XIX. Ueber einen neuen Phosphorsäureäther;

von A. Geuther.

Bei der wiederholten Darstellung des Phosphorigsäureäthers nach dem von Williamson mitgetheilten Verfahren von Railton *) aus Phosphortrichlorid und Natriumalkoholat wurde einestheils bemerkt, dass man eine grössere Ausbeute erhält, wenn man gänzlich *alkoholfreies* Alkoholat, als wenn man alkoholhaltiges Alkoholat verwendet, andernteils wurde aber auch beobachtet, dass trotz möglichsten Ausschlusses von Feuchtigkeit, Anwendung von ganz reinem Trichlorid und *sorgfältigsten* Arbeitens doch lange nicht die sich berechnende Menge des Aethers erhalten wird. Die Ursache davon kann nur in zwei Umständen liegen: einmal kann nämlich das noch unzersetzt vorhandene Natriumalkoholat auf den gebildeten Phosphorigsäureäther weiter einwirken und eine Verbindung erzeugen, aus welcher durch Phosphortrichlorid Phosphorigsäureäther nicht wieder regenerirt wird, oder aber das nachtropfende Chlorid wirkt auf den gebildeten Aether und es entsteht eine Verbindung, welche durch das vorhandene Alkoholat sich nicht wieder zu Phosphorigsäureäther umsetzt.

Um darüber Klarheit zu erhalten hat Herr Dr. O. Hergt folgende Versuche angestellt. Zunächst wurde eine etwas geringere Menge von Trichlorid angewandt, als sich für die volle Umsetzung des Alkoholats berechnet. Das Resultat war, dass eine noch geringere Menge von Phosphorigsäureäther als sonst erhalten wurde, dafür aber eine nicht unbedeutliche Menge einer zwischen 150° und 160° siedenden Verbindung.

*) Diese Annalen 92, 348.

Der Theil derselben, welcher zwischen 155° und 158° übergegangen war, wurde der Analyse unterworfen.

0,2457 g lieferten 0,2030 H_2O und 0,3816 CO_2 .

0,2106 g mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht im verschlossenen Rohr bei 120° oxydirt, dann mit Natriumcarbonat eingedampft und geschmolzen, ergaben 0,1450 $Mg_3P_2O_7$. (Durch Zerspringen eines Gefäßes fand hierbei ein kleiner Verlust statt.)

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß Kohlenstoff und Wasserstoff im Mischungsgewichtsverhältniß von 7 : 18 stehen und daß darauf nahezu 1 Mgt. Phosphor kommt, daß für die Substanz also die Formel $PO_4C_7H_{18}$ oder $P_2O_8C_{14}H_{36}$ aufgestellt werden kann.

	Berechnet für $P_2O_8C_{14}H_{36}$	Gefunden
P	15,73	14,5
O	32,49	—
C	42,64	42,4
H	9,14	9,2
	100,00.	

Da dem oben Angeführten zufolge diese neue Verbindung bei Mangel an Phosphortrichlorid, d. h. bei Ueberschuß von Alkoholat sich bildete, so wurden, um das günstigste Verhältniß für ihre Entstehung festzustellen und sie in größerer Menge zu erhalten, folgende Versuche angestellt :

Im Allgemeinen wurde so verfahren, daß von Alkohol völlig freies Natriumalkoholat (durch Erhitzen des Einwirkungsproductes von Natrium auf absoluten Alkohol im Oelbade bei 180° in einem Strom trocknen Wasserstoffgases erhalten) rasch gepulvert, in eine Retorte gebracht und mit absolutem Aether übergossen wurde. Nachdem der Hals der Retorte mit einem umgekehrten Kühler verbunden war, wurde durch einen Scheidetrichter das Phosphortrichlorid, welches vorher mit dem gleichen Volum absoluten Aethers gemischt worden war, langsam zugetropft und häufig durchgeschüttelt. Nachdem alles Chlorid zugetropft war und in der Kälte keine

Einwirkung mehr bemerkt werden konnte, wurde die Retorte noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis zum Sieden ihres Inhaltes erwärmt, danach der Scheidetrichter entfernt und durch ein Zuleitungsrohr für trocknes Wasserstoffgas ersetzt, der Kühler umgedreht und zunächst der Aether aus dem Wasserbad, die höher siedenden Substanzen aber im Oelbad, bei einer allmählich 220° betragenden Temperatur im Wasserstoffstrom überdestillirt. Um etwa mit auftretende Kohlenwasserstoffe, vor Allem etwa gebildetes Aethylen zu erkennen, war das untere Ende des Kühlers dicht mit einer Vorlage und diese wieder durch ein Gasleitungsrohr mit zwei auf einander folgenden und mit Eiswasser gekühlten Cylindern verbunden, von denen der erstere leer war, der zweite aber Brom enthielt.

1. Versuch.

Angewandt wurden 80,6 g Phosphortrichlorid, 134,5 g alkoholfreies Natriumalkoholat.

Das erhaltene Product, welches einen äußerst unangenehmen Geruch nach sehr flüchtigen Aethylphosphinen besaß, enthielt noch geringe Mengen von Aether. Nach mehrmaliger Rectification desselben wurde erhalten 9 g von 75° bis 85° Siedendes (Alkohol), 7 g von 150° bis 160° Siedendes (neue Verbindung).

Ueber 160° Destillirendes war nur in ganz geringer Menge vorhanden. Erst bei mehrmaliger Rectification des zwischen 150 und 160° siedenden Productes entstand durch eine Zersetzung des letzteren mehr davon.

Das vorgeschlagene Brom wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, es schied sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen über Calciumchlorid gewogen und destillirt wurde. Es wog 5,3 g; es destillirte constant bei 130° , war also Aethylenbromid.

Die Lösung des Retortenrückstandes zeigte deutlich die Reactionen der phosphorigen Säure, dagegen nicht die der Phosphorsäuren. Beim trocknen Erhitzen im Röhrchen entwickelten sich stark saure Dämpfe, während der Glührückstand schwach alkalisch reagirte. Seine wässerige, mit Essigsäure sauer gemachte Lösung gab mit Eiweißlösung einen Niederschlag, enthielt also Metaphosphorsäure. Bei dem weiteren Erhitzen des Retortenrückstandes über freiem Feuer entstand Alkohol und bis 200° siedende Producte (Phosphorsäureäther).

Der Retortenrückstand bei dem vierten Versuch reagirte alkalisch; beim Erhitzen entwickelte er brenzliche Producte, wahrscheinlich von der Zersetzung des überschüssigen Natriumalkoholats herrührend. Seine wässerige Lösung gab deutliche Reactionen auf phosphorige Säure, aber kaum merkliche auf Phosphorsäure mit Magnesiumlösung.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieses Versuches, sowie drei weiterer, bei denen das Verhältniß zwischen Phosphortrichlorid und Natriumalkoholat bis auf 1 : 8 anstieg, übersichtlich zusammengestellt :

Einwirkende Substanzen	Angewandte Gewichtsmengen in Grammen	Gewichtsverhältnisse	Mischungsverhältnisse	Erhalten wurden :		
				neue Verbindung (150 bis 160°)	Alkohol (75 bis 85°)	Aethylenbromid (180°)
PCl ₃	80,6	1	1	7 g = 8,7 pC.	9 g = 11,2 pC.	5,8 g = 6,6 pC.
C ₂ H ₅ NaO	134,5	1 1/8	3 1/8	Die Procente sind auf die verwandten PCl ₃ -Mengen berechnet.		
PCl ₃	75	1	1	11 g = 14,8 pC.	18 g = 24,0 pC.	14,5 g = 19 pC.
C ₂ H ₅ ONa	142	2	4			
PCl ₃	18,5	1	1	5 g = 27,0 pC.	4 g = 21,6 pC.	3,5 g = 18,9 pC.
C ₂ H ₅ ONa	56	3	6			
PCl ₃	20,1	1	1	0,7 g = 3,5 pC.	3,7 g = 18,4 pC.	4 g = 20 pC.
C ₂ H ₅ ONa	80,5	4	8	(von 100 bis 190° Siedep.)		

Die bei obigen vier Versuchen erhaltenen Quantitäten der neuen Verbindung wurden zusammen gegeben und durch Rectification zu reinigen versucht. Dabei ergab sich, dafs sowohl niedriger als höher Siedendes, d. h. Alkohol und Phosphorigsäure- resp. Phosphorsäureäther in ziemlicher Menge erhalten wurde, welches dem Product noch beigemengt war, oder sich durch eine bei wiederholter Destillation der neuen Verbindung eintretende Zersetzung aus ihr gebildet haben konnte, denn es ist :

Es wurde aber ferner ein guter Theil regelmäfsig zwischen 155 und 157° Destillirendes erhalten.

Dieses Product stellt eine farblose, eigenthümlich ätherisch riechende *) Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht 0,960 bei 14° und dem corrigirten Siedepunkt 157,5°.

Sie gab bei der Analyse folgende Werthe :

I. 0,2225 g lieferten 0,3507 CO₂ und 0,1855 H₂O.

II. 0,2371 g, zur Phosphorsäurebestimmung wie oben behandelt, gaben 0,1342 P₂O₅.Mg.

Diese Resultate stimmen mit der Formel P₂O₅C₁₄H₃₆ und mit den früher erhaltenen nahezu überein.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₄ H ₃₆ P ₂ O ₅	I.	II.
C	42,64	42,4	43,0
H	9,14	9,2	9,3
O	32,49	—	—
P	15,73	(14,5)	15,8
	100,00		

*) Es ist unrichtig, dafs der *reine* Phosphorigsäureäther, wie Railton angiebt und wie in den Büchern zu lesen ist, einen „unangenehmen“ Geruch besitzt. Der Geruch des reinen Aethers ist durchaus nicht unangenehm, sondern eigenthümlich ätherisch. Nur wenn ihm Aethylphosphine beigemischt sind, wie es beim Rohproduct der Fall ist, tritt der unangenehme Geruch dieser auf.

Was nun die *Entstehungsweise* dieser Verbindung anlangt, so geht aus den obigen Versuchen hervor, daß bei ihrer Bildung eine gröfsere Menge von Natriumalkoholat vorhanden sein muß, als zur Umsetzung des Phosphortrichlorids in Phosphorigsäureäther erforderlich ist. Es ist diese That- sache wahrscheinlich mit einer eigenthümlichen Erscheinung in Verbindung zu bringen, welche man jedesmal bei der Darstellung des Phosphorigsäureäthers beobachten kann, der nämlich, daß beim Zutropfen des Phosphortrichlorids zum Natriumalkoholat eine chokoladebraune Färbung auftritt, welche am intensivsten ist, wenn circa zwei Drittheile der berechneten Menge des ersteren in die Retorte gelangt sind. Bei weiterem Zutropfen des Chlorids verschwindet allmählich diese Färbung wieder, vollkommen aber erst dann, wenn etwa 12 pC. mehr vom Chlorid zugegeben worden ist, als sich für die Umsetzung zu Phosphorigsäureäther berechnet. Diese chokoladebraune Substanz ist wahrscheinlich die Verbindung, welche beim späteren Erhitzen unter Zersetzung den neuen Aether liefert.

Wenn man vom Phosphorigsäureäther ausgehend die Entstehung der neuen Verbindungen darlegen will, so kann dies auf folgende Weise geschehen. Zunächst erinnert man sich des Verhaltens der phosphorigen Säure beim Erhitzen, wobei sie Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff liefert :

Ein Theil der phosphorigen Säure reducirt also einen anderen Theil zu Phosphorwasserstoff. Diese Reduction ist auch für den Phosphorigsäureäther unter gewissen Umständen denkbar, so daß ein Theil desselben zu Triäthylphosphin wird. Nimmt man nun an, daß sich zu 2 Mgt. Phosphorigsäure- äther 1 Mgt. Natriumalkoholat fügt, *wobei der Phosphor pentavalent wird*, so erhält man die zwei monovalenten Reste :

welche beide gemeinschaftlich durch Wegnahme von 1 Mgt. Sauerstoff vom Phosphorigsäureäther dessen Reduction bewirken können. Je drei solcher Reste würden den letzteren zu Triäthylphosphin reduciren nach der Gleichung :

Dies Geschehen würde sich ausgedrückt finden in der Gleichung :

Wirkt nun auf diese zunächst entstandene Natriumverbindung das Natriumalkoholat so ein, daß sich das Natrium in ihr gegen Wasserstoff auswechselt, so entsteht die Verbindung $\text{P}_2\text{O}_5\text{C}_{14}\text{H}_{36}$, d. h. der *neue Aether*. Diese Auswechselung des Natriums gegen Wasserstoff ist auf die Weise denkbar, daß gleiche Mischungsgewichte der Natriumverbindung und des Alkoholats sich unter Natriumoxyd- und Aethylengasbildung umsetzen, nach der Gleichung :

Das Natriumoxyd wirkt aber weiter zersetzend auf Phosphorigsäureäther, unter Bildung von monäthylphosphorigsäurem Salz, Alkohol und Aethylengas, nach der Gleichung :

so daß für die Gesamteinwirkung die folgende Gleichung gelten könnte :

Außer dem neuen Aether entstehen, wie oben mitgeteilt,

in der That Aethylphosphine*), Alkohol und Aethylengas, während im Retortenrückstand äthylphosphorigsaures Salz enthalten ist, somit also alle Producte, welche die obige Gleichung verlangt.

Der neue Aether stellt eine farblose Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, dar, deren Geruch eigenthümlich ätherisch ist, ganz ähnlich dem Geruch, welchen reiner Phosphorig- resp. Phosphorsäureäther besitzt. Beim Destilliren zerfällt er allmählich in Alkohol, Phosphorigsäureäther und Phosphorsäureäther. Durch Wasser wird der Aether nicht sogleich verändert, er verschwindet nicht, selbst beim Erhitzen damit im verschlossenen Rohr auf 100°. Von verdünnter, etwas überschüssiger Natronlauge, bereitet aus 1 Th. Natrium und 15 Th. Wasser, wird er, im verschlossenen Rohr damit auf 80° erhitzt, bald vollständig aufgelöst (angewandt wurden 0,2 g Natrium und 0,5 g Aether). In der Lösung ist kaum eine Spur Phosphorsäure durch Magnesiumlösung nachzuweisen.

Die mit Salpetersäure genau neutralisirte Lösung giebt mit Silberoxyd einen bedeutenden *weißen* Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen sofort unter Reduction braun und schwarz wird, was von *phosphoriger* Säure herrührt. Quecksilberchlorid wird dadurch in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch zu Calomel, schweflige Säure zu Schwefel reducirt. Wird die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 170° erhitzt, so läßt sich nun in ihr mit Magnesiummischung ein bedeutender Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat erhalten. Wird der Aether mit einer alkoholischen

*) Welches Aethylphosphin entsteht, ist nicht nachgewiesen. In der obigen Gleichung ist der Einfachheit halber angenommen, es sei Triäthylphosphin, wahrscheinlich ist aber, daß es leichtflüchtiges Monäthylphosphin ist: $P(C_2H_5)_3 - 2 C_2H_4 = PH_2C_2H_5$.

Natronlösng (angewandt wurden 0,2 g Na, 0,3 g Wasser und 3 g Alkohol auf 0,5 g Aether) im verschlossenen Rohr auf 80° erhitzt, so wird er gleichfalls zersetzt. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, welche mit Alkohol völlig abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet beim Erhitzen im Röhrchen unter Verkohlungs brennbares Gas entwickeln, also aus *ätherphosphorsaurem*, resp. *ätherphosphorigsaurem* Salz bestehen. Ihre wässrige Lösung wurde nicht durch Magnesiainischung gefällt, reducirte aber Quecksilberchlorid zu Calomel. Ihr Glührückstand enthielt gewöhnliche und Pyrophosphorsäure. — Mit festem Natronhydrat zusammengebracht erhitzt sich der Aether bis zum Sieden. Es ist dann sogleich durch Magnesiumsalz mehr Phosphorsäure nachweisbar, als bei Anwendung einer wässrigen Lösung, aber bei weitem nicht alle darin enthaltene.

Diese Reactionen zeigen, dafs bei der Zersetzung der Verbindung ein Theil des Phosphors *pentavalent* und ein Theil *trivalent* austritt, dabei aber *keine* „Unterphosphorsäure“, deren Natriumsalz schwer löslich und deren weifses Silbersalz beim Kochen unverändert bleibt, erzeugt wird, wie es nach der Gleichung :

$$\text{P}_2\text{O}_5\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_7 + 4\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{O}_5\text{Na}_4 + 7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$
 geschehen könnte.

Der neue Aether, welcher zu gleichen Mischungsgewichten aus *Phosphorsäureäther*, aus *Phosphorigsäureäther* und aus *Alkohol* bestehend erscheint, kann als chemische Verbindung betrachtet keine andere Constitution, als die folgende besitzen :