

213. R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Phosphor-
pentachlorid auf α -Oxynaphtoësäure.

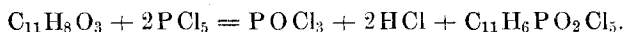
(Eingegangen am 26. März.)

Wie ich in diesen Berichten¹⁾ bereits mitgeteilt habe, ist das Einwirkungsproduct von 1 Mol. α -Oxynaphtoësäure auf 2 Mol. Phosphor-
pentachlorid ein fünffach chlorirter Phosphorsäureäther der α -Oxy-
naphtoësäure

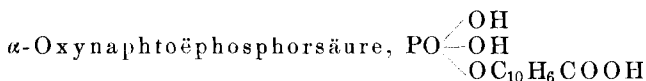
$\text{PO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ - \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}_{10}\text{H}_6\text{OCl}_3 \end{array}$, dem ich den Namen Dichlor-
phosphorsäureoxynaphtotrichlorid beilege.

Die Reactionen von Phosphorpentachlorid auf α -Oxynaphtoësäure habe ich jetzt eingehender untersucht und erlaube mir die gefundenen Resultate hier mitzutheilen.

Die Darstellungsweise des Dichlorphosphorsäurenaphtotrichlorids habe ich inzwischen dadurch verbessert, dass das Reactionsproduct aus Phosphorpentachlorid und α -Oxynaphtoësäure, ohne Eiszusatz, direct aus Ligroin umkrystallisirt wird. Die Ausbeute, welche früher nur 15 pCt. betrug, stieg jetzt auf 60 pCt. der theoretischen, wenn man folgende Gleichung zu Grunde legt:



Die Verbindung spaltet sich beim Kochen mit Wasser sehr leicht quantitativ in α -Oxynaphtoësäure, Salzsäure und Phosphorsäure.



Erhitzt man das Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid auf einem Uhrglase ausgebreitet im Luftbad auf 90°, so findet Salzsäureabspaltung statt und nach mehrtägigem Erhitzen tritt Gewichtskonstanz ein. Der so erhaltene Körper ist eine chlorfreie, phosphorhaltige Säure, welche sich in Aceton sehr leicht, in Benzol bedeutend schwerer löst. Zur Umkrystallisation verfährt man deshalb zweckmässig so, dass man die Säure in Aceton löst, mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann das Aceton abdestillirt, wobei die neue Verbindung in feinen, weissen Nadelchen auskrystallisirt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{P O}_3$
C	48.18	49.25	—	49.25 pCt.
H	3.50	3.53	—	3.26 »
P	—	—	11.54	11.57 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 1966.

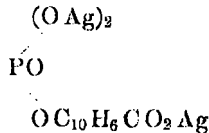
Zu der α -Oxynaphtoëphosphorsäure gelangte ich auch, indem ich Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid drei Wochen über Wasser stehen liess. Eine Rückverwandlung in α -Oxynaphtoëssäure war noch nicht eingetreten. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Aceton erhielt ich

	Gefunden		Berechnet
	IV.	V.	für $C_{11}H_9PO_6$
C	48.11	—	49.25 pCt.
H	3.38	--	3.36 »
P	--	12.21	11.57 »

Bei Analyse I und IV war im Schiffchen mit Kupferoxyd verbrannt worden. Es stellte sich aber bald heraus, dass die meisten der hier besprochenen Verbindungen unter diesen Umständen zu niedrige Kohlenstoffzahlen ergeben, da die geschmolzene Phosphorsäure leicht Kohlenstoffpartikelchen einschliesst; mit Bleichromat wird dieser Uebelstand vermieden.

Während die trockene α -Oxynaphtoëphosphorsäure in gut verschlossener Flasche wochenlang aufbewahrt werden kann, zersetzt sich ihre wässrige Lösung schon nach einer Stunde in α -Oxynaphtoëssäure und Phosphorsäure. Deshalb erfordert die Darstellung ihrer Salze besondere Vorsichtsmaassregeln, indem nur mit ganz frisch bereiteten Lösungen gearbeitet werden darf.

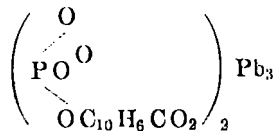
α -Oxynaphtoëphosphorsaures Silber,



Aus der wässrigen, neutralen Lösung des α -Oxynaphtoëphosphorsauren Ammoniums fällt durch salpetersaures Silber das Silbersalz aus, dessen Silbergehalt durch Ausfällen mit Salzsäure aus der salpetersauren Lösung bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.56	55.00 pCt.

α -Oxynaphtoëphosphorsaures Blei,



erhält man als weissen voluminösen Niederschlag durch Zusatz von essigsauerm Blei zu der neutralen wässrigen Lösung von α -Oxynaphtoëphosphorsaurem Ammonium. Auch das Bleisalz wurde durch Sal-

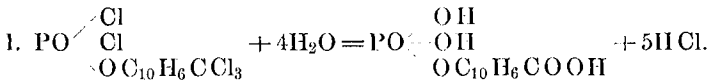
petersäure zersetzt und das Blei aus dieser Lösung entweder als schwefelsaures Blei oder als Bleisulfid bestimmt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pb	54.53	54.57	53.95 pCt.

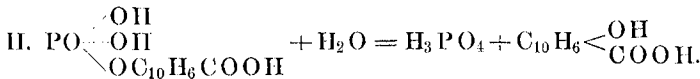
Lässt man die wässrige Lösung des α -Oxynaphtoëphosphorsäuren Ammoniums etwa 12—24 Stunden stehen, so setzen sich lange gelbliche Nadeln ab, die sich als das schwer lösliche Ammoniak Salz der α -Oxynaphtoëssäure erwiesen. Die α -Oxynaphtoëssäurephosphorsäure spaltet sich also, wie auch die Eisenchlorid-Reaction ergibt, in α -Oxynaphtoëssäure und Phosphorsäure. Versetzt man eine solche Lösung mit essigsäurem Bleioxyd, so muss sich demnach ein Gemisch gleicher Moleküle α -Oxynaphtoëssäuren und phosphorsäuren Bleioxyds bilden:

	Gefunden	Berechnet
		für $Pb_3P_2O_8 + (C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} OH \\ COO \end{smallmatrix})_2 Pb$
Pb	59.44	59.48 pCt.

Die Einwirkung von Wasser auf Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid geht in zwei Phasen quantitativ nach folgenden Gleichungen vor sich:



Gefunden	Berechnet
71.22 α -Oxynaphtoëphosphorsäure	70.69 pCt.



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
α -C ₁₁ H ₈ O ₃	68.01	—	70.15 pCt.
P	—	11.29	11.57 »

Die so erhaltene α -Oxynaphtoëssäure wurde analysirt:

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₈ O ₃
C	70.12	70.21 pCt.
H	4.48	4.25 »

Die Einwirkung von Eisessig auf Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid stellt sich, je nach der Einwirkungsdauer ganz verschieden. Während bei schnellem Aufkochen die in Lösung gegangene Substanz beim Erkalten unverändert auskrystallisirt:

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₆ PO ₂ Cl ₃
C	34.87	35.10 pCt.
H	1.58	1.89 »

erhält man, wenn man mit einer zur Lösung eben genügenden Menge

Eisessig im Kölbchen am Rückflusskühler nur so lange schwach kocht, bis die Salzsäure Entwicklung beendigt ist, α -Oxynaphtoëphosphorsäure.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{11}H_9PO_6$
C	49.81	49.03	—	49.25 pCt.
H	3.58	3.75	—	3.36 »
P	—	—	11.96	11.57 »

Kocht man aber die Lösung von Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid in Eisessig einige Zeit heftig, so krystallisirt reine α -Oxynaphtoësäure heraus. Indessen ist ein mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig nöthig, um allen Phosphorgehalt zu entfernen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9O_3$
C	69.97	70.21 pCt.
H	4.33	4.25 »

Die Einwirkung des Eisessigs ist also analog, nur weniger heftig, wie die des Wassers.

Orthophosphorsäurediäthylätheroxynaphtotrichlorid,
 $PO \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_{10}H_7CCl_3 \end{cases}$. Diese Verbindung entsteht, wenn man ein Mole-

kül Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit 5 Molekülen absoluten Alkohols in der Kälte behandelt. Nach ca. 24 Stunden bildet sich daraus eine syrupöse Masse, welche auf einem Uhrglase ausgebreitet nach 5—8 Tagen vollständig erstarrt. Abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt erhält man glänzend weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 63° .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{16}Cl_3PO_4$
C	45.01	—	45.28 pCt.
H	4.25	—	4.02 »
Cl	—	26.63	26.79 »
P	—	7.71	7.79 »

Es sind demnach zwei Chloratome, offenbar die an Phosphor gebundenen, weniger fest, wie die übrigen drei in dieser Verbindung verknüpft. Mit Wasser gekocht spaltet sich Orthophosphorsäurediäthylätheroxynaphtotrichlorid in Alkohol, Salzsäure, Phosphorsäure und α -Oxynaphtoësäure.

Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid.

Beim Erhitzen dieser Körper in einer Kochflasche tritt keine Reaction ein; die Masse verflüssigt sich, beim Erkalten erstarrt sie indessen wieder und die aus Benzol umkrystallisirte Substanz mit

dem Schmelzpunkt 115° ist wieder Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid.

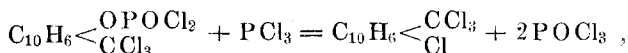
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{11}H_6PO_2Cl_5$
C	34.12	34.08	—	34.88 pCt.
H	1.76	1.86	—	1.58 »
P	—	—	8.71	8.19 »
Cl	—	—	45.58	46.89 »

α -Chlor- β -naphtotrichlorid, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} Cl \\ < \\ CCl_3 \end{smallmatrix}$

Behandelt man aber im Schiessrohr 1 Mol. Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Phosphorpentachlorid während 3 Stunden auf 180°, so ist das gebildete Reactionsproduct eine rotbraune Flüssigkeit, aus welcher sich unter vermindertem Druck das Phosphoroxychlorid abdestilliren lässt. Der fluorescirende Rückstand erstarrt bald in einem Krystallbrei, der abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt wird. Die dadurch erhaltenen farblosen Krystalle von rhomboëdrischen Habitus erwiesen sich als Chlornaphtoëtrichlorid.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_6Cl_4$
C	46.86	—	47.14 pCt.
H	2.29	—	2.14 »
Cl	—	50.63	50.71 »

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



analog der Phosphorpentachlorideinwirkung auf Salicylsäure¹⁾. Chlornaphtoëtrichlorid schmilzt bei 73°, löst sich sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und verhält sich beim Kochen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid genau wie Benzotrichlorid, indem es dabei sehr schön die Malachitgrün-Reaction zeigt.

α -Chlor- β -naphtoësäure $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} Cl \\ < \\ COOH \end{smallmatrix}$

Durch Kochen des Chlornaphtoëtrichlorids mit Eisessig und etwas Wasser während 15 Minuten am Rückflusskühler wird dasselbe vollkommen in Chlornaphtoësäure übergeführt. Letztere fällt durch Zusatz von viel kaltem Wasser in grossen weissen Flocken aus. Diese erhält man aus Benzol in feinen weissen Nadeln, der Schmelzpunkt dieser Chlornaphtoësäure liegt bei 196°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 314.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_6ClO_2$
C	63.94	—	63.93 pCt.
H	3.58	—	3.39 »
Cl	—	17.05	17.19 »

α -Chlor- β -naphtoësaures Silber, $C_{10}H_6 \begin{matrix} Cl \\ < \\ COOAg \end{matrix}$

fällt als weisser flockiger Niederschlag durch salpetersaures Silber aus einer neutralen wässrigen Lösung des α -Chlor- β -naphtoësauren Natriums.

	Gefunden	Berechnet
Ag	34.41	34.45 pCt.

α -Chlor- β -naphtoësaures Calcium $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} Cl \\ < \\ COO \end{matrix} \right]_2 Ca + 2aq$
krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 2 Molekülen Krystallwasser in klaren Krystallen.

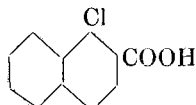
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.02	7.39 pCt.

Im entwässerten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Ca	8.81	8.86 pCt.

Das blaugrüne Kupfersalz verwittert an der Luft.

Diese bis jetzt unbekannte Chlornaphtoëssäure ist unzersetzt flüchtig und hat, wie der folgende Versuch zeigen wird, diese Constitution:

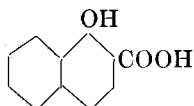


Schlemmt man nämlich diese Chlornaphtoëssäure mit Wasser an und lässt 2 procentiges Natriumamalgam einige Zeit darauf einwirken, bis vollständig klare Lösung entsteht, filtrirt dann vom Quecksilber ab und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein flockiger Niederschlag aus, welcher nach 2—3 maligem Umkrystallisiren aus Benzol scharf bei 184 pCt. schmilzt, unzersetzt flüchtig ist, Säurenatur besitzt; überhaupt in allen Eigenschaften mit der β -Naphtoëssäure übereinstimmt und bei der Analyse darauf stimmende Zahlen ergibt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8O_2$
C	77.08	76.74 pCt.
H	4.96	4.65 »

Hierdurch ist die Stellung der Carbonylgruppe in der α -Oxy-naphtoëssäure festgestellt. Da letztere aus dem α -Naphtol dargestellt wird, so steht das dieses Hydroxyl ersetzende Chloratom offenbar in der α -Stellung.

Da ferner die α -Oxynaphtoësäure aus α -Naphtholnatrium und Kohlensäure, also analog der Salicylsäurereaction entsteht, so ergibt sich die Orthostellung beider Substituenten und demnach folgende Constitution der α -Oxynaphtoësäure:



Zugleich zeigt dieser Versuch wieder, dass im Naphthalin der α -eine β -Stelle benachbart ist.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.¹⁾

214. J. Ginsberg: Ueber das Apiol.

(Eingegangen am 26. März.)

Ueber das Apiol, eine schönkrystallisirte Substanz, welche aus Petersiliensamen durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, liegen von neueren Arbeiten nur eine, anscheinend vorläufige, kurze Mittheilung von von Gerichten²⁾ aus dem Jahre 1876 vor, welche sich hauptsächlich mit einigen qualitativen Reactionen des Apiols beschäftigt. Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebermann habe ich die Untersuchung des Apiols, welches ich von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezog, aufgenommen.

Obwohl die Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist, möchte ich beim Semesterschluss doch die erhaltenen Verbindungen hier auführen, um mir eine ungestörte Weiterbearbeitung dieser Substanz zu sichern.

Von der Aufstellung von Formeln für die analysirten Verbindungen nehme ich bis zu abschliessenderen Versuchen Abstand.

Für das Apiol fand ich dieselbe procentische Zusammensetzung, aus welcher Blanchet u. Sell³⁾, Lindenborn⁴⁾ und von Gerichten die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ abgeleitet haben.

¹⁾ Bei der β -Oxynaphtoësäure treten mit Phosphorsuperchlorid ähnliche Reactionen ein, wie sie oben für die α -Oxynaphtoësäure angegeben sind. Herr Rabe ist in meinem Laboratorium mit der Untersuchung derselben beschäftigt.
Liebermann.

²⁾ Diese Berichte IX, 1478.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 1833, VI, 301.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation, Würzburg 1867.