

Mittheilungen.

181. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Aether organischer Säuren.

(Eingegangen am 5. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während man durch Behandlung von Aldehyden und Ketonen mit Phosphorpentachlorid den Sauerstoff des Carbonyls mit Leichtigkeit durch Chlor ersetzen kann, ist eine derartige Reaction bei den Säuren nicht bekannt. Selbst wenn das Reagens in ähnlicher Weise auf Säuren einwirkt, ist wohl anzunehmen, dass die dabei entstehende Classe von Verbindungen sehr unbeständig sein und leicht in das entsprechende Säurechlorid und Salzsäure zerfallen würde. Dagegen konnte man beständigere Derivate erwarten von den Aether der Säuren.

Bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Säureäther ist nur in einem Falle ein Resultat erhalten worden. Nach Angaben von Richter ¹⁾ entsteht das Chlorid der Aethyloxalsäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxaläther.

Die folgenden Versuche wurden mit Estern aromatischer Radicale angestellt, da, wenn wirklich der Sauerstoff durch Chlor ersetzt wird, die Abspaltung von gechlorten Kohlenwasserstoffen viel unwahrscheinlicher ist als von Alkylchloriden.

Erhitzt man gelinde, im offenen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, Aequivalentgewichte von Phenylacetat und Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Entwicklung von Salzsäure, wirft das Product in Wasser und behandelt das rückständige Oel mit Dampf, so geht eine ölige Flüssigkeit über, welche zur Entfernung unangegriffenen Phenylacetats mit Alkali gekocht wird. Der Rückstand wird alsdann abermals mit Dampf behandelt und liefert ein Oel, welches durch Abkühlung erstarrt und nun aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Der schöne, bei 25.5⁰ schmelzende Körper ist $\text{CCl}_2 \equiv \text{CClOC}_6\text{H}_5$ und entsteht aus dem Phenylacetat durch Ersetzen der Sauerstoffs des Carbonyls durch Chlor, Chlorirung und Abspaltung von Salzsäure, $\text{CH}_3 \text{---} \text{COOC}_6\text{H}_5 + 3 \text{PCl}_5 = \text{CCl}_2 \equiv \text{CClOC}_6\text{H}_5 + \text{POCl}_3 + 2 \text{PCl}_3 + 3 \text{HCl}$.

Dieser Körper — das Trichlorphenoxyäthylen — ist ein Analogon zu dem Trichloräthoxyäthylen von Geuther ²⁾ und wird in der That

¹⁾ Diese Berichte X, 2228.

²⁾ Journ. pr. Chem. 121, 7, 105.

auf ähnliche Weise bei der Einwirkung von Kaliumphenylat auf Perchloräthylen erhalten¹⁾. Durch gleichartige Behandlung von Aethylacetat erhält man eine geringe Ausbeute von einer ölartigen Verbindung, welche wahrscheinlich die Geuther'sche Substanz ist. Das Trichlorphenoxyäthylen kann aus dem Reactionsproduct ohne vorherige Behandlung mit Alkali durch Destillation im Vacuum erhalten werden.

Die Essigester mehratomiger Phenole liefern ebenfalls analoge oder ähnliche Verbindungen. Aus Metaphylenacetat und Phosphorpentachlorid entsteht das in Prismen krystallisirende und bei 53—54° schmelzende Metaphylenoxytrichloräthylen: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O CCl} \\ \text{O CCl} \end{matrix} \begin{matrix} \text{== CCl}_2 \\ \text{== CCl}_2 \end{matrix}$. Dagegen giebt das Hydrochinonderivat eine in seinen äusseren Eigenschaften dem Asbest täuschend ähnliche Verbindung, welche durch Condensation entsteht, und der die Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{O} \end{matrix} \text{--- CCl} \text{--- CCl}_2H$ zukommt. Schöne Körper werden auch aus den Orcin- und Pyrogallolderivaten erhalten. Neben dieser Klasse von Körpern entstehen gleichzeitig hochsiedende Flüssigkeiten von saurer Natur, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die vorstehende Reaction ist insofern eine allgemeine, als durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die aromatischen Ester organischer Säuren chlorhaltige Derivate sich bilden. Aus Phenylpropionat entsteht das im Vacuum bei 114—118° siedende $C_2H_3Cl \text{---} CClO C_6H_5$; dass mehrbasische Säuren sich analog verhalten, haben Versuche mit Phenylsuccinat gezeigt. Diese Versuche geben einen unzweideutigen Beweiss, dass der Fünffach-Chlorphosphor den Sauerstoff des Carbonyls von Säureäthern durch Chlor zu ersetzen vermag, allein merkwürdiger Weise geht eine gleichzeitige Chlorirung von Statten, selbst wenn der Aether im Ueberschuss vorhanden ist. Es sind Versuche im Gange über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylacetat und -benzoat bei niedriger Temperatur, welche zeigen, dass die erste Einwirkung aus der Vereinigung der Reagentien zu Doppelverbindungen besteht, alsdann scheint beim längeren Erwärmen ein Austausch zwischen Sauerstoff und Chlor stattzufinden, wobei Doppelverbindungen, vermuthlich von der Constitution $R \text{---} CCl_2OC_6H_5POCl_3$, entstehen.

Die weitere Untersuchung dieser Reaction, sowie die Untersuchung der nunmehr leicht zu erhaltenden und sehr reactionsfähigen Classen von Verbindungen wird vorbehalten. Es dürfte ebenfalls von Interesse sein zu untersuchen, wie weit der Sauerstoff des Carbonyls von

¹⁾ Nimmt man einen Ueberschuss von Alkali, so geht die Reaction auf andere Weise vor sich. Ich gedenke hierauf später zurückzukommen.

aromatischen Estern organischer Säuren mit dem Sauerstoff in Aldehyden und Ketonen zu vergleichen ist; ob z. B. Phenylacetat Condensationsproducte mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen oder Säureanhydriden geben werde.

Tufts College, Mass., U. S. A., 17. März 1886.

182. Hugo Schiff: Ueber Farbstoffbasen aus Furfurol.

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1879 habe ich ¹⁾ Untersuchungen über Furfurolbasen mitgetheilt, welche Base und Furfurol zu gleichen Molekülen enthalten. Von anderen hierher gehörigen Verbindungen hebe ich nur noch das



hervor, dessen Hydrat direct aus Furfurol und β -Naphtylamin als purpurfarbige. dicke Flüssigkeit erhalten wird, welche nach wenigen Minuten unter Wasserabscheidung und Erwärmung in obige Base übergeht. Aus Weingeist krystallisirt, bildet sie farblose, glänzende Blättchen, welche bei 85° schmelzen. Ihr Chlorhydrat ist $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$, HCl ; es krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche sich aber in Weingeist mit tiefrother Farbe lösen. Bei der Zersetzung der Base oder des Chlorhydrats in höherer Temperatur bildet sich eine stark blau fluorescirende Verbindung.

Andere in den letzten Jahren bezüglich der Constitution dieser Basen ausgeführte Arbeiten haben mich zunächst wieder auf die ursprüngliche Anilinverbindung von Stenhouse HCl , $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ zurückgeführt. Wie bereits früher mittelst Diphenylamin, habe ich nun bestimmter mittelst der Alkylaniline z. B. durch die Verbindung: Dimethylanilin furfurchlorhydrat HCl , $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$ und ähnliche dargethan, dass secundäre aromatische Basen ebenfalls chromogene Furfurolbasen zu bilden vermögen. Das eben genannte Chlorhydrat krystallisirt in prachtvollen, violetten, bei 94° schmelzenden Krystallen, deren Lösung tief karmoisinroth gefärbt ist. — Auch Aethylharnstoff giebt mit Furfurol eine Reaction, welche der früher von mir für den Harnstoff angegebenen sehr ähnlich ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 355.