

### 395. H. Köhler: Verhalten einiger Chloride gegen Phosphenylchlorid.

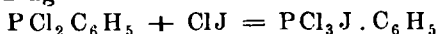
[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 2. August.)

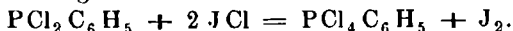
Das Verhalten des Einfachchlorschwefels gegen Phosphenylchlorid, wie ich es unlängst <sup>1)</sup> kurz beschrieb, gab mir Veranlassung auch andere anorganische Chloride auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Phosphenylchlorid zu untersuchen. Man konnte so entweder zu Umsetzungsprodukten oder Doppelchloriden gelangen, und es schien mir nicht ohne Interesse, den Einfluss kennen zu lernen, welchen die Phenylgruppe im Phosphorchlorür, in Hinsicht auf dessen Verhalten gegen andere Chloride, auszuüben vermag.

#### Phosphenylchlorid und Einfachchlorjod.

Phosphenylchlorid und Einfachchlorjod konnten am einfachsten nach der Gleichung



aufeinander reagieren. Fein zerriebenes Chlorjod reagirt ausserordentlich heftig auf Phosphenylchlorid; es tritt sehr starke Erwärmung ein, und unter lebhaftem Zischen wird viel Jod abgeschieden. Das Reaktionsprodukt wird beim Erkalten fest, und es lässt sich ihm das freie Jod durch Schwefelkohlenstoff entziehen. Man erhält einen noch dunkel gefärbten Rückstand, der sich als im Wesentlichen aus Phosphenyltetrachlorid bestehend erwies. Die Reaktion verläuft daher nach der Gleichung



Auch durch Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff war es nicht möglich, die Reaktion so zu mässigen, dass eventuell ein Additionsprodukt im Sinne der ersten Gleichung hätte entstehen können.

Phosphenylchlorid und Siliciumchlorid oder Zinnchlorid.

Wie Casselmann <sup>2)</sup> gefunden hat vereinigt sich das Zinnchlorid nicht mit Phosphorchlorür. Ganz ebenso verhält sich nach einem Versuch von mir das Siliciumchlorid. Auch das Phosphenylchlorid vereinigt sich nicht mit diesen Chloriden. Es ist in allen Verhältnissen damit mischbar, aber weder in der Wärme noch in der Kälte (bis  $-17^\circ$ ) tritt eine Vereinigung oder Umsetzung ein.

#### Phosphenylchlorid und Titanchlorid.

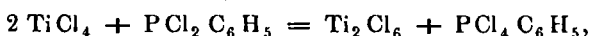
Vermischt man 1 Molekül Phosphorchlorür mit 1 Molekül Titanchlorid, so bildet sich sofort ein citronengelber, krystallinischer Nieder-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 463.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, 6. Aufl. II, 1, 393.

schlag, während die grösste Menge des Gemisches flüssig und farblos bleibt. Aus Mangel an Material konnte ich indessen die Zusammensetzung der Verbindung nicht feststellen. Seitdem hat A. Bertrand <sup>1)</sup> dieselbe Verbindung dargestellt und durch die Analyse nachgewiesen, dass ihr die Formel  $TiCl_4 + PCl_3$  zukommt.

Ein ähnliches Verhalten war auch für das Phosphenylchlorid zu erwarten. Vermischt man beide Substanzen im molekularen Verhältniss, so tritt schwache Wärmeentwicklung auf und die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkel violettrothe Farbe an. Beim Abkühlen auf  $-17^{\circ}$  geht die Consistenz derselben in's Zähflüssige über, ohne dass eine, wenn auch nur theilweise, Erhärtung eintritt. Beim Versuch zu destilliren trennt sich die Flüssigkeit wieder in ihre Componenten. Hiernach darf man annehmen, dass das Titanchlorid nach der Gleichung,

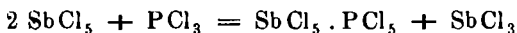


wenigstens theilweise, zu dem violettrothen Hexachlorid reducirt worden ist, und dass dieses dann beim Erhitzen umgekehrt das Phosphenyltetrachlorid wieder zerlegt hat unter Rückbildung von Titanchlorid und Phosphenylchlorid.

#### Phosphenylchlorid und die Chloride des Antimons.

Das Antimontrichlorid löst sich in unbestimmten Verhältnissen beim Erwärmen im Phosphenylchlorid auf. Aber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch unter dem Einfluss der Kälte ( $-17^{\circ}$ ) erstarren diese Lösungen, so dass man wohl annehmen darf, dass keine chemische Verbindung entstanden ist.

Ganz anders ist das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphenylchlorid. In einer früheren Mittheilung <sup>2)</sup> habe ich gezeigt, dass die Reaction von Antimonpentachlorid auf Phosphorchlorür gemäss dem Schema



verläuft. Ganz die gleiche Reaction haben wir auch für das Phosphenylchlorid. Antimonpentachlorid wirkt im unverdünnten Zustand auf das Phosphenylchlorid weit heftiger ein, als auf das Phosphorchlorür. Das Reaktionsprodukt färbt sich tief dunkel, und es entweicht viel Salzsäure, ein Beweis, dass auch der Phenylrest theilweise angegriffen wird. Benutzt man Chloroform als Verdünnungsmittel für beide Flüssigkeiten, und verfährt dann ganz so, wie ich es für die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Phosphorchlorür angegeben habe, so erhält man ein prachtvoll citronengelbes Krystallpulver, welches sehr unbeständig ist, und daher möglichst rasch analysirt

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. XXXIII, 565. Diese Berichte XIII, 1478.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 875.

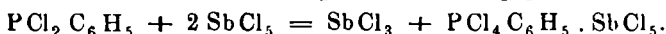
werden muss. Die Substanz wurde hierzu in einem Schütteleylinder mit Weinsäurelösung zersetzt, und Antimon sowie Chlor nach den üblichen Methoden bestimmt.

Das Resultat der Analyse ist folgendes:

Substanz 0.3985 g.			
Sb S <sub>3</sub>	0.1570 g.	Sb	0.0877 g.
Ag Cl	0.9150 -	Cl	0.2262 -.
Theorie PCl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . SbCl <sub>5</sub>		Versuch	
Sb	22.20 pCt.		22.01 pCt.
Cl	58.14 -		56.71 - .

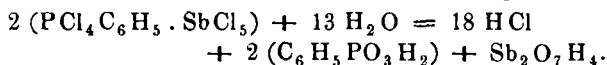
Die etwas grosse Differenz im Chlorgehalt erklärt sich aus der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Man ersieht aus den Resultaten dieser Analyse, dass die Verbindung ein Doppelchlorid von Antimonpentachlorid mit Phosphenyltetrachlorid ist und sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

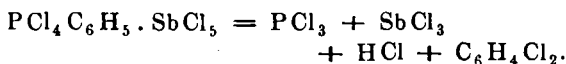


Das gebildete Antimontrichlorid fand sich in der That in fast quantitativer Menge in der Waschflüssigkeit.

Das Antimonphosphenylsuperchlorid verhält sich in vielen Stücken ganz analog dem Antimonphosphorsuperchlorid. Wie dieses raucht es stark an der Luft und zieht begierig Feuchtigkeit an. Dabei färbt es sich oberflächlich grün und wird schmierig. Mit viel Wasser zersetzt es sich unter lebhaftem Zischen in Salzsäure, Antimonsäure und Phosphenylsäure, wahrscheinlich nach folgender Formel



Beim Erhitzen schmilzt es, und unter heftiger Entwicklung von Salzsäuredämpfen und lebhaftem Aufschäumen destillirt eine Flüssigkeit über, die in der Vorlage zum Theil fest wird und aus der durch fraktionirte Destillation leicht Phosphorchlorür, Antimonchlorür und neben Paradichlorbenzol noch höher gechlorte Benzole abgeschieden werden können. Die Zersetzung folgt daher im Wesentlichen der Gleichung



Da es bekannt ist, dass sowohl Antimonpentachlorid als auch Phosphenyltetrachlorid in der Hitze Chlor abgeben, so kann die Bildung der höheren Chlorsubstitute des Benzols nicht auffallen. Auch beim längeren Aufbewahren in absolut trockenen Räumen (über Phosphorsäureanhydrid) scheint die Verbindung in freiwilliger Zersetzung die eben erwähnten Körper zu liefern. Ein mehrere Wochen altes Präparat war oberflächlich grün geworden, hatte eine beträchtliche Menge Salzsäure abgegeben und löste sich nicht mehr vollständig in

weinsäurehaltigem Wasser. Der unlösliche Rückstand schied sich in öligen Tröpfchen aus, die alsbald fest wurden und nach einmaligem Umkrystallisiren den Geruch und Schmelzpunkt des Paradichlorbenzols zeigten.

Es ist mir nicht möglich gewesen dieses Doppelchlorid unverändert aufzubewahren. Am besten scheint es sich in zugeschmolzenen Röhren unter einer Schicht von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhalten zu lassen.

### 396. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 4. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer nahm ich die Versuche mit der Vulpinsäure, deren Studium Möller und Strecker<sup>1)</sup> zu so interessanten Resultaten geführt hat, wieder auf. Er hatte die Freundlichkeit, mir zu diesem Zweck beträchtliche Mengen von „*Cetraria vulpina*“, die er bei Pontresina in der Schweiz hatte sammeln lassen, zur Verfügung zu stellen.

Die Zersetzungen mittelst Barytwasser einerseits und Kalilauge andererseits, welche nach Möller und Strecker die Vulpinsäure erleidet, sind sehr tiefgreifender Natur, doch veranlasste mich das stete Auftreten von Methylalkohol dabei zu der Annahme, dass man es mit einem Methyläther zu thun hat.

Diese Annahme hat sich bestätigt und ist es mir gelungen aus der Vulpinsäure eine zweibasische Säure darzustellen, die ich mit dem Namen „Pulvinsäure“ bezeichnen will und als deren saurer Methyläther die Vulpinsäure zu betrachten ist.

#### Darstellung der Vulpinsäure.

Die Flechte wird, wie Möller und Strecker es angegeben haben, mit lauwarmer Kalkmilch ausgezogen und aus dem colirten Auszuge die Vulpinsäure durch Salzsäure gefällt, wobei zu beachten ist, dass sie sich nur aus der kalt gehaltenen Lösung in leicht abfiltrirbaren Flocken abscheidet; tritt dagegen beim Ansäuern eine Erwärmung ein, so entsteht eine gelbe Emulsion, aus der sich die Vulpinsäure erst nach wiederholtem Eindampfen und Stehenlassen absetzt. Die rohe Vulpinsäure reinigt man durch Umkrystallisiren und erhält dabei Mutterlaugen, aus denen in Folge des vorhandenen Harzes keine Säure mehr krystallisirt; man verdampft deshalb zur Trockne,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 113, 56.