

drids oder auch der Säure zu Zink und Salzsäure hinzubringt, die Wasserstoffentwicklung sofort auf, und man bemerkt den unangenehmen Geruch eines Arsins. Mit dem weiteren Studium dieser Reduction bin ich noch beschäftigt.

Carlsruhe, 26 März 1877.

### 158. A. Michaelis: Ueber Diphenylphosphorchlorür und Derivate.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

(Eingegangen am 29. März.)

Ich habe schon früher in Gemeinschaft mit Graeff<sup>1)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorverbindungen entstehen, damals aber nur Diphenylphosphinsäure untersucht. 35 Grm. völlig trocknes Quecksilberdiphenyl wurden mit einem Ueberschuss von Phosphenylchlorid (30 Grm.) am umgekehrten Kühler eine Stunde auf 220 — 230° erhitzt, dann die dunkle fast ganz feste Masse mit wasserfreiem Benzol ausgezogen, filtrirt und destillirt. Nachdem das Benzol übergegangen, destillirte zuerst unverändertes Phosphenylchlorid über, dann stieg das Thermometer rasch bis 300°. Es destillirte nun eine farblose Flüssigkeit, die sich nach nochmaliger Rectification als

Diphenylphosphorchlorür  $(C_6H_5)_2P Cl$  erwies. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	16.10	16.07.

Das Diphenylphosphorchlorür ist eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit, die von Wasser nur wenig verändert wird und gegen 300° destillirt. An der Luft bildet sich daraus unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit Diphenylphosphinsäure. Die Bildung des Diphenylphosphorchlorürs geht nach der Gleichung:  $(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5P Cl_2 = C_6H_5Hg Cl + (C_6H_5)_2P Cl$  vor sich

Diphenylphosphortrichlorid  $(C_6H_5)_2P Cl_3$  entsteht leicht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn man zu Diphenylphosphorchlorür Chlor leitet. 4 Grm. des Chlorids nahmen 1.26 Grm. Chlor auf, während sich für die Formel  $(C_6H_5)_2P Cl_3$  1.28 Grm. berechnen. Das Trichlorid sieht dem Phosphorpentachlorid oder Phosphenyltetrachlorid sehr ähnlich, wird aber erst von heissem Wasser vollständig zersetzt.

Es entsteht dann

Diphenylphosphinsäure  $(C_6H_5)_2PO.OH$ .

Diese Säure ist schon früher von Graeff und mir beschrieben worden. Man erhält sie am einfachsten durch Oxydation des Diphe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1804.

nylphosphorchlorürs mit Salpetersäure. Sie ist in heisser concentrirter Salpetersäure leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln aus. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Sie zeigt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen, Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190°. Das schon früher beschriebene Silbersalz ergab bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	33.77	33.21.

Carlsruhe, 26. März 1877.

### 159. A. Broglie: Ueber das Verhalten von Phosphenylchlorid bei höherer Temperatur.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

Erhitzt man Phosphenylchlorid im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 280°, so spaltet es sich in Phosphorchlorür und Diphenylphosphorchlorür:



Das so erhaltene Diphenylphosphorchlorür ergab bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	16.10	16.40

und eine Verbrennung der daraus erhaltenen Diphenylphosphinsäure:

	Berechnet.	Gefunden.
C	66.0	65.6
H	5.05	5.2.

Ich will hierbei bemerken, dass Phosphenylchlorid, das von seiner Darstellung her freien Phosphor enthält, am besten durch Erhitzen auf 180—200° von diesem befreit wird. Derselbe wird dann amorph und scheidet sich ab, so dass das Phosphenylchlorid bei der Destillation vollkommen rein und farblos erhalten wird. Auf jede andere Weise ist es sehr schwer den Phosphor zu entfernen. Ob und wieviel freier Phosphor in dem Phosphenylchlorid enthalten, hängt davon ab, bei welcher Temperatur es dargestellt wurde. Es scheint dass je höher die Temperatur war, desto mehr freier Phosphor auch darin enthalten ist.

Carlsruhe, 26. März 1877.

### 160. E. Erlenmeyer: Ueber die Constitution des Radicals C<sub>3</sub> H<sub>5</sub>, in dem Eugenol und Anethol.

(Eingegangen am 29. März.)

Im Jahre 1866 hatte ich die Ansicht ausgesprochen, das in den genannten Oelen enthaltene Radical C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> sei Methyl-Vinyl

