

Da die betreffende Stelle (Ann. Chem. Pharm. 223, 329) zu meinem Bedauern beim Nachschlagen der Literatur übersehen wurde, beeile ich mich, dies meiner Mittheilung über Zinnbromwasserstoffsäure (S. 794) ergänzend nachzutragen.

Tübingen, den 6. April 1887.

246. J. Chasanowitsch: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure.

(Eingegangen am 31. März.)

Ueber den Process der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure (resp. deren Methylester) liegen verschiedene einander widersprechende Angaben vor. Nach einigen Autoren sollen dabei phosphorfreie Producte entstehen, nach andern — Couper und Anschütz — phosphorhaltige. Die Angaben Ersterer stimmen mit einander nicht ganz überein; nach Chiozza¹⁾ ist das destillirte Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure Chlorbenzoylchlorid; nach Gerhardt²⁾ ist das nicht destillirte Product Chlorsalicylsäure; nach Drion³⁾ ist das destillirte Product ein Gemisch beider Chloride; nach Kolbe und Lautermann⁴⁾ soll das Destillat aus einem Gemisch von Salicylsäurechlorid, Chlorbenzoylchlorid neben wenig Salicylsäuretrichlorid bestehen. Kekulé⁵⁾ gibt an, das Destillat sei unreines Chlorbenzoylchlorid. Auch in Betreff der Bildung von Phosphoroxychlorid, der Siedepunkte des Destillats und des Verhaltens gegen Wasser differiren die Angaben sehr.

Dagegen stimmen die Angaben von Couper und Anschütz ziemlich gut überein. Nach Couper⁶⁾ tritt nur ein Molekül Phosphorpentachlorid in die Reaction und es entstehen nur Spuren von Phosphoroxychlorid. Beim Destilliren des Reationsproductes geht bei 290° ein Körper über von der Zusammensetzung $C_7H_4Cl_3PO_3$, den er »Trichlorphosphate de Salicyles« nennt; mit Wasser behandelt liefert das Destillat Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure, aber

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 318.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 89, 363.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 314.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 184.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 149.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 370.

keine Chlorbenzoësäure. An der Luft zieht das Destillat Wasser an unter Bildung eines festen Körpers von der Zusammensetzung $C_7H_7PO_6$, den er als eine dreibasische Phosphorsalicylsäure betrachtete, ohne übrigens ihre rationelle Formel aufzustellen. Wird das von Couper »Trichlorphosphate de Salicyle« genannte Product der raschen Destillation unterworfen, so geht bei 300° eine Flüssigkeit über, die in geschlossenen Röhren Krystalle absetzt, für die er die empirische Formel $C_7H_4ClPO_4$ schreibt und die er als »Monochlorphosphate de Salicyle« bezeichnet.

Anschütz¹⁾ bestätigte die Beobachtungen von Couper und bezeichnet das »Trichlorphosphate de Salicyle« als α -Chlorcarbonyl-phenylorthophosphorsäuredichlorid von der Formel $C_6H_4^{CO.Cl}O.POCl₂$. Es gelang ihm die Substanz im Vacuum bei 168° überzudestilliren; bei gewöhnlichem Druck aber destillirte die Substanz, ebenso wie bei Couper, zwischen $285 - 295^{\circ}$. Beim Kochen des Productes mit Wasser erfolgte Zersetzung, und aus der wässerigen Lösung krystallisierte reine Salicylsäure aus. Dagegen ist die Substanz in viel kaltem Wasser löslich. Diese Lösung betrachtete der Forscher als eine Auflösung von Monosalicylsäureester der Phosphorsäure, hat aber denselben aus dem Wasser nicht isolirt.

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen und theile hier die von mir gefundenen Resultate kurz mit. Wird das Product der Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Salicylsäure an der Luft stehen gelassen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, welche in Wasser leicht löslich ist und beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure nach einigen Tagen warzige Krystalle bildet, die die Zusammensetzung $C_7H_7PO_6 + 3H_2O$ zeigen.

Die Analyse der Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0.226 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannte lieferten 0.252 g Kohlensäure und 0.0845 g Wasser.

II. 0.337 g Substanz in warmer Salzsäure gelöst und mit Magnesiumgemisch gefällt ergaben 0.142 g Magnesiumpyrophosphat.

III. 0.493 g Substanz in warmer Salpetersäure gelöst und mit Magnesiumgemisch gefällt ergaben 0.205 g Magnesiumpyrophosphat.

Berechnet	Gefunden		
für $C_7H_7PO_6 + 3H_2O$	I.	II.	III.
C 30.88	30.4	—	— pCt.
H 4.77	4.2	—	— >
P 11.39	—	11.7	11.6 >

Die Substanz ist identisch mit der von Couper erhaltenen und hat sich wirklich seiner Vermuthung entsprechend als eine dreibasische Säure erwiesen, wie die Analysen des Blei- und Silbersalzes zeigen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 314.

Die Analysen des Bleisalzes ergaben Folgendes:

IV. 0.315 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannte lieferten 0.172 g Kohlensäure und 0.044 g Wasser.

V. 0.332 g Substanz im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht geglüht hinterliessen 0.254 g $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

VI. 0.768 g Substanz auf Phosphor analysirt, den Phosphor als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, dabei 0.177 g Magnesiumpyrophosphat gefunden.

	Berechnet	Gefunden		
	für $(\text{C}_7\text{H}_4\text{PO}_6)_2\text{Pb}_3$	IV.	V.	VI.
C	15.92	15.24	—	— pCt.
H	0.75	1.58	—	— >
P	5.88	—	5.84	6.43 >
Pb	58.85	—	58.50	— >

VII. 0.4025 g des Silbersalzes im Porzellantiegel geglüht ergaben 0.241 g Silber.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{PO}_6\text{Ag}_3$	Gefunden
Ag 60.10	59.87 pCt.

Somit sind die warzigen Krystalle als Monoorthocarboxylphenyl-
COOH
orthophosphorsäureäther $\text{C}_6\text{H}_4 \backslash \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}_2)$ + 3 H₂O anzusehen. Die

Entstehung der Substanz beweist unzweifelhaft, dass dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure wirklich die von
CO . Cl

Anschütz aufgestellte Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \cdot \text{POCl}_2$ zukommt. Beim

Auflösen derselben in viel kaltem Wasser oder beim Stehen an der Luft zieht die Substanz Wasser an und verwandelt sich in Monoorthocarboxylphenylorthophosphorsäureäther.

Das Monochlorcarbonylphenylphosphorsäuredichlorid lässt sich bei jeder beliebigen Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren. Je nach dem stärkeren oder schwächeren Erhitzen kann man die grössere Hälfte des Körpers schon bei 160—170° überdestilliren. Beim raschen Erhitzen steigt die Temperatur auf 290—300°. Auch beim Destilliren im Vacuum ist dieses der Fall. In jedem Falle setzt das Destillat in geschlossenen Gefässen Krystalle ab. Eine Analyse des Destillats ergab Zahlen, die Couper und Anschütz veranlassten, das Destillat als einheitliche Verbindung anzusehen.

VIII. 0.178 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannte lieferten 0.204 g Kohlensäure und 0.035 g Wasser.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_3\text{PO}_3$	Gefunden
C 30.77	30.67 pCt.
H 1.44	2.1 >

Lässt man aber das Destillat an der Luft stehen, so zieht es Wasser an unter allmäblichem Erstarren zu einer krystallinischen Masse,

die aus einem Gemisch von *o*-Carboxyphenylphosphorsäureäther und Chlorbenzoësäure besteht. Die Chlorbenzoësäure wurde aus demselben mit wenig heißem Benzol extrahirt. Die Analysen derselben ergaben folgendes Resultat:

IX. 0.274 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannte lieferten 0.5395 g Kohlensäure und 0.093 g Wasser.

X. 0.200 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannte lieferten 0.39 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.

XI. 0.221 g Substanz im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt lieferten 0.1945 g Chlorsilber.

XII. 0.192 g Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen lieferten 0.174 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden			
für C ₆ H ₄ Cl ₂ COOH	IX.	X.	XI.	XII.	pCt.
C 53.67	53.67	53.15	—	—	»
H 3.2	3.7	3.7	—	—	»
Cl 22.68	—	—	22.1	22.4	»

Das C₆H₄  O . POCl₃ erleidet daher bei der Destillation eine

theilweise Zersetzung unter Bildung von Chlorbenzoylchlorid, das durch Wasseranziehung in Chlorbenzoësäure übergeht.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Salicylsäure und über die aus demselben entstehenden neuen Produkte wird weiter geführt. Eine vollständige Mittheilung erfolgt an anderer Stelle.

Universitätslaboratorium in Bern.

247. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchungen über die Azoderivate des Phenyl- β -naphthylamins. I.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. April.)

Im Anschluss an unsere Untersuchungen über die Azoderivate¹⁾ des β -Naphthylamins haben wir auch einige vergleichende Versuche mit den Azoderivaten verschiedener β -Naphthylaminabkömmlinge angestellt, so namentlich mit den leicht zugänglichen Azoderivaten des Phenyl- β -naphthylamins.

¹⁾ Wir benutzen die gebräuchliche Bezeichnung, obgleich wir die Verbindungen als Hydrazimidoderivate ansehen.