

Eine weitere Steigerung der Temperatur vermehrte die Absorption der wasserfreien schwefligen Säure durch Kalk nicht. Unter Benutzung eines Luftthermometers, an welchem die Temperaturen der beginnenden Rothgluth und des schmelzenden Zinks markirt waren, erhitzen wir den Kalk im Luftbade auf eine zwischen den beiden Wärmegraden liegende, etwa  $500^{\circ}\text{C}$ . betragende Temperatur. Bei dieser Erhitzung absorbirte der Kalk die wasserfreie, schweflige Säure sehr energisch, aber das Produkt zerfiel dabei nach der von Rammelsberg <sup>1)</sup> angegebenen und später von F. Schott für niedere Glühtemperatur bestätigten Gleichung in Sulfat und Schwefelmetall.

Magnesia absorbirt wasserfreie, schweflige Säure erst bei der Temperatur des schmelzenden Bleies ( $326^{\circ}\text{C}$ .), die Aufnahme des Gases ist aber eine so ungemein langsame, dass erst nach dreimonatlicher Einwirkung der Substanzen aufeinander ein constantes Gewicht erzielt wurde. Die Magnesia war jedoch dabei vollständig in neutrales Sulfat verwandelt. Bei den wiederholten Wägungen musste stets die schweflige Säure in dem Kölbchen durch trockne Luft ersetzt werden und deren Sauerstoff hat offenbar an der Reaction Theil genommen. Die Temperatur des Zinkbades reicht schon aus, um neutrales Magnesiumsulfat zu zersetzen, eine Steigerung der Temperatur bei dem Versuche erschien demnach unthunlich. Die Temperatur der Bildung eines Sulfites aus Magnesia und Schwefeldioxyd liegt also der Zersetzungstemperatur des Sulfites so nahe, dass es nicht gelingt, diese beiden Bestandtheile zu einer constanten Verbindung zu vereinigen.

Es ist nicht ohne Interesse zu erkennen, dass bei dem Verhalten der wasserfreien, alkalischen Erden gegen Schwefeldioxyd die verschieden starke chemische Energie der Oxyde in derselben Weise hervortritt, wie sie sonst vielfach beobachtet ist.

Karlsruhe, im März 1880.

#### 168. A. Michaelis u. Cl. Panek: Ueber die Homologen des Phosphenylchlorids und die Wirkungsweise des Chloraluminiums.

[Mittheilung aus d. chemischen Laboratorium d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung <sup>2)</sup> hat der eine von uns angegeben, dass durch Erhitzen eines Gemisches von Phosphorchlorür und Benzol mit Chloraluminium Phosphenylchlorid und auf analoge Weise aus Toluol und Phosphorchlorür ein Homologes des Phosphenylchlorids erhalten wird. Bei dem weiteren Studium dieser Reaction sind wir

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 67, 249.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1009.

zu Resultaten gelangt, welche uns bezüglich der Wirkungsweise des Chloraluminiums nicht ohne Interesse zu sein scheinen. Die früher beschriebene Verbindung,  $C_7 H_7 PCl_2$ , ist, wie sich unten zeigen wird, wahrscheinlich ein Tolylphosphorchlorür und wir wollen es vorläufig als ein solches bezeichnen.

Die Ausbeute an Tolylphosphorchlorür ist zunächst ausserordentlich von dem Verhältnisse abhängig, in welchem man das Toluol, Phosphorchlorür und Chloraluminium anwendet.

So wurde erhalten <sup>1)</sup> aus:

300 g $C_7 H_7$ ,	300 g $PCl_3$ ,	50 g $AlCl_3$	30 g $C_7 H_7 PCl_2$
500 g -	300 g -	50 g -	keine Ausbeute
150 g -	200 g -	50 g -	34 g $C_7 H_7 PCl_2$
150 g -	200 g -	30 g -	45 g -
150 g -	200 g -	20 g -	fast keine Ausbeute.

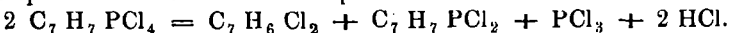
Es war also das Verhältniss 150 g Toluol, 200 g Phosphorchlorür und 30 g Chloraluminium das günstigste. Dabei bildeten sich stets zwei Schichten, eine obere, leicht bewegliche und eine untere, dickere, welche auch mit zugesetztem überschüssigem Toluol nicht mischbar war. Das Tolylphosphorchlorür ist immer in der oberen Schicht enthalten. Als wir nun den Versuch mit denselben Mengen der genannten Substanzen, unter Benutzung frisch dargestellten Phosphorchlorürs wiederholten, bildeten sich zu unserem Erstaunen die beiden Schichten nicht und der Kolbeninhalt war auch mit zugesetztem Toluol völlig mischbar. Für sich destillirt, ergab er nichts höher Siedendes und der Rückstand verkohlte bei starkem Erhitzen völlig durch das zurückgehaltene Chloraluminium. Wir beobachteten nun, dass ein Theil des mit Toluol versetzten Kolbeninhaltes beim Stehen an der Luft sich trübte und nach kurzer Zeit in zwei Flüssigkeitsschichten sonderte. Es musste dies von der Feuchtigkeit der Luft herrühren, denn in verschlossenen Gefässen trat diese Sonderung nicht ein. Der direkte Versuch ergab auch, dass auf Zusatz von wenig Wasser sogleich die Schichtbildung eintrat. Es wurde nun der gesammte Kolbeninhalt bei einer neuen Darstellung mit überschüssigem Toluol und dann mit etwa 1 ccm Wasser versetzt. Nach dem Kochen wurde die obere Schicht abgehoben und destillirt, es resultirten gegen 56 g Tolylphosphorchlorür. Eine bessere Ausbeute wird noch erhalten, wenn man die obere Flüssigkeitsschicht in einem lose verschlossenen Gefässe zwölf Stunden lang stehen lässt und die völlig klar gewordene Flüssigkeit von etwas noch ausgeschiedenem, öligem Liquidum trennt. Es ist also zur Isolirung des Tolylphosphorchlorürs eine geringe Menge Wasser nothwendig. Das zuerst von uns angewandte Phosphorchlorür war schon vor länge-

<sup>1)</sup> Die Mischungen wurden stets 30 bis 36 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt.

rer Zeit dargestellt und enthielt deswegen wahrscheinlich etwas phosphorige Säure, welche die Sonderung der beiden Schichten veranlasste.

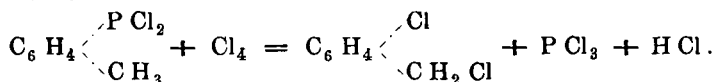
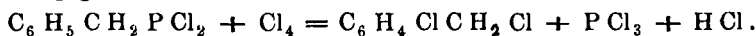
Die untere, dicke Flüssigkeit enthält sämtliches Chloraluminium und noch viel Toluol und Phosphorchlorür, welche sich durch Destillation bis  $130^{\circ}$  grösstentheils entfernen lassen. Der dicke Rückstand raucht an der Luft und erstarrt mit wenig Wasser krystallinisch, mit mehr Wasser zersetzt er sich unter heftiger Reaktion und unter Abscheidung eines zähen Harzes, während alles Chloraluminium in Lösung geht. Erst nach mannigfachen Versuchen ist es uns gelungen, das Harz als im Wesentlichen aus tolylphosphoriger Säure,  $C_7H_7PO_2H_2$ , bestehend zu erkennen und in schön krystallisirtem Zustande daraus abzuscheiden. Der Rest ist ein Harz, welches die ganze Masse zähe macht. In der ursprünglichen, dicken Flüssigkeit (aus welcher alles freie Tolylphosphorchlorür durch Ausschütteln mit Toluol entfernt war) musste also eine Doppelverbindung von Tolylphosphorchlorür und Chloraluminium enthalten gewesen sein. Auch hier wirkt also das Chloraluminium in der Weise, dass es sich mit einem Theile der entstehenden Verbindung vereinigt. Einige Chemiker haben bei der Einwirkung von anorganischen Chloriden auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium nur harzartige Substanzen erhalten, vielleicht wirkt die vorliegende Untersuchung Licht darüber, wie sich auch aus diesen bestimmte, chemische Individuen isoliren lassen.

Das Tolylphosphorchlorür wird in der angegebenen Weise leicht in grosser Menge gewonnen. Es ist aber durch fraktionirte Destillation nicht völlig von einem gleichzeitig gebildeten, hochsiedenden Kohlenwasserstoff zu trennen. Zur Reinigung wird es in einer Kältemischung stark abgekühlt; das Tolylphosphorchlorür erstarrt und lässt sich durch wiederholtes Abgiessen, Schmelzen und Wiedererstarren völlig rein erhalten. Es bildet so eine farblose Krystallmasse, aus mitunter sehr langen Nadeln bestehend, die erst bei  $+20^{\circ}$  schmilzt und bei  $245^{\circ}$  siedet. Mit Wasser zersetzt es sich heftig und bildet tolylphosphorige Säure,  $C_7H_7PO_2H_2$ , die aus Alkohol in grossen, wie es scheint monoklinen Tafeln krystallisirt und bei  $104^{\circ}$  schmilzt. Die Tolylphosphinsäure krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $188^{\circ}$ . Mit Chlor vereinigt sich das Tolylphosphorchlorür zu Tetrachlorid,  $C_7H_7PCl_4$ , welches, im zugeschmolzenem Rohre auf  $200^{\circ}$  erhitzt, sich in ein zweifach gechlortes Toluol, Phosphorchlorür, Tolylphosphorchlorür und Salzsäure spaltet:



Es wirkten also auf ein Molekül Tolylphosphorchlorür zwei Moleküle Chlor ein. Das zweifach gechlorte Toluol war für die Constitution des Tolylphosphorchlorürs wichtig. Zur Untersuchung wurde es durch Wasser und Ammoniak von dem gleichzeitig gebildeten

Tolylphosphorchlorür getrennt und dann mit Chromsäuremischung oxydirt. Es resultirte Monochlorbenzoësäure, so dass also das zweifach gechlorte Toluol Monochlorbenzylchlorid,  $C_6H_4Cl-CH_2Cl$ , gewesen sein musste. Dadurch ist die Constitution des Tolylphosphorchlorürs noch nicht mit Sicherheit entschieden, denn sowohl ein Benzylphosphorchlorür als auch ein Tolylphosphorchlorür können diese Verbindung geben:



Da jedoch die Reaktion erst gegen  $200^\circ$  eintritt, so erscheint es wahrscheinlicher, dass das Chlor auf den Methylrest eingewirkt hat, also ein wahres Tolylphosphorchlorür vorliegt. Völlige Sicherheit darüber wird erst die Oxydation der Tolylphosphinsäure und der Vergleich des Chlorürs mit dem aus Quecksilberditolyl und Phosphorchlorür erhaltenen geben.

Analog wie das Tolylphosphorchlorür, haben wir auch ein Xylylphosphorchlorür,  $C_8H_9P\text{Cl}_2$ , und daraus die Säuren  $C_8H_9PO_2H_2$  und  $C_8H_9PO_3H_2$  erhalten. Es bietet also jetzt die Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids keine Schwierigkeit mehr. Mit Untersuchung der zahlreichen Derivate sind wir beschäftigt.

Karlsruhe, im März 1880.

### 169. A. Michaelis und B. Landmann: Ueber die Constitution der selenigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wird die schweflige Säure vielfach als Wasserstoffsulfosäure  $H.SO_2OH$  aufgefasst und zwar hauptsächlich auf Grund der Strecker'schen Reaktion, d. h. darauf, dass die schwefligsauren Salze mit Jodalkylen Sulfosäuren bilden. Es erschien uns nicht uninteressant zu untersuchen, ob auch der selenigen Säure eine ähnliche Constitution zukomme, da Schwefel und Selen in ihren Verbindungen so grosse Aehnlichkeit zeigen. Selenigsaurer Kalium wirkt auf Jodäthyl bei mässig erhöhter Temperatur gar nicht ein, bei stärkerem Erhitzen bildet sich freies Selen, Jodkalium und Alkohol, ebenso entsteht aus Benzylchlorid und selenigsaurem Kalium bei höherer Temperatur im Wesentlichen Selen, Chlorkalium, Bittermandelöl und etwas Benzoësäure. Die selenige Säure zerfällt also und der Sauer-