

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 Dichlorbenzoësäure.

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

Claus und Pfeifer erhielten beim Behandeln von Benzoësäure mit Salzsäure und chloresurem Kali eine andere Dichlorbenzoësäure, als Kuhlberg und ich bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Benzoësäure. Ich habe deshalb die Versuche von Claus und Pfeifer wiederholt und mich überzeugt, dass hierbei, neben der von ihnen beschriebenen, bei 150° schmelzenden Säure, die ich  $\beta$ -Säure nennen will, auch gewöhnliche ( $\alpha$ -)Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 201°) 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  $\beta$ -Dichlorbenzoësäure 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°. Es war also gewöhnliche  $\alpha$ -Dichlorbenzoësäure.

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° 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 Chlorbenzoësäure erhaltenen Barytsalz  $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ . 100 Theile Wasser lösen bei 14.9° 2.52 Theile wasserfreies Salz. Für mein  $\beta$ -Salz fand ich früher bei 14.4° 2.51 Theile.

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

Das schön krystallisirte Amid schmolz bei 155° und die freie Säure constant bei 149—150°. Die Identität derselben mit Dichlorbenzoësäure unterliegt daher keinem Zweifel.

In einem Punkte weichen nur meine Beobachtungen von denen von Claus und Pfeifer ab. Letztere fanden den Schmelzpunkt bei 156°, während der höchste von mir beobachtete Schmelzpunkt 150° war. Wahrscheinlich beruht die Differenz in der Verschiedenheit der Thermometer. Doch muss ich bemerken, dass nach dem Verfahren von Claus und Pfeifer die  $\beta$ -Säure nur nach sehr umständlichen Trennungen rein erhalten wird. Die Gewinnung derselben aus o-Chlorbenzoësäure ist viel glatter.

Bis jetzt ist durch Chloriren der Benzoësäure nur die (gewöhnliche) Metachlorbenzoësäure erhalten worden, und demnach wäre die  $\beta$ -Dichlorbenzoësäure eine Metaorthochlorbenzoësäure. Aber es kann auch die Bildung von o-Chlorbenzoësäure, beim Chloriren der Benzoësäure, übersehen worden sein, und dann ist die Constitution der  $\beta$ -Säure noch zu erforschen. Bei der ansehnlichen Menge von  $\beta$ -Dichlorbenzoësäure, die man aus Benzoësäure erhält, dürfte aber doch die erstere Auffassung am wahrscheinlichsten sein.

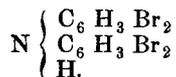
St. Petersburg, Juni 1875.

### 277. R. Gnehm: Ueber Derivate des Diphenylamins.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

#### Brom und Diphenylamin.

Hofmann<sup>1)</sup> erhielt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom einen gelblichen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löst und daraus in schönen Nadeln krystallisirt. Er giebt ihm die Formel:



#### Tetrabromdiphenylamin.

Durch Wiederholung des genannten Versuchs wurde ein Körper erhalten, welcher die von Hofmann aufgestellte Formel besitzt.

Das Tetrabromdiphenylamin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, selbst in heissem Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol. Schmilzt bei 182°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, pag. 160.