5$, so hätte durch die phosphorige Säure nothwendig daraus $\overset{III}{P}Cl^2.C^2H^5$ und Phosphorsäure entstehen müssen. Das ist aber nicht geschehen (vergl. 3).

5. Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür.

Da sich bei den früher angeführten Versuchen gezeigt hatte, dass das Phosphoräthoxylchlorid bei der Umsetzung unter Abscheidung von Phosphor Chloräthyl bilden konnte, so wurde vermuthet, die Umsetzung könne nach der Gleichung:

$$3P(OC^2H^5)Cl^2 + 2PCl^3 = 3POCl^3 + 2P + 3C^2H^5Cl$$

verlaufen, und es wurden deshalb die Mengen diesem Verhältniss nach angewandt, nämlich 10 Gr. $POC^2H^5Cl^2$ und 7 Gr. PCl^3. Beide mischten sich homogen. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, eben so wenig im Wasserbade, das Chlorür destillirte nur in die Höhe, wurde aber im Abflusskühler wieder condensirt und floss zurück. Auch als im Oelbade die Temperatur auf 130° gesteigert wurde, war keine Einwirkung wahrzunehmen, eben so wenig beim längeren Sieden der Flüssigkeit über freiem Feuer.

Nun wurden 10 Gr. der gleichförmigen Mischung in ein Rohr eingeschmolzen und längere Zeit auf 125° erhitzt, es war keine Einwirkung zu bemerken; als aber dann die Temperatur auf 160° gesteigert wurde, konnte die beginnende Abscheidung von Phosphor bemerkt werden.

Die Erhitzung wurde fortgesetzt und die Abscheidung von Phosphor setzte sich fort. Beim Oeffnen des Rohres entwichen grosse Mengen von reinem Chloräthylgas. Nachdem wieder das Rohr zugeschmolzen war und die Operation so lange, als noch Chloräthyl entwich, fortgesetzt war, wog die Flüssigkeit in der Röhre 8 Gr. und war fast ganz reines Phosphorchlorür.

Die Röhre wurde nun im Oelbade auf 130° erhitzt, während ein Strom trockner Kohlensäure hindurch geleitet wurde, und so alles Flüchtige aus ihr entfernt. Der in der Röhre verbliebene feste Rückstand wurde in kaltem Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen Phosphor abfiltrirt und untersucht. Er fällte Eiweisslösung und Baryumchlorid, Argentinitrat weiss, bestand also aus Metaphosphorsäure, daneben waren nur noch geringe Mengen von phosphoriger Säure nachweisbar. Als die Lösung längere Zeit gekocht worden war, war die Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure übergegangen.

Wenn die Einwirkung nach dem Gefundenen nach der Eingangs angeführten Gleichung wirklich verlaufen wäre, so hätte, da nach dem Behandeln des Rückstandes Metaphosphorsäure vorhanden war, durch Einwirkung von Phosphor auf Phosphoroxychlorid in höherer Temperatur Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid entstehen müssen, was, wie ein besonderer Versuch darthat, bei 165° nicht geschieht.

Es blieb also keine andere Erklärung für die Zersetzung übrig, als die, dass das Phosphorchlorür auf das Phosphoräthoxylchlorid überhaupt nicht eingewirkt habe, letzteres sich vielmehr für sich bei der angewandten Temperatur von 160° zersetzt habe

in Phosphorchlorür, Posphor, Chloräthyl und Phosphorsäureanhydrid nach der Gleichung:

$$15P(OC^2H^5)Cl^2 = 15C^2H^5Cl + 5PCl^3 + 4P + P^2O^5.$$

Darauf deutete auch das in grösserer Menge als angewandt gefundene Phosphorchlorür hin. Es wurde deshalb der folgende Versuch angestellt.

6) Phosphoräthoxychlorid für sich erhitzt.

7 Gr. reine Verbindung wurden im geschlossenen Glasrohr längere Zeit auf 165° erhitzt. An den Wänden des Rohres schied sich Phosphor ab, beim Oeffnen entwich viel Chloräthyl. Das Erhitzen und Oeffnen wurde abwechselnd so lange wiederholt, als kein Druck im Innern mehr vorhanden war. Der 2,5 Gr. wiegende flüssige Inhalt wurde destillirt, er besass den Siedepunkt und die Eigenschaften des Phosphorchlorürs. Der Rückstand in der Röhre wurde durch Erhitzen des Rohrs und Einleiten von trocknem Wasserstoffgas auf 120° längere Zeit erhitzt, um etwa vorhandenes Flüchtige noch zu vertreiben, sodann in Wasser gelöst, was unter Erwärmung geschah, und durch Filtration vom abgeschiedenen Phosphor getrennt. Die Lösung enthielt viel Metaphosphorsäure.

Es zersetzt sich also in der That das Phosphoräthoxylchlorid für sich beim Erhitzen auf 165° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid, also nach der in 5., aufgeführten Gleichung.

Auch das Sonnenlicht scheint dieselbe Zersetzung zu bewirken, wenigstens schied ein Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür enthaltendes Rohr darin rothen Phosphor ab. Es wird auch hier das vorhandene Phosphorchlorür gleichgültig sein.

7) Phosphoroxy-äthoxylchlorid für sich erhitzt.

Nach der Zersetzung, welche in höherer Temperatur das Phosphoräthoxylchlorid erleidet, war es wahrscheinlich, dass auch das Phosphoroxyäthoxylchlorid oder das Chlorid der Monäthylphosphorsäure $PO(OC^2H^5)Cl^2$ zerlegt werde. Der Versuch hat dies bestätigt.

8 Gr. desselben wurden im verschlossenen Rohr allmählig erhitzt, bei 140° tritt Zersetzung unter beginnender schwacher

Bräunung ein, bei 160° geht sie leicht von statten. Es scheidet sich an den Wänden eine zähe Substanz aus, indem die Bräunung noch etwas zunimmt, ohne bedeutend zu werden. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Chloräthyl, während die Flüssigkeit reines Phosphoroxychlorid ist und der feste Rückstand mit Phosphorpentachlorid behandelt ohne Einwirkung von Salzsäure zu Phosphoroxychlorid wurde, also keine Metaphosphorsäure, sondern wohl nur Posphorsäureanhydrid war, die Zersetzung also nach der Gleichung:

$$3PO(OC^2H^5)Cl^2 = POCl^3 + P^2O^5 + 3C^2H^5Cl$$

verlief.

Der gebildete Phosphorsäureanhydrid kann hier aus dem Zwischenglied PO^2Cl, d. h. aus dem Metaphosphorsäurechlorid entstanden sein, indem ist:

$$3PO^2Cl = P^2O^5 + POCl^3.$$

Das Metaphosphorsäurechlorid scheint also wenig beständig zu sein.

8) Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid.

Bei der Einwirkung des Phosphorigsäureäthers auf Phosphorchlorür (vergl. 1.) hat sich ergeben, dass sich beide zu Phosphoräthoxylchlorid vereinigen können, indem sie sich in das Chlor theilen, nur wird dort durch gleichzeitige Einwirkung des entstandenen Phosphoräthoxylchlorids auf Phosphorigsäureäther eine weiter gehende Zersetzung bewirkt, beruhend auf dem Uebergang trivalenter Phosphorverbindungen in pentavalente, unter Abscheidung von Phosphor. Bei der Einwirkung zweier pentavalenter Phosphorverbindungen, wie der Phosphorsäureäther und das Phosphoroxychlorid es sind, war also eine Umsetzung im angeführten Sinne ohne wesentliche Nebenproducte zu erwarten, wie sich es auch ergeben hat.

Beide Verbindungen wurden im Verhältniss der Gleichung:

$$PO(OC^2H^5)^3 + 2POCl^3 = 3PO(OC^2H^5)Cl^2$$

in ein Rohr eingeschlossen und während 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich etwas dunkler gefärbt und ergab beim Destilliren, dass sich bereits der grösste Theil zu dem bei 167° siedenden Phosphoroxy-Aethoxylchlorid vereinigt hatte.

Jena, Universitäts-Laboratorium, Juli 1875.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Chambon E.

Artikel/Article: H. Ueber die Einwirkung von Phosphor-oxäthyl-Verbindungen auf Phosphorchloride und phosphorige Säure. 97-103