

tionsprodukt in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum von den letzten Spuren Aether befreit.

Die Analyse zeigte jedoch, dass dieses Oel nicht die freie Säure, sondern der nicht ganz reine Aethyläther der Monochlorangelica-säure $C_5H_6ClO_2 \cdot C_2H_5$ war.

- 1) 0.2571 g gaben 0.2220 g Ag Cl
- 2) 0.3898 - - 0.2137 - H_2O und 0.7062 g CO_2
- 3) 0.2486 - - 0.1406 - H_2O und 0.4485 - CO_2

	Theorie	Versuch	
C	51.69 pCt.	49.46	49.20 pCt.
H	6.7 -	6.1	6.28 -
Cl	21.95 -	21.36	—

Aus den Zahlen ist leicht ersichtlich, dass der Aether mit etwas Monochlorangelactinsäure verunreinigt war. Um aus dem Aether die freie Säure zu gewinnen, wurde er mit Kalilauge verseift, das Kaliumsalz mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die gelbgefärbte ätherische Lösung wurde mit Kohle entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft. Die zurückbleibende Säure krystallisirte im Vacuum nach einigen Tagen. Sie zeigte sich schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz sie bei $103-104^\circ$. Zur Analyse reichte das Material nicht mehr aus.

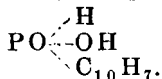
Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

392. W. Kelbe: Ueber Naphtylphosphor- und -arsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Naphtylphosphorige Säure

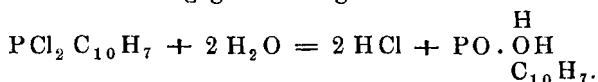


Schon früher habe ich gezeigt (diese Ber. IX, 1051), dass die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl ähnlich verläuft, wie die von Michaelis und Graeff (diese Ber. VIII, 922) zuerst untersuchte Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl. Und zwar hatte ich dies dadurch nachgewiesen, dass ich das entstandene hochsiedende Produkt zuerst mit Chlor und dann mit Wasser behandelte. Es entstand dadurch die Naphtylphosphinsäure. Es war also ein Naphtylphosphorchlorür, $PCl_2 C_{10}H_7$, gebildet, dieses nahm bei der Behandlung mit Chlor, genau wie das Phosphor-

chlorür selbst, zwei Atome Chlor auf und bildete damit $\text{PCl}_4 \text{C}_{10} \text{H}_7$. Dieses setzt sich dann mit Wasser, wie das Phosphorpentachlorid sich umsetzt zu Salzsäure und Phosphorsäure, um zu Salzsäure und Naphthylphosphinsäure.

Das erste Einwirkungsprodukt des Phosphorchlorürs auf Quecksilberdinaphtyl, das Naphthylphosphorchlorür, rein darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Die Destillation desselben geht seines hohen Siedepunktes wegen, derselbe liegt über 360°C ., nur unter theilweiser tiefgreifender Zersetzung vor sich. Es treten bei der Destillation Phosphorchlorür, Naphtalin und freier Phosphor, unter gleichzeitiger Abscheidung von viel Kohle, auf. Nebenbei entstehen noch krystallinische Produkte, die ich wegen der geringen Menge noch nicht habe genauer untersuchen können. Dieselben krystallisiren theilweise sehr schön. Die qualitative Untersuchung des Einen ergab, dass dasselbe nur aus Phosphor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestand, also vielleicht Trinaphtylphosphin war.

Der Umstand, dass das Naphthylphosphorchlorür sich vorläufig nicht rein darstellen lässt, hat nun nicht verhindert, einige Derivate desselben darzustellen. Das Quecksilberdinaphtyl wurde, wie früher, mit überschüssigem Phosphorchlorür in geschlossenen Röhren 3 bis 5 Tage lang auf $180-200^\circ \text{C}$. erhitzt, die Flüssigkeit abgegossen, und der krystallinische, zum Theil aus Quecksilberchlorid bestehende Rückstand mit Phosphorchlorür abgewaschen. Das Phosphorchlorür wird abdestillirt, und es hinterbleibt dann eine dicke, ölige Flüssigkeit. Lässt man in dieselbe Wasser einfließen, so entwickeln sich unter starker Erwärmung grosse Mengen von Salzsäure.



Setzt man mehr Wasser hinzu, und kocht bis die Salzsäureentwicklung aufhört, so schwimmt die gebildete Säure als braune Oeltropfen in der Flüssigkeit umher. Man versetzt nun mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss, dadurch lösen sich die Oeltropfen unter Hinterlassung eines schwarzen Theers, und filtrirt durch ein nasses Filter. Aus der klaren Lösung fällt dann Salzsäure die Säure als schmutzig weisse, käsige Masse. Dieselbe wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bleiben dabei wieder in Wasser unlösliche Oeltropfen zurück, welche beim Erkalten erstarren, und sich später als Dinaphtylphosphinsäure erwiesen.

Die wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, und aus derselben krystallisirt die naphthylphosphorige Säure in kleinen, zu Warzen gruppirten, weissen Nadeln aus. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Fast unlöslich ist sie in salzsäure-

haltigem Wasser, so dass eine kalt gesättigte wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure noch grosse Mengen der Säure ausfallen lässt. Schwer löslich ist sie ferner in Aether, ausserordentlich leicht dagegen in Alkohol.

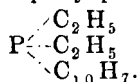
Sie zeigt ein ähnliches Verhalten, wie die phenylphosphorige Säure. Während sie trocken bei 125 — 126° C. schmilzt, schmilzt sie schon beim Kochen mit Wasser, bevor sie sich löst zu gelblichen Oeltropfen.

Sie scheidet aus Silbernitratlösung beim Kochen metallisches Silber ab.

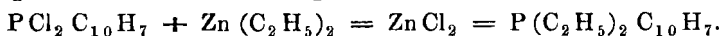
Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	62.500 pCt.	62.68	62.66 pCt.
H	4.687 -	5.20	4.93 -
P	16.145 -	16.35	— -
O	16.668 -		
	<hr/> 100.000 pCt.		

Diäthylnaphtylphosphin



Die durch Einwirkung von PCl_3 auf $\text{Hg}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ erhaltene ölige Flüssigkeit wird mit Benzol verdünnt, und in ebenfalls mit Benzol verdünntes und gut abgekühltes Zinkäthyl einfliessen gelassen. Die beiden Flüssigkeiten wirken unter starker Wärmeentbindung auf einander ein, so dass die Temperatur bis zum Sieden des Benzols steigt, wenn die Kältemischung entfernt wird.



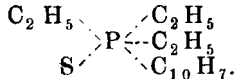
Das Benzol wird nach vollendeter Einwirkung abdestillirt und der zähe, dicke Rückstand mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die Lösung wird von den sich nicht lösenden theerigen Produkten abgossen, und mit Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt. Dadurch scheidet sich Zinkoxydhydrat und die gebildete Aethylverbindung ab. Um die letztere, welche in kleinen Töpfchen in der Flüssigkeit umher schwimmt, möglichst vollständig zu gewinnen, wird dieselbe mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet, und schliesslich der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, und zwar zuletzt im trocknen Kohlensäurestrom. So dargestellt ist das Diäthylnaphtylphosphin eine gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, von durchdringendem, widerlichem, an das Phenylphosphin erinnerndem Geruch. Es siedet über 360° C. unter theilweiser Zersetzung.

Gegen Salzsäuregas zeigt es ein ganz ähnliches Verhalten wie das Diäthylphenylphosphin. Wenn man auf dasselbe trocknen Chlorwasserstoff leitet, so absorbiert es denselben, indem es zuerst eine feste, und bei weiterer Absorption eine flüssige Verbindung mit demselben eingeht. Sauerstoff und Schwefel wirken auf das Diäthylphenylphosphin bei weitem nicht so energisch ein, wie auf die entsprechende Phenylverbindung. Beide wirken erst bei ziemlich starkem Erhitzen ein. Beim Erhitzen mit Schwefel entweicht Schwefelwasserstoff. Die gebildeten Produkte sind ferner nicht krystallinisch, wie die entsprechenden Phenylverbindungen, sondern bilden, bis jetzt wenigstens, zähe syrupartige Massen.

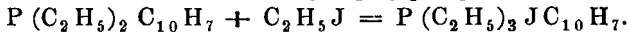
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	77.778 pCt.	77.324 pCt.
H	7.870 -	7.820 -

Triäthylnaphtylphosphoniumjodid

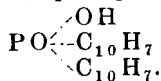


Bringt man Diäthylnaphtylphosphin mit Jodäthyl in molekularen Verhältnissen zusammen, so wirken diese unter schwacher Erwärmung aufeinander ein. Hilft man dieser Einwirkung durch Erwärmen noch etwas nach, so erstarrt das Ganze nach dem Erkalten zu einer festen, weissen Masse, dem Triäthylnaphtylphosphoniumjodid.



Dasselbe krystallisiert aus Wasser in schönen, farblosen Blättchen, die sich am Lichte schwach gelb färben. Es schmilzt bei 209° C.

Dinaphtylphosphinsäure



Beim Lösen der rohen naphtylphosphorigen Säure in Wasser blieben schwach gelb gefärbte Oeltropfen zurück, die sich auch nach längerem Kochen mit Wasser nicht lösten. Dieselben erstarren beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche sich leicht in heissem Alkohol löst, und sich aus dieser Lösung beim Erkalten in farblosen, zu Warzen gruppierten Nadeln wieder abscheidet.

Die Krystalle schmolzen bei 202—204° C., und gaben bei der Elementaranalyse:

74.80 pCt. C und 5.18 pCt. H,

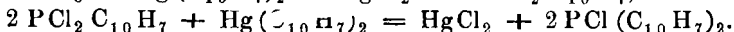
waren also Dinaphtylphosphinsäure, denn für diese berechnet sich:

75.47 pCt. C und 4.71 pCt. H.

Sie löst sich in kohlensaurer Alkalien unter Kohlensäureentwick-

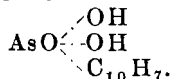
lung, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als käsiger, weisser Niederschlag wieder ausgefällt.

Die Bildung der Dinaphtylphosphinsäure lässt darauf schliessen, dass die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Quecksilberdinaphtyl nicht bei der Bildung des Naphtylphosphorchlorürs stehen bleibt, sondern weiter geht bis zur Bildung von Dinaphtylphosphorchlorür.



Das letztere giebt dann mit Wasser unter gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs Dinaphtylphosphinsäure.

Naphtylarsinsäure

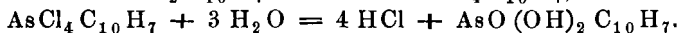
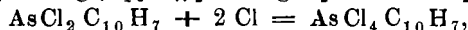
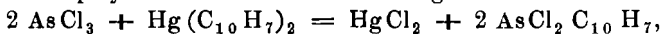


Die Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdinaphtyl geht bei weitem leichter von statten, als die des Phosphorchlorürs auf dasselbe.

Beim Eintragen des Quecksilberdinaphtyls in Arsenchlorür, löst sich dasselbe in beträchtlichen Mengen in dem Letzteren auf. Die Flüssigkeit erwärmt sich dann plötzlich, während sich gleichzeitig grosse Mengen von Quecksilberchlorid ausscheiden. Die Reaction wird durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt, die Flüssigkeit mit Benzol verdünnt und vom Quecksilberchlorid abfiltrirt. Leitet man nun auf das vom Benzol durch Abdestilliren befreite, ölige Produkt Chlor, so wird dasselbe unter starker Wärmeentbindung absorbiert. Wenn sich die Flüssigkeit nicht weiter erwärmt, die Einwirkung des Chlors also vorüber ist, so lässt man allmählig Wasser einfließen. Unter starker Temperaturerhöhung entweichen dabei grosse Mengen von Salzsäure. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten die Naphtylarsinsäure in schönen, farblosen Nadeln aus. Sie schmilzt bei 197° C. Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet	Gefunden
C	47.619 pCt.	47.475 pCt.
H	3.591 -	3.720 -

Die Naphtylarsinsäure entsteht also folgendermaassen:



Vermittelst des Antimonchlorürs auf demselben Wege eine entsprechende Antimonverbindung herzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Carlsruhe, Juli 1878.