

während der von den genannten Forschern als Laurool beschriebene Kohlenwasserstoff von mir nicht gefunden werden konnte. Das Verhalten des bei 164—167° siedenden Kohlenwasserstoffs spricht in beiden Fällen dafür, dass ein Pseudocumol vorliegt, obwohl ich es weder bei mir, noch bei Fittig, Koebrich und Jilke für bestimmt erwiesen halte. Die Fraktion 145—147°, welche jene Herren nicht fanden, könnte man nach dem gleichen Verhalten sowohl gegen Oxydationsmittel, wie auch gegen Salpeter-Schwefelsäure mit der um 20° höher siedenden Fraktion vielleicht für einen der wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, möglicherweise des Pseudocumols, halten, die nach den wenigen bekannten Daten beiläufig dieselbe Siedepunktsdifferenz mit dem Grundkohlenwasserstoff zeigen. Demnach wäre meine anfängliche Voraussetzung, nach der ich hoffte zu einem Hydrocymol zu kommen, nicht eingetroffen, da der einzige Kohlenwasserstoff, der für einen wasserstoffreicheren gehalten werden könnte, sich von einem Trimethylbenzol ableiten würde.

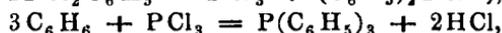
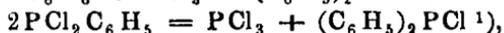
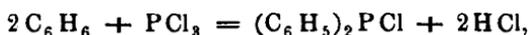
Der Zinkstaub scheint also, ausser durch Sauerstoffentziehung und durch schrittweise Abspaltung der Methylgruppen bis zum Benzol, auch noch merkwürdige, synthetische Bildungen zu bewirken, da sonst das Entstehen eines Trimethylderivates wie des Pseudocumols aus einem Biderivat, als welches der Campher, nach der leichten und glatten Umsetzung in Cymol doch wohl aufzufassen ist, nicht erklärlich wäre. Damit aber eine solche Bildung möglich ist, müsste man eine Wanderung der Methylgruppe aus der Propylgruppe in den Kern annehmen, was meines Wissens bis jetzt noch sehr selten in den aromatischen Verbindungen beobachtet wurde. Als ein Analogon könnte man vielleicht die von Hofmann beobachtete Umwandlung von Methylanilin in Toluidin mit dem Unterschiede auffassen, dass hier die Methylgruppe an den Stickstoff, in jenem Falle aber an einen Kohlenstoff der Seitenkette gebunden ist.

394. H. Köhler: Ueber die Produkte der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol im Phosphenylapparat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 2. August.)

Die Nebenprodukte des Phosphenylchlorids sind bis jetzt einer näheren Untersuchung noch nicht unterworfen worden. Aus verschiedenen Gründen war es interessant ihre Individualität festzustellen, und da mir gerade eine ansehnliche Quantität der höher siedenden Antheile zu Gebote stand, so unternahm ich die Untersuchung. Im Sinne der Gleichungen:



war es möglich, dass sich in diesem Antheil Diphenylphosphorchlorür und sogar Triphenylphosphin finden konnte.

A. Michaelis erwähnt in seiner Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe“²⁾ eine weisse, selbstentzündliche Phosphorverbindung, die sich stets im Phosphenylchlorid vorfindet, und zwar in um so grösserer Menge, bei je höherer Temperatur das Phosphenylchlorid dargestellt worden ist. Diese Substanz ist zum Theil in dem gereinigten Präparat gelöst enthalten und kann durch Abkühlen mit Schnee und Kochsalz daraus beinahe vollkommen abgeschieden werden; weitaus der grösste Theil davon ist indessen in den höher siedenden Fraktionen des Reaktionsproduktes enthalten. Unterwirft man dieselben wiederholt der fraktionirten Destillation, so kann fortwährend noch etwas Phosphenylchlorid daraus gewonnen werden, bis man schliesslich eine ganz dicke, schwerbewegliche Flüssigkeit erhält. Dieselbe destillirt bis auf eine nicht unbeträchtliche Menge poröser Kohle vollkommen von etwa 250° bis 350° über, und das Destillat erstarrt zum grössten Theil in der Vorlage zu einer zackigkrystallinischen Masse von vollkommen homogenem Aussehen. Die weisse Substanz, die man auf diese Weise erhält, entzündet sich von selbst beim Liegen an der Luft und verbrennt unter dichtem, weissen Rauch. Beim längeren Aufbewahren unter Wasser am Lichte färbt sie sich oberflächlich gelb. Mit Wasser angefeuchtet und der Luft ausgesetzt, leuchtet sie im Dunkeln, ein Beweis, dass sie freien Phosphor enthält. Unter Wasser schmilzt sie bei etwa 70° zu einem farblosen Oel zusammen, welches wie geschmolzener Phosphor weissen Rauch ausstösst, ohne aber im Uebrigen eine Veränderung zu erleiden. Zur weiteren Reinigung wurde sie zunächst mit heissem Alkohol behandelt. Die Substanz schmilzt, und etwa die Hälfte davon löst sich im Alkohol auf, während ein farbloses Oel zurückbleibt, das beim Erkalten amorph erstarrt. Bei der näheren Untersuchung erwies sich dieses letztere als gewöhnlicher Phosphor. Die alkoholische Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade eingeeengt, und fing bei stärkerer Concentration heftig zu rauchen an. Um eine Entzündung zu vermeiden wurde sie in Wasser gegossen und bildete damit eine milchige Flüssigkeit, deren Geruch lebhaft an den des Diphenyls erinnerte. Um den noch anhaftenden, freien Phosphor zu entfernen, wurde diese Flüssigkeit hier-

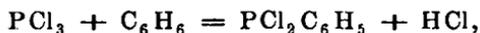
¹⁾ Broglie, diese Berichte X, 628.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 265.

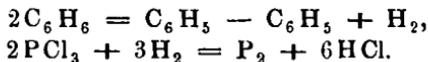
auf am Rückflusskühler im Luftstrom längere Zeit im Sieden gelassen. Etwa vorhandenes Diphenylphosphorchlorür hätte hierbei in Wasser unlösliche Diphenylphosphinsäure bilden müssen, während ein Triphenylphosphin in sein vermuthlich in Wasser lösliches Oxyd hätte übergehen müssen. Beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte das ungelöste Oel zu einem schwach gelb gefärbten Krystallkuchen vom Geruch und dem Schmelzpunkt (71°) des Diphenyls. Derselbe wurde längere Zeit und unter häufigem Umschütteln mit starkem Ammoniak digerirt, um etwa gebildete Diphenylphosphinsäure zu isoliren. Die ammoniakalische Flüssigkeit hatte indessen nichts aufgenommen, und das zurückbleibende Diphenyl wurde noch durch sein Dibromsubstitut (Schmelzpunkt 164°) als solches charakterisirt. Es zeigte sich auch vollkommen frei von Phosphor. Die wässrige Flüssigkeit konnte nun noch Triphenylphosphinoxid, oder eine andere in Wasser lösliche Phosphorverbindung enthalten. Sie wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und schied bei starker Concentration in der That ein Oel aus, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Menge desselben war nur gering, und der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei ungefähr 70° . Durch die Reaktionen seiner Lösung und eine Phosphorbestimmung wurde der Körper als phosphenylyge Säure charakterisirt.

	Berechnet	Gefunden
P	21.83 pCt.	22.25 pCt.

Man ersieht hieraus, dass die in Frage stehende, weisse Substanz nur ein Gemenge von Diphenyl mit Phosphor ist, das noch wenig Phosphenylchlorid einschliesst. Neben der Hauptreaktion



finden daher im Phosphenylapparat, wenigstens bei der von mir angewandten Temperatur (mässige Rothgluth) nur noch folgende Umsetzungen statt:



Die massenhafte, und in gar keinem Verhältniss zu dem gebildeten Diphenyl stehende Abscheidung von Kohle, scheint mir indessen zu beweisen, dass auch eine vollkommene Spaltung des Benzolkerns dabei stattfindet, etwa im Sinne der folgenden Gleichung:

