

aus heissem Benzol, dann zweimal aus wenig warmem Wasser und zum Schluss wieder aus Benzol umkrystallisirt. Die farblosen feinen Nadeln schmolzen dann bei 234—235° und hatten auch die Zusammensetzung des Caffëins.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2$ .

Procente C 49.48, H 5.15.

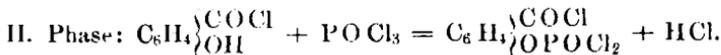
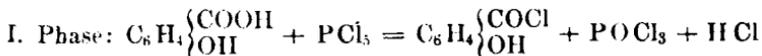
Gef. » » 49.63, » 5.16

### 39. R. Anschütz: Ueber ein Gesetz der Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn].

(Eingegangen am 28. Januar.)

In Gemeinschaft mit Hrn. G. D. Moore<sup>1)</sup> zeigte ich vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Monoxybenzoesäuren die freien Phenolcarbonsäurechloride deshalb nicht erhalten werden können, weil das bei der Reaction entstehende Phosphoroxychlorid sich mit dem Phenolhydroxyl umsetzt, und Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride nach folgenden Gleichungen entstehen:



Später hatte ich gemeinschaftlich mit Hrn. E. Schroeder<sup>2)</sup> gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die  $\beta$ -Kresotin- oder  $o$ -Homosalicyl-Säure das  $o$ -Homosalicylid oder  $\beta$ -Kresotid  $\left[ CH_3 \left[ \begin{array}{l} \text{3} \\ \text{3} \end{array} \right] C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{1} \\ \text{2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right]_4$  bildet. Diese Beobachtung gab die erste Veranlassung, im Verlaufe der letzten zwei Jahre eine grössere Anzahl von substituirtcn Salicylsäuren mit Phosphorpentachlorid zu behandeln. Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Hülfe der Herren E. Weber, H. Mehring<sup>3)</sup>, Anspach, Robitsek und Hildebrand zu erfreuen. Das wichtigste Ergebniss unserer Arbeiten ist die Erkenntniss folgender Gesetzmässigkeit:

» $o$ -Oxybenzoesäuren, bei denen die zweite  $o$ -Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituirt ist, geben bei

1) Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 314, 333.

2) Ann. d. Chem. 273, 90.

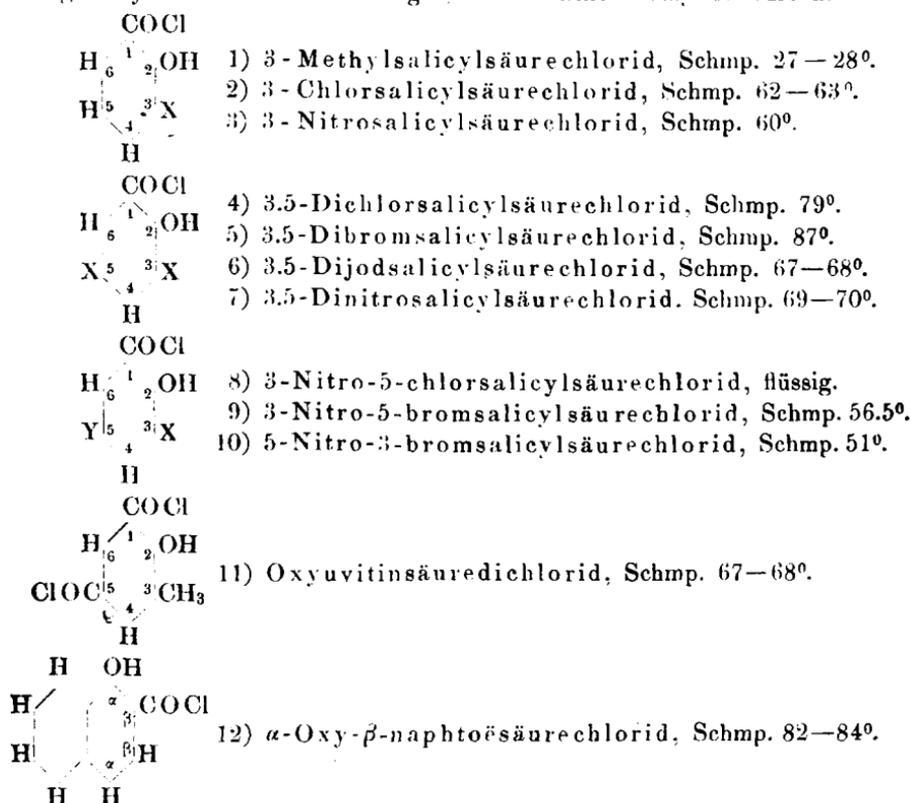
3) Inaug.-Diss.: Ueber die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf 3.5-Dichlorsalicylsäure. Bonn 1896.

der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride.

Die beiden *o*-ständigen Substituenten schützen das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des sich bildenden Phosphoroxychlorids.

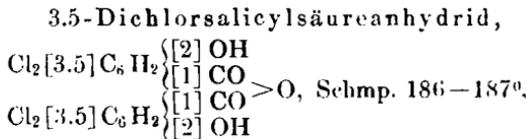
18 in den Kreis dieser Reaction eingeführte Phenolcarbonsäuren fügen sich dem Gesetz der Phenolcarbonsäurechloridbildung. 6 Säuren, die keinen oder nur einen orthoständigen Substituenten zum Phenolhydroxyl enthalten, liefern mit Phosphorpentachlorid die Phosphoroxychloridverbindung der betreffenden Phenolcarbonsäurechloride; die anderen 12 geben das freie Phenolcarbonsäurechlorid, sie sind sämmtlich Salicylsäuren, in denen die zweite *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl substituiert ist.

Die folgenden 12 Phenolcarbonsäurechloride sind bis auf eines gut krystallisirende Verbindungen, die sämmtlich analysirt wurden.



Bei der  $\beta$ -Kresotidbildung aus  $\beta$ -Kresotinsäure und Phosphorpentachlorid ist das  $\beta$ -Kresotinsäurechlorid oder 3-Methylsalicylsäurechlorid das leicht zersetzliche Zwischenproduct der Reaction. Am eingehendsten ist das 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid untersucht, mit

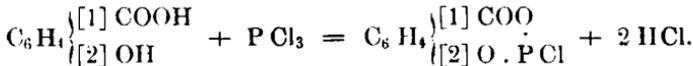
dessen Hülfe aus dem Silbersalz der 3.5-Dichlorsalicylsäure das erste freie Phenolcarbonsäureanhydrid, das



erhalten wurde.

Phosphoroxchloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride entstanden, wie oben erwähnt, aus *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure, sowie aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kresotinsäure und aus 5-Chlorsalicylsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid.

Gemeinschaftlich mit O. W. Emery<sup>1)</sup> hatte ich früher gezeigt, dass Phosphortrichlorid die Wasserstoffatome der beiden Hydroxyle der Salicylsäure angreift und durch PCl ersetzt nach der Gleichung:



Es warf sich die Frage auf, ist diese Reaction noch möglich bei den orthosubstituirten Salicylsäuren oder schützt der *o*-Substituent das Phenolhydroxyl auch vor dem Angriff des Phosphortrichlorids? Die bis jetzt mit Phosphortrichlorid behandelten *o*-substituirten Salicylsäuren verhielten sich wie Salicylsäure selbst. So hindert, wie ich mit Hrn. Schroeder fand, die Methylgruppe der *o*-Methylsalicylsäure die Einwirkung des Phosphortrichlorids nicht, sondern es entsteht das bei 36–37° schmelzende *o*-Methylsalicylochlorphosphin,

$\text{CH}_3 [3] \text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{COO} \\ [2] \text{O} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\}$ . Dabei ist die letztere Reaction eine allmählich sich vollziehende, also keine Reaction, die sich etwa der rasch erfolgenden Fällung eines schwerlöslichen Silbersalzes vergleichen liesse.

Jedenfalls erinnert das Gesetz der Phenolcarbonsäurechloridbildung — der Schutz der Phenolhydroxylgruppe durch die beiden *o*-ständigen Substituenten vor der Einwirkung des Phosphoroxchlorids — lebhaft an das von V. Meyer entdeckte Gesetz der Esterbildung. Durch die Auffindung der *o*-substituirten Phenolcarbonsäurechloride ist man mit Vertretern einer Körperklasse bekannt geworden, von denen ich es früher für ausgeschlossen hielt, dass man sie mittels Phosphorpentachlorid aus den Säuren würde darstellen können.

Diese Untersuchungen werden im hiesigen chemischen Institut nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 301.