

Ich habe mich zunächst bemüht, die Verhältnisse herauszusuchen, unter denen die Bewegung der Moleküle eine möglichst leichte und freie und die Wechselwirkung daher, soweit dies zu erreichen, in dem beabsichtigten Molekularverhältniss verlaufe und habe dann versucht, festzustellen, wie weit Concentration der Säure, Temperatur und Zeitdauer auf den Gang der Reaction von Einfluss sei.

Da die Veröffentlichung der Ergebnisse nach Abschluss der Versuche im Zusammenhange wünschenswerth erscheint, so sei heute nur mitgetheilt, dass eine verhältnissmässig verdünnte Schwefelsäure, nämlich eine solche von 19.8 pCt. $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, welche eine rasche und vollständige Durchmischung mit dem Tricalciumphosphat gestattete — es entstand ein sehr dünner Brei — noch concentrirt genug war, um innerhalb kurzer Frist ($\frac{1}{2}$ —2 Minuten) vollständig in Reaction zu treten, der alkoholische Auszug des Reactionsproductes enthielt keine oder nur kaum bemerkbare Mengen von Schwefelsäure. Dabei wurden 54.45, 55.66, 57.1, 58.75, 61.2 pCt. (theoretisch möglich sind 66.67) der vorhandenen Phosphorsäure gefunden. Diese Ergebnisse sind unter verschiedenen Verhältnissen (verschiedene Temperatur, Reactionsdauer u. s. w.) erhalten. Sie machen es höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat wirklich zunächst die äquivalente Menge Phosphorsäure abgeschieden wird und dann auf unangegriffenes Tricalciumphosphat zersetzend einwirkt. Die Stärke der angewandten Schwefelsäure war genau durch Titrirung mit Normalnatronlauge festgestellt. Das Calciumphosphat enthielt über Schwefelsäure getrocknet 34.33 pCt. Ca. Die Formel $(\text{PO})_2(\text{O}_2\text{Ca})_3, 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 34.69 pCt. Ca.

Ich werde diese Versuche fortsetzen und später auch auf andere Phosphate, namentlich diejenigen, welche das sog. Zurückgehen der Phosphorsäure bedingen, ausdehnen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

16. A. Michaelis und P. Becker: Ueber Monophenylborchlorid und die Valenz des Bors.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

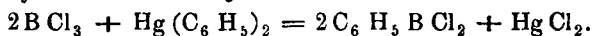
Das Bor, das bisher allgemein als ein dreiwerthiges Element betrachtet wurde, ist in neuerer Zeit auch als fünfwerthig angesprochen worden. Frankland ¹⁾ stellte durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäthyläther eine bei 110—113° constant siedende Verbin-

¹⁾ Proceed. of the Roy. Soc. 25, 165.

ung von der Zusammensetzung, $B_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_5$, dar, in welcher er das Bor als fünfwerthig anzunehmen geneigt ist, und C. Counciler ¹⁾ erhielt ein Boroxychlorid, $BOCl_3$, welches noch mehr für die Fünfwerthigkeit des Bors spricht. Dieses Oxychlorid wurde bei Gelegenheit der Darstellung von Borchlorid durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Kohle und Borsäureanhydrid erhalten, ohne dass jedoch die Umstände seiner Entstehung mit Sicherheit angegeben werden konnten.

Bei der Untersuchung der phenylirten Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe des einen von uns hat sich allgemein herausgestellt, dass die freien Valenzen eines Chlorides durch Eintritt einer Phenylgruppe an Stelle von Chlor deutlich hervortreten. Phosphorchlorür, das sich nur schwer mit Brom verbindet, addirt leicht Brom, wenn ein Atom Chlor durch Phenyl ersetzt wird und ebenso nimmt das Monophenylarsenchlorür leicht Chlor auf, während das Arsenrichlorid sich nicht mit Chlor verbindet. Es erschien danach nicht uninteressant, ein Monophenylborchlorid darzustellen, und dies hinsichtlich seiner Additionsfähigkeit gegen Chlor zu untersuchen.

Chlorbor wirkt auf Quecksilberdiphenyl bei einer Temperatur von 180—200° im zugeschmolzenen Rohr leicht ein unter Bildung von Monophenylborchlorid und Quecksilberchlorid:



Das Monophenylborchlorid ist eine farblose, sich leicht röthlich färbende Flüssigkeit, die bei 175° siedet, an der Luft ähnlich wie Chlorbor raucht und sich mit Wasser unter Zischen zersetzt. Bei niedriger Temperatur erstarrt es und schmilzt gegen 0°.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Chlor zu dem Phenylborchlorid, so wird es nicht absorhirt, und nur eine geringe Menge des Chlorids in Chlorbor und Monochlorbenzol zersetzt:



Lässt man dagegen Chlor auf durch eine Kältemischung abgekühltes, erstarrtes Phenylborchlorid einwirken, so wird das Chlor lebhaft aufgenommen, indem das Chlorid sich allmählig verflüssigt. Der Verlauf der Einwirkung wird am besten durch folgende quantitativen Versuchsergebnisse wiedergegeben:

3.9 g Phenylborchlorid wurden in einem geeigneten Apparat auf —18° abgekühlt und dann Chlor eingeleitet. Die Gewichtsaufnahme wurde in der Weise bestimmt, dass der Apparat mit der Kältemischung gewogen wurde, wobei ein diesem ungefähr gleiches, ebenfalls mit Kältemischung gefülltes Gefäß, als Tara diente.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 18, 399.

Es war dabei das zugelegte Gewicht beim Beginn des Versuchs $3^h 50^m = 95.1 \text{ g}$ und bei

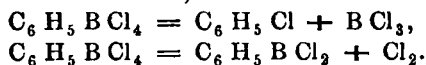
$4^h 12^m$	97.5 g
$4^h 34^m$	97.8 g
$4^h 57^m$	98.1 g.

Es hatten also 3.9 g des Chlorids 3.0 g Chlor aufgenommen. Es wurde nun ein langsamer Strom trockener Kohlensäure durch das wie vorher abgekühlte Chlorid hindurchgeleitet. Es betrug nun das zugelegte Gewicht:

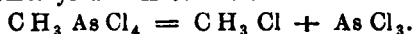
$5^h 13^m$	97.2 g
$5^h 45^m$	96.5 g
$6^h 13^m$	96.4 g.

Es hatte also die Flüssigkeit von $4^h 57^m$ bis $5^h 13^m$ d. h. innerhalb 16^m 0.9 g, dann innerhalb 32^m 0.7 g und darauf innerhalb 28^m 0.1 g Chlor verloren, die bleibende Gewichtsaufnahme betrug 1.3 g. Beim Herausnehmen der Flüssigkeit aus der Kältemischung entwich aus derselben Chlorbor und freies Chlor, während Phenylborchlorid und Monochlorbenzol zurückblieben. Die Menge des letztern ergab sich zu 2 g, welchem 2.8 g Phenylborchlorid oder 71.8 pCt. der angewandten Menge entsprechen.

Wenn das Phenylborchlorid 2 Atome Chlor aufgenommen hatte, so mussten 3.9 g Chlorid 1.7 g Chlor aufgenommen haben, während, wie schon angegeben, eine bleibende Gewichtszunahme von 1.3 beobachtet wurde. Bedenkt man aber, dass während der Operation, die über 2 Stunden dauerte, durch die Flüssigkeit fortwährend ein Gasstrom hindurchging, der nothwendig etwas derselben, namentlich etwas des leicht flüchtigen Chlorbors mitnehmen musste, so erscheint die beobachtete Zahl der berechneten ziemlich nahe. Es war dann ein Phenylbortetrachlorid, $C_6 H_5 B Cl_4$, gebildet, welches sehr leicht in Borchlorid und Monochlorbenzol einerseits, und in Borphenylchlorid und freies Chlor andererseits zerfällt,



Die erste Zersetzung entspricht der des Arsenmonomethyltetrachlorids in Chlormethyl und Arsenchlorür:



Da Chlor bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht zersetzend auf Phenylborchlorid einwirkt, so spricht das Zerfallen bis über $\frac{2}{3}$ in Chlorbor und Monochlorbenzol für die Bildung von $C_6 H_5 B Cl_4$. Bei einfach zersetzender Wirkung des Chlors musste die Zersetzung in der Kälte eine geringere sein, als bei gewöhnlicher Temperatur, während das umgekehrte der Fall ist.

Wir glauben zwar nicht durch die mitgetheilten Beobachtungen die Pentavalenz des Bors erwiesen, aber doch sie sehr wahrscheinlich ge-

macht zu haben. Erst durch das Verhalten von Chlor gegen ein Diphenylborchlorid, welches eine stabilere Verbindung, $(C_6H_5)_2BCl_3$, ergeben müsste, lässt sich darüber Gewissheit erhalten.

Mit Wasser giebt das Monophenylborchlorid Monophenylborsäure, die aus heissem Wasser leicht in verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten wird. Mit Untersuchung desselben sind wir beschäftigt.

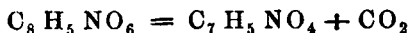
Karlsruhe, den 19. December 1879.

17. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber Carbonsäuren des Pyridins.

(Eingegangen am 12. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir erlauben uns heute der Gesellschaft die Fortsetzung unserer Untersuchungen über Pyridincarbonsäuren mitzuthemen, welche wir einerseits aus den Chinaalkaloiden, andererseits aus dem Chinolin erhalten haben.

Bereits in unserer letzten Notiz¹⁾ wurde einer Dicarboxypyridinsäure gedacht, welche aus der durch Oxydation der Chinaalkaloide erhaltenen Tricarboxypyridinsäure²⁾ durch Erhitzen auf 185—190° entsteht. Dabei färbt diese sich braun, während Kohlensäure entweicht. Hat einmal diese Abspaltung stattgefunden, so nimmt die Substanz bei weiterem Erhitzen nur langsam an Gewicht ab. Die auftretende Kohlensäure wurde quantitativ bestimmt und nachgewiesen, dass die Reaction sehr annähernd den durch die Gleichung



ausgedrückten Verlauf nimmt.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle, wird diese Dicarboxypyridinsäure meist in Nadeln erhalten. Zuweilen tritt sie auch in kleinen, rautenförmigen Blättchen auf, welche sich durch abermalige Krystallisation leicht in die andere Form umwandeln lassen.

Die Säure enthält kein Krystallwasser. Im Capillarrohr langsam erhitzt, schmilzt sie bei 250° unter Kohlensäureentwicklung. Sie ist schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, und giebt mit Eisenvitriol keine Färbung.

Dampft man die Säure mit überschüssigem Kalkhydrat ein und destillirt das Gemenge, so erhält man ein stark nach Pyridin riechendes Destillat.

Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze lassen vermuthen, dass sie identisch ist mit der zuerst von Weidel³⁾ als Cinchomeron-

¹⁾ Diese Berichte XII, 748.

²⁾ Diese Berichte XII, 158.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 96.