B. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf Methylsalicylsäuren, 2-Oxyvitinsäure und α -Oxy- β -naphthoësäure.

I. o-Kresotinsäure oder 3-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors;

mitbearbeitet von *Ernst Schroeder*³⁹⁾, *Everhard Weber* und *R. Anspach*⁴⁰⁾.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Kresotinsäure hatte ich, wie ich in der Einleitung erwähnte, zuerst mit Herrn Ernst Schroeder untersucht. Bei der Destillation der Reactionsproducte unter stark vermindertem Druck ging Phosphoroxychlorid über und aus dem Rückstande konnte o-Kresotid herausgearbeitet werden, dessen Darstellung aus o-Kresotinsäure und Phosphoroxychlorid ich einige Zeit vorher aufgefunden hatte. Ich nahm daher damals an, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Kresotinsäure zunächst wie bei der Salicylsäure das Chlorid entstanden sei, das sich mit Phosphoroxychlorid zu o-Methyl-o-chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid umgesetzt habe, aus dem beim Erhitzen unter Phosphoroxychloridabspaltung o-Kresotid entstanden sei.

An die Möglichkeit, dass sich bei dieser Reaction vielleicht das freie o-Kresotinsäurechlorid festhalten liesse, dachte ich damals nicht. Als ich dann in Gemeinschaft mit H. Mehring das freie 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid aufgefunden hatte, ermittelte ich, unterstützt von meinem damaligen Privatassistenten Dr. Everhard Weber, die Bedingungen, unter denen man das freie o-Kresotinsäurechlorid gewinnen kann. Die Umsetzungen

³⁹⁾ Inaug.-Dissert.: „Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Ortho-, Meta- und Paramethylsalicylsäure“ von Ernst Schroeder, Bonn 1893, Seite 22—29; 42—49.

⁴⁰⁾ Inaug.-Dissert. Seite 11—23.

dieses Chlorides mit Methylalkohol, Aethylalkohol, Ammoniak, Anilin und Piperidin veranlasste ich Herrn R. Anspach zu prüfen.

o-Kresotinsäurechlorid, 3-Methylsalicylsäurechlorid,

Schmelzp. 27—28°, ist von allen seither untersuchten freien Phenolcarbonsäurechloriden das zersetzlichste. Man übergiesst reine trockne *o*-Kresotinsäure (15 g) mit 20 g niedrig siedendem Petroläther und setzt 25 g Phosphorpentachlorid hinzu. Nach einiger Zeit beginnt die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr und ist in etwa fünf Stunden beendet, indem fast alles in Lösung übergegangen ist. Man filtrirt und dunstet unter stark vermindertem Druck bei 55° Badtemperatur das Phosphoroxychlorid möglichst ab. Im Kältegemisch erstarrt der Rückstand und wird auf ausgeglühten, dann abgekühlten Thonplatten im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Chlorbestimmung wurde von E. Weber ausgeführt. Sie gab etwas zu viel Chlor, allein eine Reinigung durch Umkrystallisiren des auch in Petroläther sehr leicht löslichen Chlorides, das sich auch beim Verweilen über Phosphorpentoxyd im Exsiccator zu zersetzen scheint, war nicht ausführbar.

0,8012 g gaben 0,7130 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2$	
Cl	20,82	22,02

Ein Versuch, durch Umsetzung des 3-methylsalicylsauren Silbers mit dem 3-Methylsalicylsäurechlorid das 3-Methylsalicylsäureanhydrid darzustellen, misslang. Erhitzen äquimolekularer Mengen beider Componenten mit Aether im geschlossenen Rohre auf 100° ergab *o*-Kresotid. Das Silbersalz wirkt auf das 3-Methylsalicylsäurechlorid Salzsäure abspaltend.

o-Kresotinsaures Silber, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{Ag}$, weisses, körniges Pulver, das sich am Lichte langsam schwärzt.

I. 0,2965 g gaben 0,1235 Ag.

II. 0,3248 g „ 0,1354 Ag.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_7O_3Ag$	I.	II.
Ag	41,70	41,65	41,68

3-Methylsalicylsäuremethylester, $CH_3[3]C_6H_3(OH)CO_2CH_3$, Siedep.₇₆₀ 232°, Siedep.₁₃ 111° (Badtemperatur 128—130°), bildet durch Einwirkung von Methylalkohol auf das rohe 3-Methylsalicylsäurechlorid erhalten, eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit.

0,1965 g gaben 0,4681 CO₂ und 0,1075 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{10}O_3$	
C	65,06	64,97
H	6,01	6,08
O	28,92	—

Pinner⁴¹⁾ bereitete denselben Ester aus der Säure mittelst Methylalkohol und Salzsäure, E. Hübner⁴²⁾ ebenso unter Verwendung von Schwefelsäure.

3-Methylsalicylsäureäthylester, Siedep.₇₆₀ 242°, Siedep. 116° (Badtemperatur 130°), wurde in einer Ausbeute von 95 pC. der berechneten Menge an destillirtem Ester aus dem Chlorid mit Aethylalkohol erhalten. Denselben Ester bereiteten die bei dem Methylester genannten Forscher auf den dort beschriebenen Wegen. Die hohe Ausbeute an destillirtem Ester zeigt, dass das verwendete Chlorid nur geringe Verunreinigungen enthält.

3-Methylsalicylsäureamid,

Schmelzp. 112°, durch Behandlung der ätherischen Lösung des Chlorides mit Ammoniak entstanden, krystallisirt aus der ätherischen Lösung in büschelförmig angeordneten, schwach gelb

⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2939 (1890).

⁴²⁾ Wiener Monatsh. f. Chem. **15**, 727 (1894).

344 *Anschütz, Einwirkung von Phosphorpentachlorid und*

gefärbten Nadelchen, aus verdünntem Alkohol in kleinen, mattglänzenden, weissen Nadeln.

- I. 0,2265 g gaben 0,5271 CO₂ und 0,1270 H₂O.
 II. 0,1633 g „ 13,35 ccm Stickgas bei 20° und 755,5 mm Druck.
 III. 0,1890 g „ 15,00 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₉ NO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	63,58	63,47	—	—
H	5,96	6,23	—	—
N	9,27	—	9,36	9,14
O	21,19	—	—	—

3-Methylsalicylsäureanilid,

Schmelzp. 123°. Durch Einwirkung von Anilin auf die ätherische Chloridlösung bereitet, bildet es, aus Aether krystallisirt, büschelförmig angeordnete Nadeln.

- I. 0,1753 g gaben 0,4770 CO₂ und 0,0947 H₂O.
 II. 0,3055 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.
 III. 0,2755 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 23° und 761,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ NO ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	74,01	74,21	—	—
H	5,72	6,00	—	—
N	6,16	—	6,15	6,29
O	14,10	—	—	—

3-Methylsalicylsäurepiperidid,

Schmelzp. 53°, ebenso wie das Anilid, aber unter sehr guter äusserer Kühlung gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen.

- I. 0,1862 g gaben 0,4847 CO₂ und 0,1299 H₂O.
 II. 0,5064 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 22,5° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3N$	Gefunden	
		I.	II.
C	71,23	71,00	—
H	7,76	7,75	—
N	6,39	—	6,11
O	14,62	—	—

Herr Prof. C. Hintze in Breslau hatte die Güte, diese Krystalle durch Herrn Dr. A. Schwantke messen zu lassen.

„Krystallsystem: Monosymmetrisch.

„Axenverhältniss: $a : b : c = 1,34217 : 1 : 1,88072$;

$\beta = 77^\circ 29,5'$.

Beobachtete Formen:

(001), (110) ($\bar{1}01$) (101).

	Gefunden	Berechnet
(110) : ($\bar{1}10$) =	$*105^\circ 18'$	—
(110) : (001) =	$*82^\circ 27'$	—
($\bar{1}01$) : (001) =	$*63^\circ 1'$	—
(101) : (001) =	$45^\circ 57'$	$46^\circ 23'$
($\bar{1}01$) : ($\bar{1}10$) =	$62^\circ 6'$	$62^\circ 5'$
(101) : (110) =	$58^\circ 15'$	$58^\circ 42'$

„Die Krystalle sind meist tafelig nach der einen Prismenfläche und zeigen gewöhnlich und stets vorherrschend die Combination (001) (110). Untergeordnet erscheint daneben das positive Hemidoma ($\bar{1}01$); das negative (101) tritt nur selten hinzu und war nur an einem einzigen Krystall mit einiger Genauigkeit messbar.

Der Austritt der optischen Axen war auf keiner Fläche wahrzunehmen.“

3-Methylsalicylphosphorigsäuremonochlorid,

Schmelzp. $36\text{—}37^\circ$, Siedep.₁₄ $143,6\text{—}144^\circ$ (Badtemperatur 171°) (E. Schroeder), bildet sich beim Erhitzen von 3-Methylsalicylsäure (75 g) mit Xylol (200 cem) und Phosphortrichlorid (69 g) unter Rückflusskühlung. Nachdem die Reaktionsflüssig-

keit von den stets entstehenden harzigen Producten abgossen war, wurde unter vermindertem Druck das neue Chlorid in einer Ausbeute von 36 pC. der berechneten Menge herausfractionirt.

I. 0,2535 g gaben 0,4145 CO₂ und 0,0643 H₂O.

II. 0,3730 g „ 0,2410 AgCl (mit Marmorkalk erhitzt).

	Berechnet	Gefunden	
	C ₈ H ₆ O ₃ PCl	I.	II.
C	44,36	44,59	—
H	• 2,77	2,81	—
Cl	16,40	—	15,95

3-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-orthophosphorsäure-dichlorid,

Siedep.₁₂ 185,6—186,2° (Badtemperatur 200°) (E. Schroeder), entsteht in glatter Reaction bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen des Monochlorides (7 g) mit Phosphospentachlorid (6,96 g). Bei der Destillation unter stark vermindertem Druck wurde das Trichlorid als wasserhelle, an feuchter Luft zersetzliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 99,8 pC. der berechneten Menge erhalten.

I. 0,2220 g gaben 0,2745 CO₂ und 0,0450 H₂O.

II. 0,2640 g „ 0,3260 CO₂ „ 0,0570 H₂O.

III. 0,2450 g „ 0,3662 AgCl (mit Marmorkalk erhitzt).

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₈ H ₆ Cl ₃ PO ₃	I.	II.	III.
C	33,39	33,73	33,70	—
H	2,08	2,25	2,40	—
Cl	37,04	—	—	36,89

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das geschmolzene Monochlorid mit trockenem Chlorgas behandelt. 5 g Monochlorid nehmen 1,57 g Chlor auf, statt der für zwei Chloratome berechneten Menge von 1,63 g. Die weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Trichlorid konnte zu der weiter unten beschriebenen Verbindung führen, die aus 3-Methylsalicylsäure beim Behandeln mit der diäquimolekularen Menge Phosphor-

pentachlorid entsteht. Allein der Versuch wurde offenbar bei zu hoher Temperatur vorgenommen. Denn beim Erhitzen von 15,5 g 3-Methylsalicylophosphorigsäuretrichlorid mit 11,25 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohre während zwei bis drei Stunden auf 165—170° hatte sich eine Reaction unter Abspaltung von Salzsäure vollzogen. Die Röhre öffnete sich unter bedeutendem Druck. Wahrscheinlich war Chlor substituierend in die Seitenkette eingetreten. Der Versuch sollte bei niedriger Temperatur wiederholt werden.

3-Methylsalicylophosphorigsäurechloriddibromid,

Siedep.₁₅ 200—202° (Badtemperatur 225—230°) (E. Schroeder). Zur Darstellung dieser Substanz versetzt man das Monochlorid (10,3 g) unter Abkühlung mit der diäquimolekularen Menge Brom (7,62). Es tritt starke Erwärmung ein und das Brom löst sich in dem Chlorid zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Das Additionsproduct lässt sich unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren und bildet eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die sich ungemein leicht zersetzt.

I. 0,3280 g gaben 0,3135 CO₂ und 0,0585 H₂O.

II. 0,2393 g „ 0,3269 AgCl, 2 AgBr nach Brügelmann behandelt.

III. 0,7158 g „ 0,983 AgCl, 2 AgBr, ebenso behandelt.

	Berechnet für C ₈ H ₆ Br ₂ ClPO ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	25,53	26,07	—	—
H	1,59	1,98	—	—
Br	9,40	—	} 51,39	} 51,66
Cl	42,51	—		
		} 51,91		

Mit Natronlauge erwärmt wird 3-Methylsalicylsäure zurückgebildet.

⁴³⁾ Nach den in der Einleitung Seite 295 mitgetheilten Ergebnissen der Einwirkung wasserfreier Oxalsäure auf die entsprechende Salicylsäureverbindung ist auch diese Substanz kein Individuum, sondern wahrscheinlich ein Gemisch obiger beiden Verbindungen.

3-Methyl-1-trichlormethylphenyl-2-orthophosphorsäure-dichlorid,

Schmelzp. 80° , Siedep.₁₃ $199,4$ — $199,8^\circ$ (Badtemperatur 206° bis 209°) (E. Schroeder), entsteht, wenn man 3-Methylsalicylsäure (42,8 g) mit der diäquimolekularen Menge (80 g) Phosphorpentachlorid in einer Lösung von 350 ccm Tetrachlorkohlenstoff am Rückflusskühler in Reaction bringt. Bei gelindem Erwärmen ging die Reaction unter Abspaltung der berechneten Menge Salzsäure glatt vor sich. Nach beendigter Reaction wurde das Lösungsmittel abdestillirt und die zurückbleibende braunrothe Reactionsflüssigkeit stark abgekühlt. Es bildeten sich schöne, weisse Krystalle, die von der anhängenden, viel Phosphoroxychlorid enthaltenden Mutterlauge getrennt und aus Aethyläther umkrystallisirt wurden. Aus diesem Lösungsmittel schied sich das neue Chlorid in prachtvollen, prismatischen Tafeln ab, die ihrer grossen Zersetzlichkeit halber nicht gemessen werden konnten.

I. 0,2837 g gaben 0,2960 CO_2 und 0,0505 H_2O .

II. 0,4338 g „ 0,4590 CO_2 „ 0,0760 H_2O .

III. 0,3930 g „ 0,8095 AgCl (mit Marmorkalk erhitzt).

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_5\text{PO}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	28,03	28,45	28,86	—
H	1,75	1,97	1,94	—
Cl	51,82	—	—	50,96
P	9,05	—	—	—
O	9,34	—	—	—

Entgegen der früher gegebenen Erklärung ist die Reaction jetzt, wo man das freie 3-Methylsalicylsäurechlorid kennt, so aufzufassen, dass auf dieses in der ersten Phase der Reaction entstandene Chlorid das zweite Mol. Phosphorpentachlorid einwirkt, die COCl -Gruppe in die CCl_3 -Gruppe umwandelnd. Dann erst setzt sich das Phosphoroxychlorid mit dem Phenolhydroxyl unter Entwicklung von Chlorwasserstoff um.

Nimmt man die oben gegebene Constitutionsformel als richtig an, so ist die Einwirkung von Wasser auf das Chlorid überraschend indem dabei aus der CCl_3 -Gruppe leicht die CO_2H -Gruppe wird.

3-Methyl-1-carboxylphenyl-2-orthophosphorsäure,

Schmelzp. 148—149°. Man versetzt die Lösung von 1,85 g des vorher beschriebenen Chlorides in 20 g Aethyläther mit der berechneten Menge von 0,482 Wasser. Das Lösungsmittel wurde allmählich abdestillirt, worauf das Wasser nach und nach mit dem Chlorid in Reaction treten konnte. Nachdem der grösste Theil des Aethers abgetrieben war, trat eine heftige Salzsäureentwicklung ein. Gegen Ende der Reaction verläuft die Einwirkung fast plötzlich und es entsteht in fast quantitativer Ausbeute eine weisse, krystallinische Verbindung, die 3-Methyl-1-carboxylphenyl-2-orthophosphorsäure (1,22 g, berechnet 1,252 g).

0,2070 g gaben 0,3153 CO_2 und 0,0750 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{PO}_6$	Gefunden
C	41,37	41,53
H	3,89	4,03
P	13,36	—
O	41,38	—

II. m-Kresotinsäure oder 4-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors;

von *Ernst Schroeder*⁴⁴⁾.

Die zu den Versuchen verwendete 4-Methylsalicylsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den Schmelzp. 177°; sie wurde vor der Behandlung mit Phosphorchloriden stets durch Trocknen bei 105° von jeder Spur Feuchtigkeit befreit.

⁴⁴⁾ Inaug.-Dissert. Seite 5—15, 29—37.