

(wie es beim Ausziehen einer Schmelze von geschlämmtem Rutil und kohlensaurem Kali mit Wasser hinterbleibt) in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung unter Zusatz von Wasser kocht, die sich abscheidende weisse Titansäure mit heissem Wasser wäscht, dann trocknet und glüht. Dagegen heisst es in der Zeitschrift: Man solle das saure titansaure Kali mit concentrirter Salzsäure schliesslich unter Zusatz von Wasser kochen, die zurückbleibende weisse Titansäure auswaschen u. s. w. Die Verschiedenheit ist nicht ohne Belang, da die aus der salzsauren Lösung durch Kochen abgeschiedene Titansäure sich schwer behandeln lässt, so z. B. bei Anwendung von reinem Wasser milchig durch's Filter geht. Wird dagegen mit conc. Salzsäure u. s. w. erhitzt, so hinterbleibt die Titansäure als weisser, dichter Rückstand, dessen weitere Verarbeitung keine Schwierigkeiten bietet.

### 382. F. Krafft und V. Merz: Ueber Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei durchgreifender Chlorirung.

(Eingegangen am 25. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Versuche, welche angestellt wurden um die Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe bis zur Erschöpfung einer näheren Prüfung zu unterwerfen, haben, wie dies bereits in einer kurzen Notiz <sup>1)</sup> angegeben wurde, gezeigt, dass Kohlenwasserstoffe der fetten und aromatischen Reihe durch das genannte Agens bei höherer Temperatur Spaltung erleiden. In Folgendem gestatten wir uns, die in dieser Richtung gewonnenen Resultate etwas ausführlicher mitzutheilen.

#### Propan.

Leitet man einen getrockneten Chlorstrom durch Propylchlorür vom Siedepunkt 46.5°, welches mit Jod versetzt ist, so scheidet sich sofort Dreifachchlorjod aus, auf den Kohlenwasserstoff scheint auch bei anhaltendem Durchleiten des Chlors keine tiefergehende Einwirkung stattzufinden. Um daher vom Propylchlorür zu höher gechlorten Derivaten des Propans zu gelangen, muss man dasselbe in Einschmelzröhren mit Chlorjod zunächst auf etwa 100° und dann allmählig auf höhere Temperaturen bis etwa 200° erhitzen. Nach einer jedesmaligen mehrstündigen Einwirkung des Chlorjods wird die gebildete Chlorwasserstoffsäure ausgelassen, die Spitze des Rohrs abgesprengt und durch Einleiten eines raschen Chlorstroms das zurückgebliebene Jod wieder mit Chlor gesättigt. Durch zeitweiliges Schütteln des Einschmelzrohres muss man hierbei den öligen Inhalt mit dem sich bilden-

<sup>1)</sup> F. Krafft und V. Merz, diese Ber. VIII, 1045.

den Dreifachchlorjod vermengen, da dieses sonst die übrige Flüssigkeit mit einer Krystallkruste überziehen und so den weiteren Zutritt des Chlors verhindern würde. Vermittelst dieses Verfahrens hat eine durchgreifende Chlorirung der angewandten Substanz statt; ein oft wiederholtes Erhitzen ist jedoch hierzu nothwendig, sobald man nur etwas beträchtliche Mengen von Propylchlorür verarbeitet, weil man wegen des starken Drucks nicht allzugrosse Quantitäten Chlorjod einschliessen darf.

Man gelangt so gegen 200° zu einem Zeitpunkte, wo keine Chlorwasserstoffsäure mehr gebildet, und das Chlorjod, wenn man nicht ausserordentlich lange erhitzt, nicht mehr verbraucht wird. Sämmtlicher Wasserstoff des Propans ist dann durch Chlor vertreten: denn steigert man jetzt, ohne etwas am Röhreninhalt zu ändern, die Temperatur während einiger Stunden auf 250°, so öffnet sich das Rohr trotzdem ohne Druck. Das überschüssige Chlorjod hat jedoch weiter eingewirkt und während bisher das Produkt nach dem Erhitzen immer aus einem schweren, jodhaltigen Oele bestand, dessen Volumen fortwährend zunahm, haben sich nun farblose, glänzende Krystalle in Tafeln von bis zu Centimeterlänge ausgeschieden, bisweilen untermengt mit überschüssigem Dreifachchlorjod, und daneben befindet sich ein leichtbewegliches, dunkles Oel, welches man von dem übrigen Röhreninhalte leicht durch Abgiessen trennen kann. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, welche das noch vorhandene Jod und Chlor mit Leichtigkeit löst, lassen sich die Reactionsprodukte völlig farblos erhalten.

Der krystallisirte Körper war kein Perchlorpropan, sondern erwies sich bei der Untersuchung sofort als reines Perchloraethan  $C_2Cl_6$ : er schmolz genau wie ein nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestelltes Präparat bei 182.5° (uncorrigirt), unter gleichzeitiger Verflüchtigung in die kalten Theile des Schmelzpunktröhrchens. Auch in den Eigenschaften, namentlich dem campherähnlichen Geruch und der Krystallform stimmten beide Körper überein und verflüchtigten sich schon beim längern Liegen an der Luft. Zur weitem Sicherstellung ihrer Identität wurde der aus Propylchlorür erhaltene Körper mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffkalium behandelt und das Produkt aus dem Wasserbade mit dem Alkohol abdestillirt. Wasser fällte aus dem Destillat ein farbloses, schweres Oel: hieraus liess sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit Leichtigkeit Perchloräthylen gewinnen, welches sehr constant bei 120° (Barom 725<sup>mm</sup>) siedete.

Das oben erwähnte schwere, aber leichtbewegliche und sehr flüchtige, chloroformähnlich riechende Oel ging bei der Destillation fast vollständig bei 75—77° (Brstd. 724<sup>mm</sup>) über und hinterliess nur etwas darin gelöst gewesenes Perchloräthan. Mit dem aus Chloroform direct dargestellten Perchlormethan  $CCl_4$ , für welches nach den An-

gaben der Siedepunkt unter normalem Luftdruck bei 77° liegt, war es in Eigenschaften und Verhalten völlig übereinstimmend.

Zum Nachweis des Perchlormethans in selbst geringen Mengen lässt sich der sehr bemerkenswerthe Umstand benutzen, dass es genau in derselben Weise wie Chloroform die Isocyanür-Reaction giebt. Uebergiesst man einen Tropfen Perchlormethan mit Anilin und concentrirter alkoholischer Kalilösung, so tritt nach einigen Augenblicken, besonders leicht beim Erwärmen, der furchtbare Geruch des Phenylisocyanürs auf. Perchloräthan lieferte, wie zu erwarten war, diese Reaction nicht. Das aus Propylchlorür durch Abspaltung erhaltene Perchlormethan gab beim Behandeln in der angedeuteten Weise ebenfalls sofort die Phenylisocyanür-Reaction.

Da anzunehmen war, dass der eben mitgetheilten Bildung von Perchloräthan und Perchlormethan aus Propylchlorür diejenige von Perchlorpropan vorhergehe, so wurden Versuche zur Erlangung dieses letzteren ausgeführt. Dieselben ergaben in der That das gewünschte Resultat, als normal siedendes Trichlorhydrin aus Glycerin (welches wegen seines schon beträchtlichen Chlorgehaltes dem gegen weitere Chlorirung sehr beständigen Propylchlorür für diesen Zweck vorzuziehen ist) mit Chlorjod erhitzt wurde, so lange bis dies bei 200° nicht mehr einwirkte. Nach dem Waschen des Productes mit Natronlauge wurde dasselbe zur Entfernung allenfalls gebildeter Spaltungsproducte der Destillation unterworfen, bis das Thermometer auf 267° gestiegen war. Der hierbei bleibende, alsbald erstarrende Rückstand erwies sich bei der Analyse als reines Perchlorpropan.

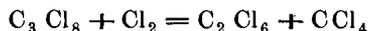
	Gefunden.	Berechnet für C <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> .
Kohlenstoff	11.42 pCt.	11.25 pCt.
Chlor	88.42 -	88.75 -

Es destillirte vollständig bei 268—269° (Barom. 734<sup>mm</sup>) über — Cahours giebt für ein als Perchlorpropan beschriebenes Oel 280° an (Compt. rend. de l'Acad. franç. 31, 291.) — und zeigte dabei genau die Zersetzungserscheinungen, die auch das gleich zu beschreibende aus Isobutyljodür erhaltene Perchlorpropan aufweist und welche, da sie für dieses Product bereits untersucht worden waren, auch dort besprochen werden sollen.

Als Gleichung für die Umbildung des Propans in Perchlorpropan hat man:



für den Uebergang dieses letztern in Perchloräthan und Perchlormethan:



Isobutan.

Aus Isobutylalkohol lässt sich Isobutyljodür in reinem Zustande und in beliebig grossen Mengen leicht nach dem Verfahren von Butt-

lerow<sup>1)</sup> gewinnen. Wenn man über dasselbe getrocknetes Chlorgas streichen lässt, so tritt eine energische und andauernde Reaction ein. Unter Ersetzung des Jods im Jodür scheidet sich zunächst Dreifachchlorjod aus und hierauf findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entweichen von Salzsäuregas durchgreifende Ersetzung des Wasserstoffs im Isobutan durch Chlor statt. Schliesslich kann man der Reaction durch Erwärmen im Oelbad, zuletzt bis auf 120° nachhelfen. Das so erhaltene schwere Oel füllt man ohne weiteres mit-sammt dem Chlorjod in Einschmelzröhren und verfährt um die Perchlorirung des Isobutans zu Ende zu führen in der schon beim Propylchlorür beschriebenen Weise.

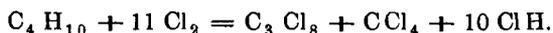
Erhitzt man das gechlorte Isobutan, wenn bei 180—190° kein Salzsäuregas mehr entweicht, mit Chlorjod noch einige Stunden auf 200—210° und hierauf zur grösseren Sicherheit noch kurze Zeit auf etwa 240°, so erhält die Röhre, welche sich schliesslich ohne Druck öffnet, ein schweres Oel, das sich mit Natronlauge reinigen lässt. Destillirt man dasselbe mit in die Flüssigkeit eingetauchtem Thermometer, so geht zunächst bei 75° Perchlormethan über, welches durch weiteres Rectificiren leicht gereinigt werden kann und sofort die Isocyanürreaction liefert. Wird mit der Destillation fortgefahren, so erhält man bei etwa 180° eine minimale Menge von Perchloräthan (Schmelzp. 182.5°), woraus hervorgeht, dass ein kleiner Theil der perchlorirten Substanz schon in der letzten Spaltungsphase angelangt ist. Hierauf steigt das Thermometer sofort auf 267° (Brstd. 823<sup>mm</sup>, Therm. in Dpf. 130°) und das gebildete Perchlorprodukt destillirt vollständig innerhalb eines Grades über. Wenn dieses Destillat — ein Oel aus welchem sich meistens Krystalle ausscheiden — von neuem der Destillation unterworfen wird, so gehen die ersten Antheile bereits unter 80° über, das Thermometer steigt nur allmähig und steht wieder auf 267°, nachdem etwa schon ein Drittheil der Substanz überdestillirt ist. Der ganze Rest hat dann wieder wie vorher einen constanten Siedepunkt und zeigt beim nochmals wiederholten Destilliren genau dieselben Erscheinungen.

Offenbar lag hier ein Körper vor, welcher sich bei der Destillation partiell zersetzt und zwar unter Bildung niedriger siedender Produkte. Wird deshalb die Destillation sofort unterbrochen, nachdem das Thermometer auf 267° gestiegen ist, so erstarrt nun der Rückstand nach wenigen Augenblicken zu einer glasigen, von Rissen durchsetzten Masse. Die Analyse des so erhaltenen Produktes ergab auf die Zusammensetzung des Perchlorpropans scharf stimmende Zahlen.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 561.

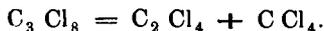
	Gefunden.	Berechnet für $C_3 Cl_8$ .
Kohlenstoff	11.23	11.25
Chlor	88.47	88.75.

Für den Uebergang des Isobutans (Isobutyljodürs) in Perchlorpropan und Perchlormethan hat man die Gleichung:



Das aus dem Butyljodür erhaltene Perchlorpropan stimmt mit demjenigen aus Trichlorhydrin durchaus überein. Beide Körper sind in Weingeist, Aether, Benzol und sogar in Ligroin ungemein leicht löslich und werden beim Verdunsten der Lösungen als blättrig bis schuppig krystallinische Massen zurückgelassen. Ihr Schmelzpunkt lag gegen  $160^{\circ}$  und änderte sich auch nicht nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen. Mit denselben geht das Perchlorpropan übrigens nur langsam über und ist überhaupt viel weniger flüchtig als das Perchloräthan; bei diesem fallen das Schmelzungs- und Siedephänomen so zu sagen in einen Punkt zusammen, während sie beim Perchlorpropan durch einen weiten Temperaturabstand geschieden sind. Der Geruch des Perchlorpropans erinnert wie derjenige des Perchloräthans an Kampher, ist jedoch wegen geringerer Flüchtigkeit der Propanverbindung sehr merklich weniger penetrant.

Erhitzt man das Perchlorpropan für sich im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf  $300^{\circ}$ , so geht es in eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche ohne einen Rückstand zu lassen, von  $75$  bis  $122^{\circ}$  siedet (Barom.  $727^{mm}$ ). Durch sorgfältiges Fractioniren liessen sich daraus Perchlormethan und Perchloräthylen in fast reinem Zustande erhalten. Ersteres siedete bei  $75 - 78^{\circ}$ , gab mit Anilin und alkoholischer Kalilauge die Isocyanürreaction und hatte die übrigen Eigenschaften des Perchlormethans. Das Perchloräthylen liess sich leicht auf den Siedepunkt  $119 - 121^{\circ}$  bringen und lieferte mit Chlorjod beim Erhitzen — übrigens auch schon bei gewöhnlicher Temperatur — das leicht zu identificirende Perchloräthan. Hiernach zerfällt das Perchlorpropan unter dem Einflusse der Wärme im Sinne der folgenden Gleichung:



Geht man beim Erhitzen des Isobutans mit Chlorjod auf  $250^{\circ}$ , so werden, wie die aus Früherem sich voraus sehen lässt, dieselben Endprodukte erhalten, wie aus dem Propan — also Perchloräthan und Perchlormethan. Der Röhreninhalt hat nach beendigter Reaction genau dasselbe Aussehen, wie früher gelegentlich der Spaltung des Propylchlorürs beschrieben wurde. Man erblickt demgemäss schöne, farblose Tafeln, welche von einer dunkeln, leicht beweglichen Flüssigkeit umgeben sind. Einmal sublimirt, schmolzen die Krystalle bei  $182.5^{\circ}$  und waren somit reines Perchloräthan. Gefunden 10.11 und

89.72 pCt. Kohlenstoff und Chlor, ber. für  $C_2 Cl_6$  10.13 und 89.87 pCt. — Die leicht bewegliche Flüssigkeit siedete nach zuvoriger Wegschaffung der Halogene von  $75-76^{\circ}$  (Brstd.  $721^{mm}$ ), gab mit Leichtigkeit die Isocyanürreaction und ist somit zweifellos Perchlormethan.

Die Ausbeute an Perchlorkohlenstoffen war in allen mitgetheilten Fällen überaus reichlich und konnten irgend welche Nebenprodukte nicht nachgewiesen werden.

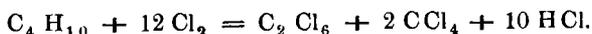
Es war von Wichtigkeit festzustellen, dass bei den beschriebenen Versuchen das Perchloräthan und das Perchlormethan unabhängig von einander und als directe Spaltungsprodukte der erwähnten Körper entstehen.

Aus Chloroform dargestelltes Perchlormethan wurde daher mit dergleichen Gewichtsmenge Jod (welches letztere bei höherem Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit Chlorjod sich oft in freiem Zustande in in den Versuchsröhren vorfindet) etwa 20 Stunden auf  $290-300^{\circ}$  erhitzt; es erlitt jedoch dabei keine nachweisbare Veränderung.

Anderseits haben wir Perchloräthan mit vielem überschüssigem Dreifachchlorjod während circa 10 Stunden auf  $300-330^{\circ}$  erhitzt. Die angewandte Substanz wurde nach dem Abwaschen mit Natronlauge und dem Trocknen, mit einem durch ihre grosse Flüchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht erklärlichen Gewichtsverlust von  $4-5$  pCt., ganz intact zurück erhalten.

Hieraus erhellt, das Perchlormethan und Perchloräthan unter den Versuchsbedingungen nicht ineinander übergehen.

Berücksichtigt man die Zersetzung des Isobutans (Isobutyljodürs) durch Chlorjod in Perchlorpropan und Perchlormethan, ferner den Zerfall des Perchlorpropans durch eine höhere Temperatur in Perchloräthylen und Perchlormethan, dann endlich den Uebergang des Perchloräthylens durch Chlor in Perchloräthan, so ergibt sich für den Uebergang des Isobutans in Perchlormethan und Perchloräthan ganz ungezwungen der folgende Verlauf von Metamorphosen. Das Isobutan geht durch Einwirkung von Chlorjod bei einer bestimmten Temperatur wahrscheinlich zunächst in Perchlorisobutan über (darüber müssen weitere Versuche entscheiden — vielleicht tritt sogar schon vor der vollständigen Chlorirung Spaltung ein), dieses zerfällt in Perchlorpropylen und Perchlormethan, das Perchlorpropylen wird in Perchlorpropan verwandelt und dieses spaltet sich weiter in Perchlormethan und Perchloräthylen, welches letztere in Perchloräthan übergeht, so dass man endlich als die Produkte einer durchgreifenden Wechselwirkung von Isobutan und Chlor nur Perchlormethan und Perchloräthan erhält. Die folgende Gleichung zeigt das Verhältniss der Ingradientien der Reaction und der Endprodukte:



Ob Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit mehr Kohlenstoffatomen analoge Spaltungsverhältnisse zeigen, werden weitere Versuche klar legen, indessen scheint dieses nicht durchgehends der Fall zu sein.

Im Anschluss an die eben beschriebenen Versuche in der Fettreihe wurden auch einige Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt. In dieser Richtung liegt eine Mittheilung von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> vor, wonach sie aus Toluol und Tawildarow aus Xylol Perchlorbenzol erhalten haben, ohne indessen weitere Spaltungsprodukte zu berücksichtigen. Die nachfolgenden Versuche zeigen nun, was zu erwarten war, dass die Kohlenwasserstoffe der eigentlichen Benzolreihe bei der Einwirkung von Chlorjod mit Leichtigkeit neben dem immer entstehenden Perchlorbenzol Perchlorkohlenstoffe der Fettreihe liefern.

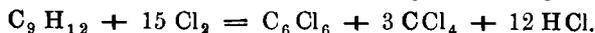
#### C u m o l.

Cumul (Trimethylbenzol) vom Siedepunkte 165—167° wird von übergeleitetem Chlorgas bei Gegenwart etwa des gleichen Gewichtes Jod mit sehr grosser Heftigkeit angegriffen, indem Chlorwasserstoffsäure stromweise entweicht. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei von langen Krystallnadeln, die auch bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors ihr Aussehen kaum ändern. Das so erhaltene Produkt wird zur Vollendung der Perchlorirung mit Chlorjod im Einschmelzrohr erhitzt. Wenn dieses bei etwa 200° nicht mehr einwirkt, so besteht der Röhreninhalt aus feinen, glänzenden mit einander verfilzten Nadeln und einem schweren, jodhaltigen Oele.

Das letztere wird nach dem Abgiessen, Behandeln mit Natronlauge und Trocknen destillirt. Es ist dann eine farblose, schwere aber leicht bewegliche und chloroformähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 75—76° (Barom. 727<sup>mm</sup>). Die mit grosser Leichtigkeit erfolgende Isocyanürreaction liess keinen Zweifel an ihrer Identität mit Perchlormethan.

Die daneben entstandenen Krystallnadeln sind nichts anderes als Perchlorbenzol, welches nach dem Waschen mit Alkohol sofort bei 222.5° schmolz und ohne Zersetzung bei 306—307° siedete (Barom. 721<sup>mm</sup>; Therm. in Dampf bis 130°). Ein durch Chlorirung von Benzol bei Gegenwart von Antimonchlorid dargestelltes Präparat zeigte unter gleichen Verhältnissen denselben Schmelz- und Siedepunkt.

Das Zerfallen des Trimethylbenzols bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor findet seinen Ausdruck in der folgenden Endgleichung:



<sup>1)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm. 150, 309 ff.

## C y m o l.

Cymol aus Kampher vom Siedepunkte  $175^{\circ}$  verhält sich bei Gegenwart von Jod gegen übergeleitetes Chlorgas ganz wie das Cumol. Das bei schliesslichem Erwärmen im Oelbad resultirende Produkt besteht in glänzenden Krystallnadeln, deren Perchlorirung im zugeschmolzenen Rohr bald zu Ende geführt wird. Treibt man hierbei die Temperatur bis auf  $250^{\circ}$ , so sind die einzigen Endprodukte Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloräthan — das letztere und die Hälfte des zweiten offenbar gebildet durch vollständige Spaltung der im Cymol enthaltenen Propylgruppe, die bei etwa  $200^{\circ}$  wahrscheinlich Perchlorpropan als solches abspaltet.

Hierfür spricht wenigstens der Umstand, dass einmal, als die letztgenannte Temperatur nicht viel überschritten worden war, kleine Mengen eines Körpers erhalten wurden, welcher nach den Eigenschaften und dem Siedepunkte wohl kaum etwas anderes als Perchlorpropan gewesen sein kann. Die Nothwendigkeit abzuschliessen, hat uns verhindert den bezüglichen sehr zeitraubenden Versuch in grösserm Maassstabe zu wiederholen.

Zum Nachweise der genannten, in reichlicher Menge gebildeten Substanzen trennt man zunächst das im Rohr vorhandene Oel von den auch hier enge verfilzten, langen aber feinen Krystallnadeln. Diese letztern, mit Natronlauge und heissem Weingeist gewaschen, schmelzen bei  $222.5^{\circ}$  und sieden bei  $306 - 307^{\circ}$  (Barom.  $721^{\text{mm}}$ ), wodurch sie sich unzweifelhaft als Perchlorbenzol dokumentiren. Eine Verbrennung ergab 25.34 pCt. Kohlenstoff, während die Formel  $C_6 Cl_6$  25.26 pCt. verlangt. Das vom Perchlorbenzol abgeessene Oel wird nach Entfernung der Halogene destillirt. Man erhält daraus zuerst Perchlormethan als schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach wiederholtem Rectificiren bei  $75 - 76^{\circ}$  siedet und mit Leichtigkeit die Isocyanürreaction giebt. Das Thermometer steigt, nachdem das Perchlormethan abdestillirt ist, rasch und es geht bei  $180 - 190^{\circ}$  Perchloräthan über, welches sich durch Sublimiren leicht ganz rein erhalten lässt. Im Rückstande befindet sich dann noch etwas Perchlorbenzol. Die Zersetzung des Cymols durch Chlor lässt sich danach in folgende Endgleichung zusammenfassen:



In Bezug auf die Beständigkeit des Perchlorbenzols wurden einige Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass es selbst bei sehr anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod auf  $300^{\circ}$  unangegriffen bleibt.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass Diphenyläthan, Anthracen und Phenanthren wenigstens bei  $300^{\circ}$  durch Dreifachchlorjod noch keine wesentliche Spaltung erleiden.

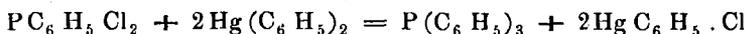
Wenn die hier mitgetheilten Versuche auch noch in verschiedenen Richtungen ergänzt und ausgedehnt zu werden verdienen, so liefern sie doch schon ein ziemlich klares Bild von dem Verhalten, welches das Chlor in ähnlichem Sinne wie der Sauerstoff bei durchgreifender Einwirkung auf Kohlenwasserstoff zeigt. Zu einlässlicheren theoretischen Folgerungen reichen die vorliegenden Thatsachen natürlich noch lange nicht aus. Dass die Spaltungen bei der Perchlorirung von Körpern nicht selten zu Schlüssen über ihre Constitutionen werden dienen können, ist wohl nicht zweifelhaft. — Wir werden, obschon die Verhältnisse eine gemeinschaftliche Weiterverfolgung der hier einschlägigen Untersuchungen nicht gestatten doch dieselben fortsetzen, neben den Kohlenwasserstoffen verschiedene Derivate in den Kreis der Betrachtungen ziehen, so wie auch das Brom auf sein Verhalten in dieser Richtung eingehender prüfen, worüber wir uns seiner Zeit Mittheilung zu machen vorbehalten.

Zürich, Universitätslaboratorium, 23. October 1875.

### 383. A. Michaelis und Fr. Graeff: Ueber Diphenylphosphinsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, elfte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphorchlorür sich Phosphorylchlorid bildet. Es lag danach nahe die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorylchlorid zu studiren, um so Diphenylphosphorchlorür und Triphenylphosphin zu erhalten. Vermischt man eine klare Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol mit Phosphorylchlorid, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen Quecksilbermonophenylchlorid in schönen Krystallen aus; schneller geht die Umsetzung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr vor sich. Wir wandten zunächst beide Substanzen in Verhältnissen an, welche der Gleichung



entsprechen und erhitzen einige Stunden auf 160°. Es wurde dann das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol, in welchem unverändertes Quecksilberdiphenyl und gebildetes Quecksilbermonophenylchlorid sehr schwer löslich sind, extrahirt, filtrirt und abdestillirt. Es hinterblieb ein schwarzes, zähes Oel, welches keine Spur von Krystallisation zeigte und sich beim Destilliren zersetzte. Dasselbe löste

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 922.