

Die Untersuchung der bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodide der Chinolinbenzcarbonsäure und ihre Ester entstehenden interessanten Verbindungen habe ich bis jetzt noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss hringen können, weil die Beschaffung grösserer Mengen des dazu erforderlichen Materials immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. L. Czimatis für seine werthvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Versuche auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Aachen, im Januar 1882.

40. L. Gleichmann: Ueber das Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Aethylenbromid.

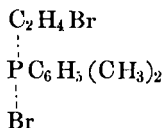
[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 27. Januar.)

Nach den classischen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Phosphorbasen der Fettreihe war es zu erwarten, dass sich die tertiären aromatischen Phosphine wie das Triäthylphosphin direkt mit Aethylenbromid vereinigen würden. Es hat sich dies auch bei dem Dimethylphenylphosphin ergeben, während das Diäthylphenylphosphin nur noch sehr träge mit dem Aethylenbromid reagirt und wie es scheint nur ölige, nicht mehr oder doch nur sehr schwer krystallisirbare Körper bildet.

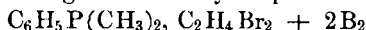
Vermischt man Dimethylphenylphosphin und Aethylenbromid zu gleichen Molekülen, so erstarrt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erwärmen sogleich zu einem harten Krystallkuchen, der mit Aether gewaschen und aus Alkohol einigemal umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	
	Berechnet	Gefunden
C	36.81	36.90 pCt.
H	4.60	4.60 »
Br	49.08	48.96 »

Es hatte sich also wie zu erwarten das Bromäthyl-dimethylphenylphosphoniumbromid

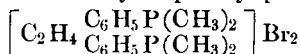


gebildet. Diphosphoniumbromid war nur in sehr geringer Menge entstanden und lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht entfernen. Die Verbindung bildet farblose, tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 173° und ist in heissem Alkohol und Wasser sehr leicht, etwas schwerer in kaltem Alkohol löslich. 100 Theile des letzteren lösen bei 18° 35.4 Theile des Salzes. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Aether, so scheidet sich das Salz in dünnen Blättchen aus. Durch salpetersaures Silber wird aus der Lösung des Salzes gerade die Hälfte des Broms, durch Silberoxyd alles Brom ausgefällt. Mit Platinchlorid entsteht ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Platindoppelsalz als gelbrothes Krystallpulver von der Zusammensetzung $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]_2\text{PtCl}_4$. Brom vereinigt sich direkt mit der Verbindung, indem ein gelbrothes Krystallpulver



entsteht, das an der Luft beim Erwärmen alles Brom wieder verliert.

Ein Aethylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid



entsteht leicht, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung der vorhergehenden Verbindung mit Dimethylphenylphosphin versetzt. Es scheidet sich sogleich als krystallinisches Pulver aus, da es in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist. 100 Theile Alkohol lösen bei 21° nur 2 Theile des Salzes. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	46.55	46.56 pCt.
H	5.60	5.78 »
Br	34.49	34.71 »

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 300°. Salpetersaures Silber fällt alles Brom, Platinchlorid ein tiefrothes, in Wasser fast unlösliches Doppelsalz.

Das Diphosphoniumbromid addirt leicht Brom. Leitet man Bromdämpfe (mit Hülfe von Kohlensäure) über das gelöste Salz und verdrängt den Ueberschuss von Brom durch Kohlensäure, so erhält man ein rothes Pulver, das auf ein Molekül Diphosphoniumbromid 5 Moleküle Brom addirt enthält. Beim Erhitzen mit Eisessig geht es unter Verlust von Brom in Lösung und beim Erkalten krystallisirt ein gelbes Bromadditionsprodukt in schönen Nadeln aus, welches die Zusammen-

setzung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 2\text{Br}_2$ besitzt. Diese Verbindung schmilzt bei 171° , ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig, verliert aber beim Erwärmen allmähig alles Brom. In dasselbe Produkt geht die rothe Verbindung mit 5 Molekülen Brom beim Liegen an der Luft über. Im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser erhitzt, erleidet es auch bei 200° keine Veränderung.

Mit der Untersuchung der Derivate der Mono- und Diphosphoniumverbindung bin ich beschäftigt.

Aachen, Januar 1882.

41. Henry E. Armstrong: Untersuchungen über die Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe¹⁾.

(Bingegangen am 15. August 1881.)

In der Absicht, weitere Beiträge zur Kenntniß der immerhin sehr unvollständig erforschten Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe zu liefern, habe ich vor ungefähr einem Jahre eine Reihe von Versuchen begonnen, welche die Untersuchung besonders einiger β -Verbindungen

¹⁾ In dieser Mittheilung erlaube ich mir, die gebräuchlichen Ausdrücke Benzol und Naphtalin in Benzen und Naphtalen umzuändern, und möchte ich die Aufmerksamkeit meiner deutschen Collegen besonders darauf lenken. Die hiesige chemische Gesellschaft hat vor mehreren Jahren einige Regeln aufgestellt, welche von den Berichterstattern der Redaktion der Referate für das Journal der Gesellschaft benutzt werden sollten, und wurde beschlossen, alle Kohlenwasserstoffe, welche nicht der Paraffinreihe angehören, durch Namen zu bezeichnen, deren Endsilbe ene sei; und allen Alkoholen, sowie Carbinolen als Phenolen Namen beizulegen, welche die Endsilbe ol besitzen. Es wäre höchst wünschenswerth, dass eine solche Bestimmung auch seitens der deutschen chemischen Gesellschaft getroffen werden könnte.

Auf die Verwirrung, welche in der chemischen Literatur dadurch entsteht, dass man z. B. einmal Aethylen, Anthracen, Phenanthren u. s. w., das andere Mal aber Benzol, Toluol und Naphtalin schreibt, und dass man Verbindungen der verschiedensten Art, wie Furfurol, Anisol, Phenol, Indol, Carbazol, alle durch Namen bezeichnet, welchen die Endsilbe ol gemein ist, braucht wohl kaum aufmerksam gemacht zu werden. Um noch ein Beispiel zu geben, erlaube ich mir, aus der letzten schönen Abhandlung des Hrn. Ladenburg (diese Berichte XIV, 2403) Folgendes zu entnehmen: Hr. Ladenburg sagt: In meiner ersten Abhandlung . . . habe ich gezeigt, dass . . . das Dimethyltropin in . . . zwei stickstofffreie Körper von den Formeln $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ und C_7H_8 zerlegt werden kann. Ich hatte übrigens früher versäumt, für diese neuen Körper Namen einzuführen. Ich hole dieses nach, indem ich das sauerstoffhaltige Oel, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, Tropilen, und den Kohlenwasserstoff, C_7H_8 , Tropi-