

der drei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ durch die noch auszuführenden Untersuchungen weiter bewiesen, so wird sich daraus, mit Berücksichtigung des Umstandes, dass das von Kekulé und Fleischer, sowie von Roderburg¹⁾ in neuester Zeit erhaltene Oxycymol identisch mit dem früher von Pott dargestellten zu betrachten ist — folgendes interessantes Resumé ergeben:

Das Camphercymol, das Cymol aus dem Oel der Samen von Ptychotis, sowie das Thymo-cymol sind unter sich identisch; es sind Benzole mit den Seitenketten Methyl und demselben Propyl in der Parastellung.

Es giebt 2 denselben zugehörige Phenole; das eine ist das von Pott, sowie von Kekulé und Fleischer und von Roderburg erhaltene flüssige Cymophenol, das andere das im Thymianöl und dem Ptychotis-Oel natürlich vorkommende krystallinische Thymol.

Den beiden Oxyderivaten entsprechen zwei isomere Schwefelverbindungen, von welchen das eine das Fleisch'sche Thiocymol, das andere der von mir erhaltene Körper ist.

Eine ausführlichere Untersuchung über den Letzteren behalte ich mir vor.

256. Aug. Kekulé: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenolparasulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Barbaglia²⁾ die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf phenolparasulfonsaures Kali zu untersuchen begonnen. Ich habe es für geeignet gehalten, diesen Gegenstand etwas weiter zu verfolgen; zunächst weil es mir von Interesse schien, die Zusammensetzung des bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Parasulfat direct entstehenden Productes, aus welchem die Chlorphenolphosphorsäure entstanden war, zu ermitteln; dann aber auch, weil ich es für wichtig hielt, die Identität des bei dieser Reaktion entstehenden Bichlorbenzols mit dem gewöhnlichen Bichlorbenzol endgültig festzustellen; und endlich weil ich hoffte durch Zersetzung der Chlorphenolphosphorsäure ein Monochlorphenol zu erhalten, dessen Vergleich mit den jetzt bekannten Monochlorphenolen für die in neuerer Zeit vielfach discutirte Ortsfrage nicht ohne Bedeutung ist.

Die Resultate der in Gemeinschaft mit D. Gibertini angestell-

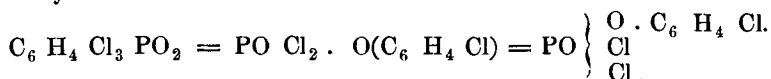
¹⁾ Berl. Ber. VI, S. 669.

²⁾ Diese Berichte 1872, 875.

ten Versuche sind folgende. Wir haben in verschiedenen Operationen je 125 Gr. Phenolparasulfat mit 250 Gr. Phosphorsuperchlorid zunächst am Rückflusskühler einige Zeit erhitzt und dann abdestillirt. Die bei der Rectification zwischen 60—120° übergehenden Antheile bestehen nur aus Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid! aus den hochsiedenden Destillaten lässt sich durch Rectification das schon früher erwähnte bei etwa 265—267° siedende Oel abscheiden. Die Zwischenprodukte liefern bei der Zersetzung mit Wasser viel Bichlorbenzol, während neben Phosphorsäure und Salzsäure Monochlorphenolphosphorsäure in Lösung auf.

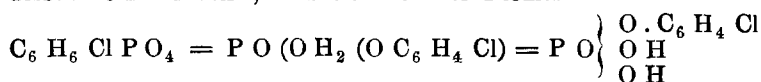
Das Bichlorbenzol wurde in solcher Menge erhalten, dass es durch Destillation gereinigt werden konnte. Der Siedepunkt wurde bei 173—174°, der Schmelzpunkt bei 53—54° gefunden; bei der Sublimation erhielten wir grosse einseitige Tafeln. Es kann also wohl kein Zweifel darüber sein, dass dieses Bichlorbenzol mit dem gewöhnlichen identisch ist.

Das hochsiedende Product der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Phenolsulfat geht nach wiederholter Rectification zum grössten Theil bei 265° über. Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die den Geruch der meisten Säurechloride besitzt. Die Analyse führte zu der Formel:



Die Verbindung entspricht also dem Chlorphosphorsäureäthyläther (Aethylphosphorsäurechlorid), welchen Wichelhaus¹⁾ vor einigen Jahren beschrieben hat. Die Substanz zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und geht so in die krystallisirte früher beschriebene Chlorphenylphosphorsäure über. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung auf und erzeugt ebenfalls Chlorphenylphosphorsäure.

Die Chlorphenylphosphorsäure ist schwer im reinen Zustand zu erhalten, weil sie von Wasser leicht in gleich zu beschreibender Weise zersetzt wird. Die früher und jetzt ausgeführten Analysen lassen indessen keinen Zweifel, dass sie nach der Formel:



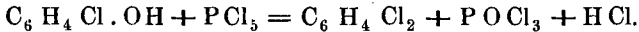
zusammengesetzt ist.

Wird Chlorphenylphosphorsäure mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht, so findet eine lebhafte Reaction statt; es entsteht Phosphoroxychlorid und Chlorphenylphosphorsäurechlorid, aber es wird gleichzeitig viel Bichlorbenzol gebildet; auf Chlorphenylphosphorsäurechlorid wirkt Phosphorsuperchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht

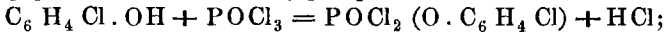
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI. 257.

ein, erhitzt man aber längere Zeit, so wird Phosphoroxychlorid und Bichlorbenzol gebildet.

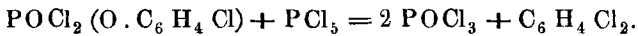
Dem in der früheren Mittheilung über den Mechanismus der Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Phenolparasulfat Mitgetheilten muss also jetzt ergänzend Folgendes beigelegt werden. Wenn erst, unter Abspaltung von Thionylchlorid Chlorphenol erzeugt worden ist, so kann ein Theil dieses Chlorphenols mit Phosphorsuperchlorid direkt Bichlorbenzol liefern:



die Hauptmenge wird indess von dem vorhandenen Phosphoroxychlorid so angegriffen, dass Chlorphenylphosphorsäurechlorid entsteht:



aus diesem kann dann durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid wieder Bichlorbenzol entstehen:



dass die Chlorphenylphosphorsäure bei Einwirkung von Wasser sehr leicht Zersetzung erfährt, ist oben schon erwähnt worden; dabei wird Phosphorsäure und Monochlorphenol gebildet, und es ist dieser leichten Zersetzbarkeit zuzuschreiben, dass die Chlorphenolphosphorsäure stets einen phenolartigen Geruch besitzt. Durch Erhitzen von Chlorphenylphosphorsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren konnten leicht grössere Mengen dieses Monochlorphenols erhalten werden. Es zeigte den Siedepunkt 217° und schmolz bei $88^{\circ}.5-89^{\circ}$, ist also offenbar identisch mit dem direkt aus Phenol darstellbaren gewöhnlichen Monochlorphenol, aus welchem Petersen durch Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon dargestellt hat. Diese Beobachtung ist im Widerspruch mit der von mir früher gemachten, nach welcher beim Schmelzen von Phenolparasulfat mit Kali Resorcin gebildet wird. Ich muss übrigens bekennen, dass mir meine frühere Beobachtung schon seit lange zweifelhaft erscheint, und dass diese Zweifel mich veranlasst haben, die früheren Versuche wieder aufzunehmen.

257. C. Liebermann und Aug. Dittler: Ueber die isomeren α - und β -Derivate des Naphtalins.

Um Anhaltspunkte über die Stellung zu gewinnen, welche in den mit α und β bezeichneten isomeren Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins die substituierende Gruppe einnimmt, hatte der Eine von uns früher Hr. Rother ¹⁾ veranlasst, das damals unbekanntes ²⁾ Acet-

¹⁾ Diese Ber. 1871, 850.

²⁾ Seitdem hat Hr. Tommasi (*Bullet. d. l. soc. chimique*, Mai 1873) das Acetnaphtalid von Neuem, jedenfalls ohne Kenntniss der Rother'schen Arbeit beschrieben.