

des Luftbades betragen in maximo 1.0<sup>0</sup> C., ein Resultat, wie es in den meisten Fällen genügen und geeignet sein wird, diesem Regulator einer Platz neben den üblichen, oft diffcilen und zerbrechlichen Thermoregulatoren einzuräumen<sup>1)</sup>.

## 275. A. Michaelis und Fr. Graeff: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Zehnte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl wurde bereits von E. Dreher und R. Otto<sup>2)</sup> gleich nach der Entdeckung des Quecksilberdiphenyls studirt, in der Hoffnung, dass sich so Triphenylphosphin bilden werde. Dreher und Otto erhitzen dazu Quecksilberdiphenyl und Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 180<sup>0</sup> und constatirten auch die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid, ohne jedoch ein Phenylderivat des Phosphors, das sich hierbei offenbar gebildet haben musste, isoliren zu können. Später wiederholte F. Schwarze<sup>3)</sup> die Versuche von Dreher und Otto ohne jedoch ein anderes Resultat zu erhalten. Schwarze liess einen Ueberschuss von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl einwirken, konnte aber nach dem Abdestilliren des überschüssigen Phosphorchlorürs, in welchem er das gebildete Triphenylphosphin gelöst vermuthete, nur einen Rückstand erhalten, welcher Spuren von Krystallisation zeigte, der sich aber seiner geringen Menge wegen nicht untersuchen liess. Er constatirte ebenfalls die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid.

Nach diesen negativen Resultaten schien es uns zur endgültigen Entscheidung der Frage vor allem nöthig in sehr grossem Massstabe zu arbeiten. Wir stellten uns zunächst eine grössere Menge von Quecksilberdiphenyl dar. Das dazu nöthige Brombenzol erhielten wir durch Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Jod. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Benzol und bei nur gelindem Erhitzen am Rückflusskühler erhält man so in wenigen Tagen reines bei 154<sup>0</sup> siedendes Monobrombenzol und nur sehr wenig Dibrom-

<sup>1)</sup> Die Firma J. Schöber, Berlin, Adalbertstr. 35, erklärt sich bereit, obige Regulatoren anzufertigen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 153, 130,

<sup>3)</sup> Journal für Chem. (2) 10, 222.

benzol.  $2\frac{1}{2}$  Kg. Brom ergaben so 2000 Gr. Monobrombenzol. Letzteres wurde dann nach der Methode von Dreher und Otto in Portionen von 250 Gr. unter Anwendung von 6 Kg. 1 bis 0.8 procentigem Natriumamalgame in Quecksilberdiphenyl übergeführt. Die Ausbeute bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück; wir erhielten von 2000 Gr. Brombenzol nur 616 Gr. Quecksilberdiphenyl.

Dreher und Otto sowohl als Schwarze hatten angenommen, dass sich auch bei Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorür Triphenylphosphin bilden werde. Dies erschien uns aber bei der grossen Beständigkeit des Quecksilberdiphenyls durchaus unwahrscheinlich, wir vermutheten vielmehr, dass sich so Phosphenylchlorid bilden werde. Schon ein vorläufiger Versuch bestätigte dies durchaus. 10 Gr. Quecksilberdiphenyl wurden mit 34 Gr. reinem bei 76 bis 78° siedenden Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die Flüssigkeit von dem reichlich gebildeten Quecksilbermonophenylchlorid abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Phosphorchlorür übergegangen war, stieg das Thermometer sehr schnell und es destillirte zwischen 216 und 220° etwas einer noch trüben Flüssigkeit über, welche durch nochmalige Destillation vollständig farblos erhalten wurde. Schon die kleine Menge der so erhaltenen Flüssigkeit musste es ihren charakteristischen Eigenschaften zufolge für jeden, der einmal mit Phosphenylchlorid gearbeitet, zur Gewissheit machen, dass sich hier Phosphenylchlorid gebildet habe. Zum sicheren Nachweis wiederholten wir den Versuch mit 30 Gr. Quecksilberdiphenyl und erhielten so etwa 5 Gr. reines, bei 220° siedendes Phosphenylchlorid. 0.2245 Gr. Substanz gaben 0.3562 Gr. Chlorsilber, entsprechend 39.20 pCt. Chlor, während Phosphenylchlorid 39.6 pCt. Chlor verlangt. Aus einem Theil des Phosphenylchlorids wurde zur weiteren Bestätigung Phosphenyltetrachlorid dargestellt und hieraus bei 158° schmelzende Phosphenylsäure erhalten. Danach geht also die Umsetzung zwischen Phosphorchlorür und Quecksilberdiphenyl bei einem Ueberschuss des ersteren nach der Gleichung vor sich:



Danach haben also Dreher und Otto ohne ihr Wissen schon lange vor der Darstellung des Phosphenylchlorids durch den einen von uns Phosphenylchlorid unter Händen gehabt. Uebrigens ist diese Einwirkung als Darstellungsmethode für Phosphenylchlorid nicht zu empfehlen, da die Ausbeute eine sehr geringe und die Darstellung des Quecksilberdiphenyls umständlich ist. Vermittelst des Phosphenylapparates kann man dagegen aus Benzol und Phosphorchlorür durchschnittlich täglich 100 Gr. Phosphenylchlorid, also in 10 Tagen ein Kg. darstellen.

Auch die Entdeckung des Phosphordiphenylchlorids, des Triphenylphosphins, sowie die des Phosphornaphtylchlorids dürfte nun nicht lange mehr auf sich warten lassen. Die Einwirkung von Phosphorylchlorid auf Quecksilberdiphenyl ist schon begonnen und verspricht interessante Resultate. Das Quecksilberdiphenyl giebt übrigens auch hier nur ein Phenyl ab.

Karlsruhe, den 3. Juli 1875.

### 276. F. Beilstein: Ueber Dichlorbenzoëssäure.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Claus und Pfeifer erhielten beim Behandeln von Benzoëssäure mit Salzsäure und chloresurem Kali eine andere Dichlorbenzoëssäure, als Kuhlberg und ich bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Benzoëssäure. Ich habe deshalb die Versuche von Claus und Pfeifer wiederholt und mich überzeugt, dass hierbei, neben der von ihnen beschriebenen, bei  $150^{\circ}$  schmelzenden Säure, die ich  $\beta$ -Säure nennen will, auch gewöhnliche ( $\alpha$ -)Dichlorbenzoëssäure (Schmelzpunkt  $201^{\circ}$ ) entsteht. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Chlorkalk beide Säuren entstehen. Wir untersuchten damals nur die leichter rein zu erhaltenden, schwer löslichen Salze, und konnten daher wohl die  $\beta$ -Dichlorbenzoëssäure übersehen.

Das nach Claus und Pfeifer erhaltene Säuregemisch band ich an Baryt und kochte die Barytsalze wiederholt mit Alkohol aus, wobei aber die Flüssigkeit immer erst nach dem Erkalten abfiltrirt wurde. Hierdurch wurde das so leicht lösliche  $\beta$ -Salz entfernt. Der Rückstand, einige Male aus Wasser krystallisirt, erwies sich als gewöhnliches  $\alpha$ -Salz:  $(C_7H_3Cl_2O_2)Ba + 4H_2O$ . Das Kalksalz  $(C_7H_3Cl_2O_2)Ca + 3H_2O$  krystallisirt in Nadeln. Die freie Säure schmolz bei  $201^{\circ}$ . Es war also gewöhnliche  $\alpha$ -Dichlorbenzoëssäure.

Aus dem in Alkohol leicht löslichen Barytsalz wurde die Säure abgeschieden und letztere wiederholt mit Wasser ausgekocht und immer erst nach dem Erkalten filtrirt, bis die Säure bei etwa  $140^{\circ}$  schmolz. Dann wurde sie an Baryt gebunden und das Barytsalz mehrere Male aus Alkohol krystallisirt. Ich hatte nun reines  $\beta$ -Salz, vollkommen identisch mit dem von mir durch Chloriren der Chlorbenzoëssäure erhaltenen Barytsalz  $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ . 100 Theile Wasser lösen bei  $14.9^{\circ}$  2.52 Theile wasserfreies Salz. Für mein  $\beta$ -Salz fand ich früher bei  $14.4^{\circ}$  2.51 Theile.

Kalksalz  $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$ , Nadeln.