

Die Verflüchtigung des Quecksilbers geht im Diphenylamindampf noch ziemlich rasch vor sich, so dass es wahrscheinlich möglich sein wird, auch unterhalb 300⁰ gut definirte Amalgame zu erlangen. Andererseits sollen Versuche vorgenommen werden, um bei der Temperatur des siedenden Cadmiums und Zinks bestimmte Legirungen gerade dieser Metalle zu erhalten.

Anlässlich der Mittheilung der HH. J. Stenhouse und E. Grove in diesen Ber. IX, 682, worin sie hervorheben, dass das Naphtalin, welches bei der Gewinnung der β -Naphtalinsulfosäure abfällt und von Hrn. Weith sowie von mir als unverändert bezeichnet worden ist, doch verhältnissmässig viel Schwefelverbindungen enthalte, muss ich gestehen, dass uns diese Abfälle wenig interessirt haben, weil sie eben für unsern Zweck ganz gleichgültig waren. Wir hatten indessen eine Probe mit Wasser destillirt und dabei sehr wenig unflüchtigen Rückstand erhalten. Dass übrigens der nichtflüchtige Rest Sulfonaphtalid sein oder enthalten mochte, konnte uns schon damals nicht unbekannt sein, da solche Körper von Berzelius¹⁾ bereits 1838 dargestellt, sowie genau beschrieben worden sind und überdies in den meisten chemischen Handbüchern (Gerhardt, Strecker, Limpricht u. s. w.) erwähnt werden.

Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 2. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I.

275. W. Kelbe: Ueber Naphtylphosphinsäure.

Nachdem A. Michaelis und Fr. Graeff²⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phosphenylchlorid entsteht, lag es nahe, durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl die entsprechende Naphtylverbindung und deren Derivate darzustellen. Quecksilberdinaphtyl wurde mit überflüssigen Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Glasrohr einige Zeit auf 200⁰ erhitzt, dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit abgegossen, der krystallinische Rückstand mit Phosphorchlorür ausgezogen, filtrirt und die gesammte Flüssigkeit destillirt. Nachdem das Phosphorchlorür übergegangen, stieg das Thermometer sehr schnell und es ging gegen 250⁰ eine ölige Flüssigkeit über, die jedoch noch keinen ganz constanten Siedepunkt zeigte. Da die Menge derselben (7.5 gr.) zur Reinigung durch fractionirte Destillation zu gering war, so zog ich es vor, die Verbindung — die aller Analogie nach Naphtylphosphorchlorür

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 28, 30.

²⁾ Diese Ber. VIII, S. 922.

$C_{10}H_7PCl_2$ sein musste — in die entsprechende Phosphinsäure überzuführen. Dazu wurde zu dem hochsiedenden Destillat Chlor geleitet, welches unter starker Wärmeentwicklung absorbiert wurde, bis die ganze Masse fest geworden war. Das so gebildete Tetrachlorid $C_{10}H_7PCl_4$ wurde dann mit Wasser zersetzt. Die Zersetzung geht unter starkem Erwärmen und Entweichen von viel Salzsäure vor sich. Beim Erkalten des Filtrats krystallisierte die Säure sogleich in fast zolllangen, büschelförmig gruppirten, farblosen Nadeln aus. Nach dem Trocknen bei 100^0 ergab die Analyse:

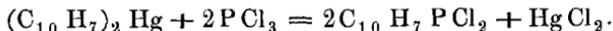
	Berechnet.	Gefunden.
C	57.69	57.73
H	4.33	4.49.

Ausserdem wurde qualitativ nachgewiesen, dass die Verbindung eine reichliche Menge von Phosphor enthielt.

Die Naphtylphosphinsäure $C_{10}H_7PO(OH)_2$ krystallisirt, wie schon angegeben, in langen Nadeln und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Sie schmilzt bei 190^0 . Stärker erhitzt, geht sie wie die Phosphenylsäure in eine glasige Masse über, die wahrscheinlich Pyronaphtylphosphinsäure ist und an feuchter Luft unter Regenerirung von Naphtylphosphinsäure trüb und krystallinisch wird. Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt sie unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure: $C_{10}H_7PO(OH)_2 = PO_3H + C_{10}H_8$.

Das naphtylphosphinsäure Silber $C_{10}H_7PO(OAg)_2$ fällt als weisser, am Licht sich leicht dunkel färbender Niederschlag beim Versetzen von naphtylphosphinsaurem Ammoniak mit Silbernitrat aus. Es ist in Ammoniak sowohl als in Salpetersäure leicht löslich.

Durch diese Bildung der Naphtylphosphinsäure ist nachgewiesen, dass das ursprüngliche hochsiedende Destillat hauptsächlich aus Naphtylphosphorchlorür $C_{10}H_7PCl_2$ bestand. Der bei der Bildung desselben hinterbleibende Rückstand enthielt neben Quecksilbernaphtylchlorid auch Sublimat. Bei hinreichend langem Erhitzen geht also die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl nach der Gleichung vor sich:



Ich bin damit beschäftigt, Quecksilberdinaphtyl in grösserer Menge darzustellen und das Naphtylphosphorchlorür und dessen Derivate eingehend zu studiren.