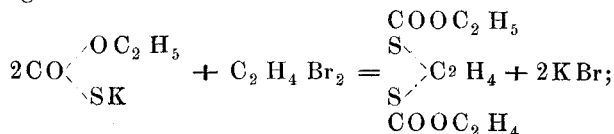


Die Einwirkung von Bender'schem Salze, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{SK} \end{smallmatrix}$, auf Aethylenbromid scheint analog der vorigen zu verlaufen, nach der Gleichung:



mit der Festhaltung dieser Reaction bin ich noch beschäftigt, und hoffe der Gesellschaft hierüber baldigst berichten zu können.

Leipzig am 3./7.76.

274. V. Merz: Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach einer Mittheilung von Hrn. F. Krafft und mir d. Ber. VIII. 1296 liefern die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe bei erschöpfender Chlorirung (soweit aus den allerdings noch wenig ausgedehnten Versuchen zu ersehen ist) schliesslich Perchlormethan und Perchloräthan, die eigentlichen Benzolkohlenwasserstoffe werden auf den Kekulé'schen Kern reducirt, wobei, ausser dem einen oder auch beiden obigen Chlorkohlenstoffen, selbstverständlich Perchlorbenzol entsteht.

Die Untersuchung auf aromatischem Gebiete ist auf meinen Wunsch von Hrn. G. Ruoff aus Frankfurt a. M. wieder aufgenommen und auf verschiedene Gruppen von Verbindungen ausgedehnt worden.

Es zeigte sich hierbei, dass die grosse Mehrzahl der aromatischen Substanzen, wenn sie mit überschüssigem Chlorjod nöthigenfalls bis auf circa 360° erhitzt werden, Perchlorbenzol und eventuell einzeln oder zusammen Perchlormethan und Perchloräthan liefern.

Die verschiedenen Hydroxylbenzole wie Phenol, Kresol, Thymol u. s. w. ebenso Chloranil gehen relativ leicht in Perchlorbenzol über, ihr Sauerstoff wird in Form von Kohlendioxyd abgespalten. — Auch Resorcin giebt Perchlorbenzol wogegen aus Pyrogallussäure hauptsächlich Perchloräthan entsteht. Gewöhnlicher Kampher und Terpentinöl lieferten beide Perchlorbenzol. Ebenso wurde dieser Körper aus Azobenzol und den drei Phenylaminen erhalten; aus Triphenylamin entsteht zunächst sein Perchlorderivat. Sehr bemerkenswerther Weise erhielt Hr. Ruoff Perchlorbenzol aus Diphenylmethan, Diphenyläthan,

Anthracen, Phenanthren und Naphtalin. Die Umwandlung geht allerdings zum Theil nur schwierig vor sich. Weit energischer wie Chlorjod scheint übrigens fünffach Chlorantimon zu wirken, so wurde wenigstens aus Anthracen noch unter 300° Perchlorbenzol und Perchlormethan, aus Perchlornaphtalin (Schmelzpunkt 203°) bei 300° ausserdem noch Perchloräthan erhalten. Am beständigsten ist das Diphenyl. Er war daraus nur Perchlordiphenyl zu erlangen.

Abstrahirt man zunächst von jeder Theorie, so muss auffallen, dass zahlreiche und ganz verschiedenartige, sogenannte aromatische Substanzen als Hauptprodukt ihrer erschöpfenden Chlorirung ein und denselben Körper, das Perchlorbenzol, liefern. Diese Resultate sprechen wohl unmittelbarer wie andere Thatsachen für Kekulé's Auffassung der aromatischen Körper als Benzolderivate, indem der Beweis dafür hier so zu sagen zweifellos vorliegt — in den herausgelösten und zur Perchlorverbindung abgesättigten Benzolkernen.

Es wurde früher hervorgehoben (s. l. c.), dass das Perchloräthan und Perchlormethan in Gegenwart von Chlorjod resp. Jod auch oberhalb 300° unverändert bleiben, dagegen geben diese Kohlenwasserstoffe bei starker Glühhitze, wie schon lange bekannt ist, zuletzt in Perchlorbenzol über.

Man darf demgemäss wohl ungezwungen annehmen, dass die grosse Mehrzahl der organischen Substanzen, wenn sie energisch gechlort und eventuell zuzüglich einer hohen Temperatur exponirt werden, schliesslich Perchlorbenzol liefern werden. Die Resultate der durchgreifenden Chlorirung organischer Substanzen wären hiernach in ähnlicher Weise gleichartig wie diejenigen der vollständigen Verbrennung.

Analoge Metamorphosen wie beim Chloriren zeigen sich in vielen Fällen auch beim Bromiren von organischen Substanzen. Die Versuche auf aromatischem Gebiete hat Hr. E. Gessner von Aue, Sachsen übernommen. Er erhielt durch Erhitzen von Benzol mit jodhaltigem Brom schliesslich bis auf 360—400° das noch nicht dargestellte Perbrombenzol. Das Perbrombenzol gleicht mit Bezug auf die Krystallform, leichte Sublimirbarkeit u. s. w. durchaus der Perchlorverbindung, ist indessen viel weniger löslich und schmilzt erst oberhalb 300°. Auch aus Toluol wurde Perbrombenzol erhalten, ferner aus Phenol (neben Kohlendioxyd) und Azobenzol. Naphtalin und Diphenylamin lieferten unter den obigen Umständen ein Hexabrom- und Dekabromderivat, blieben also ungespalten. Wie sich diese letztern Substanzen beim Glühen im Bromdampf verhalten, soll noch ermittelt werden.

Hr. E. Wall aus Basel beschäftigt sich mit der erschöpfenden Bromirung der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der Fettkörper. Er beobachtete hierbei, dass Perbrommethan beim Sieden successiv in Perbromäthan, Perbromäthylen (schon bekannt) und schliesslich in genau denselben Körper übergeht, der aus dem Benzol, Toluol, Phenol

u. s. w. erhalten werden kann. Auch beim anhaltenden Erhitzen des Perbrommethans im geschlossenen Glasrohr auf $300-400^{\circ}$ entsteht Perbrombenzol.

Durch Erhitzen von Jodallyl mit überschüssigem Brom schliesslich auf circa 240° erhielt Hr. Wall Perbrommethan, Perbromäthan und ausserdem kleine Mengen eines in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers — wahrscheinlich Perbrompropan. Partielle Verkohlung war nicht zu vermeiden. Diese tritt überhaupt bei Bromirungen leichter ein wie bei Chlorirungen.

Die Versuche über durchgreifende Chlorirungen und Bromirungen sollen weiter verfolgt werden.

Auf meinen Wunsch untersuchte Hr. E. Schmidt aus Frankfurt a.O. die Einwirkung zunächst des Jodschwefels auf Anilin. Er bekam hierbei das bei $105-106^{\circ}$ schmelzende Thioanilin. Wie ich übrigens jetzt von Hrn. Weith erfahre, hat derselbe den genau gleichen Körper wenigstens als Hauptprodukt, aus Chlorschwefel und Anilin erhalten. Die Thiobase war durchaus identisch mit dem Thioanilin, welches Hr. Weith und ich¹⁾ durch directe Schwefelung des Anilins gewonnen haben.

Hr. Schmidt beabsichtigt unter Verwerthung der verschiedenen Halogenschwefelverbindungen die Thioderivate der wichtigsten Basen aus der aromatischen Reihe darzustellen.

Hr. E. de Souza hat die in diesen Ber. VIII, 1616 erwähnten Versuche über Amalgame fortgesetzt.

Natriumamalgam, welches überschüssiges Quecksilber enthielt, hinterliess bei 440° die Verbindung: Na_3Hg , Kaliumamalgam gab dagegen: K_2Hg . Es sind silberglänzende, krystallinische Substanzen. Die Kaliumverbindung entzündet sich leicht von selbst und erinnert in dieser Beziehung an den Kaliumwasserstoff.

Das Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Wismuth halten bei 360° noch Quecksilber zurück nicht mehr bei 440° . Erwähnung verdient, dass das Cadmium bei 440° im Wasserstoffstrom ganz merklich flüchtig ist und hierbei in kleinen Kryställchen erhalten wird.

Durch Erhitzen a) im Schwefel, b) Quecksilber, c) Diphenylamin- dampf wurden bis jetzt die folgenden Amalgame erhalten:

a) Au_9Hg	Ag_{13}Hg	Cu_{16}Hg	K_2Hg	Na_3Hg
b) Au_9Hg	Ag_{11}Hg	Cu_{14}Hg	Pb_3Hg	
c) Au_8Hg	Ag_4Hg	Cu_{14}Hg		

Es ist bemerkenswerth, dass die Zusammensetzung des Gold- wie Kupferamalgams innerhalb beträchtlicher Temperaturintervalle dieselbe bleibt.

¹⁾ Diese Ber. IV, 384.

Die Verflüchtigung des Quecksilbers geht im Diphenylamindampf noch ziemlich rasch vor sich, so dass es wahrscheinlich möglich sein wird, auch unterhalb 300⁰ gut definirte Amalgame zu erlangen. Andererseits sollen Versuche vorgenommen werden, um bei der Temperatur des siedenden Cadmiums und Zinks bestimmte Legierungen gerade dieser Metalle zu erhalten.

Anlässlich der Mittheilung der HH. J. Stenhouse und E. Grove in diesen Ber. IX, 682, worin sie hervorheben, dass das Naphtalin, welches bei der Gewinnung der β -Naphtalinsulfosäure abfällt und von Hrn. Weith sowie von mir als unverändert bezeichnet worden ist, doch verhältnissmässig viel Schwefelverbindungen enthalte, muss ich gestehen, dass uns diese Abfälle wenig interessirt haben, weil sie eben für unsern Zweck ganz gleichgültig waren. Wir hatten indessen eine Probe mit Wasser destillirt und dabei sehr wenig unflüchtigen Rückstand erhalten. Dass übrigens der nichtflüchtige Rest Sulfonaphtalid sein oder enthalten mochte, konnte uns schon damals nicht unbekannt sein, da solche Körper von Berzelius¹⁾ bereits 1838 dargestellt, sowie genau beschrieben worden sind und überdies in den meisten chemischen Handbüchern (Gerhardt, Strecker, Limpricht u. s. w.) erwähnt werden.

Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 2. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I.

275. W. Kelbe: Ueber Naphtylphosphinsäure.

Nachdem A. Michaelis und Fr. Graeff²⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phosphenylchlorid entsteht, lag es nahe, durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl die entsprechende Naphtylverbindung und deren Derivate darzustellen. Quecksilberdinaphtyl wurde mit überflüssigen Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Glasrohr einige Zeit auf 200⁰ erhitzt, dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit abgegossen, der krystallinische Rückstand mit Phosphorchlorür ausgezogen, filtrirt und die gesammte Flüssigkeit destillirt. Nachdem das Phosphorchlorür übergegangen, stieg das Thermometer sehr schnell und es ging gegen 250⁰ eine ölige Flüssigkeit über, die jedoch noch keinen ganz constanten Siedepunkt zeigte. Da die Menge derselben (7.5 gr.) zur Reinigung durch fractionirte Destillation zu gering war, so zog ich es vor, die Verbindung — die aller Analogie nach Naphtylphosphorchlorür

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 28, 30.

²⁾ Diese Ber. VIII, S. 922.