

147. A. Michaelis und H. Köhler: Ueber Phosphenylbromid und einige Derivate derselben.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen siebenzehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

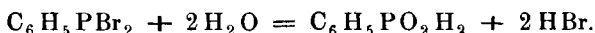
Ich habe früher gezeigt, dass das Phosphenylchlorid sich sehr schwer reduciren, d. h. nur schwer in Phenylphosphin überführen lässt¹⁾. Der einzige bis jetzt gefundene Weg bestand darin, Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid einwirken zu lassen und das erhaltene Produkt mit Alkohol zu zersetzen. Der Vorgang welcher hierbei stattfand war noch nicht völlig klar gestellt und es schien mir hierzu das geeignetste alle Zwischenprodukte genau zu studiren. Ich habe zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. H. Köhler die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure statt Jodwasserstoffsäure untersucht, da die zuerst entstehenden Bromderivate beständiger als die Jodderivate sind.

Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Bromwasserstoffsäure wurde zu Phosphenylchlorid geleitet, welches am umgekehrten Kühler bis zum Sieden erhitzt wurde. Es entwichen Ströme von Salzsäure, welche fast vollkommen frei von Bromwasserstoff waren; gleichzeitig trübte sich das Phosphenylchlorid und es schieden sich nicht unbedeutliche Mengen von Phosphor aus. Die entweichende Salzsäure war zur Absorption in eine Woulf'sche Flasche, welche etwas Wasser enthielt, geleitet. Auf der Oberfläche des letzteren sammelte sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche offenbar von den entweichenden Salzsäuredämpfen mitgerissen war. Diese ergab sich als Benzol. Nachdem in das Chlorid so lange Bromwasserstoffgas eingeleitet war, bis letzteres unabsorbirt entwich, wurde das Produkt im Kohlensäurestrom fractionirt destillirt. Das Thermometer stieg zuerst langsam bis 160°, von da schnell bis 250° und die Hauptmenge ging zwischen 255 bis 257° über. Zwischen diesen Grenzen wurde der Siedepunkt der Hauptmenge auch nach einigen Destillationen constant. Am schwersten ist es, das Produkt von gelöstem Phosphor zu befreien. Am besten erhitzt man einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 250 bis 300°; dadurch wird der Phosphor amorph und scheidet sich aus. Dieser ausgeschiedene Phosphor hat eine prächtig scharlachrothe Farbe, welche er vielleicht einer anhängenden organischen Verbindung verdankt. Die möglichst gereinigte Verbindung ergab sich als Phosphenylbromid $C_6H_5PBr_2$

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|----|------------|-----------|--------|
| | | 1. | 2. |
| Br | 59.70 | 59.57 | 59.20. |

¹⁾ Diese Ber. VI, 6.

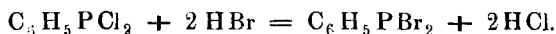
Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht gelb wird und im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers sich trübt. Mit Wasser zersetzt sie sich sehr heftig unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, phosphenyli-ger Säure und etwas Phenylphosphin. Letzteres ist übrigens nur durch seinen Geruch nachzuweisen und lässt sich seiner geringen Menge wegen nicht isoliren. Zersetzt man übrigens etwas des Bromids in einem geschlossenen Raum, so merkt man sogleich in allen Theilen desselben den durchdringenden Geruch des Phenylphosphins. Die Hauptzersetzung erfolgt gemäss der Gleichung:



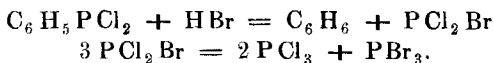
Während also bei der Zersetzung des Phosphenylchlorids mit Wasser sich kein Phenylphosphin bildet, entsteht bei der Zersetzung des Bromids etwas und bei der des Jodids so viel, dass diese Zersetzung als Darstellungsmethode des Phenylphosphins benutzt werden kann.

Trotz aller sorgfältigen Reinigung enthielt das Phosphenylbromid, wenn auch nur in geringer Menge einen festen Kohlenwasserstoff gelöst, der sich beim Zersetzen mit Wasser abschied. Dieser Kohlenwasserstoff bestand seinem Geruch und seinem Schmelzpunkt nach (70 bis 71°) aus Diphenyl.

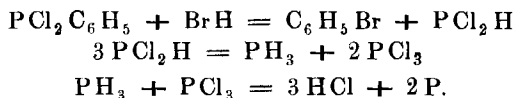
Die bei der fractionirten Destillation des Einwirkungsproductes der Bromwasserstoffsäure erhaltenen niedriger siedenden Fractionen ergaben sich als Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol; alle diese Verbindungen waren aber im Verhältniss zum Phosphenylbromid nur in geringer Menge entstanden. Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid lässt sich also der Hauptsache nach durch die Gleichung ausdrücken:



Die Bildung von Benzol, Phosphorchlorür und Phosphorbromür zeigt aber weiter, dass die Bromwasserstoffsäure, wenn auch nur in geringem Grade, umgekehrt wirkt:



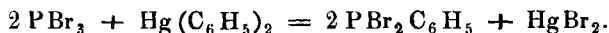
Die Phosphorauscheidung schliesslich scheint mit der Bildung von Monobrombenzol zusammenzuhängen:



Wir haben das Phosphenylbromid auch durch Einwirkung von Phosphorbromür auf Quecksilberdiphenyl¹⁾ erhalten. Die Einwirkung

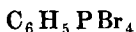
¹⁾ Michaelis und Graeff, diese Berichte VIII, 922.

geht hier schon beim Erhitzen am umgekehrten Kühler vor sich unter Bildung von Quecksilberbromid:



Das so erhaltene Phosphenylbromid erwies sich mit dem auf die vorhin beschriebene Weise dargestellten als identisch. Die Ausbeute bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück. Beim Zersetzen mit Wasser machte sich ebenfalls der Geruch nach Phenylphosphin bemerkbar, nur wurde kein Diphenyl abgeschieden.

Phosphenyltetrabromid



bildet sich unter starker Wärmeentwicklung beim Hinzutropfen von 1 Molekül trockenem Brom zu 1 Mol. Phosphenylbromid als gelbrothe, trockne Masse, welche dem Phosphorpentabromid sehr ähnlich sieht. Das Tetrabromid raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser unter heftigem Zischen, indem sich Phosphenylsäure und Bromwasserstoffsäure bilden:



Beim Erhitzen färbt sich das Tetrabromid dunkelroth und sublimirt dann in sternförmig gruppirten, gelbrothen Nadeln. Die Krystallform der letzteren scheint monoklin zu sein. Es schmilzt bei 207° .

Phosphenylhexabromid



Das Phosphenyltetrabromid vereinigt sich unter schwacher Erwärmung mit noch einem Molekül Brom. Das Hexabromid ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich; mit Wasser zerfällt es in Bromwasserstoff, Brom und Phosphenylsäure. Es sublimirt von 110° an in dunkelrothen Nadeln als das Tetrabromid. Die Nadeln sind breite prismatische Krystalle mit pyramidalen Zuspitzung, scheinbar dem rhombischen System angehörig. Das Hexabromid ist analog dem Chlorbromphosphor PCl_3Br_4 und dem Phosphenylchlorotetrabromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2\text{Br}_4$ zusammengesetzt.

Karlsruhe, März 1876.