

424. W. Autenrieth: Ueber die »Phosphorylirung« der Phenole.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Markwald.)

Die Phosphorsäureester der Phenole, besonders die Abkömmlinge des Phenols, der Kresole und Naphtole sind schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Dieselben wurden stets durch mehrstündiges Erhitzen der betreffenden Phenole mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid dargestellt. Das Triphenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, ist neben Monochlorbenzol von Scrugham¹⁾ 1854 durch starkes Erhitzen von Phenol und Phosphorpentachlorid zuerst erhalten worden. Glutz²⁾, welcher den Versuch von Scrugham wiederholte, führt später an, dass er bei der Destillation von gleichen Molekülen Phenol und Phosphorpentachlorid Monochlorbenzol und einen beträchtlichen Rückstand erhalten habe, der aus Triphenylphosphat, Di- und Monophenylphosphorsäurechlorid bestehe. G. Jacobsen³⁾ hat zum ersten Mal Phosphoroxychlorid auf Phenol einwirken lassen, und zwar im Verhältnisse von 1 Mol. des ersteren auf mehrere Moleküle des letzteren; durch mehrstündiges Erhitzen der beiden Stoffe unter Rückfluss und darauf folgende fractionirte Destillation hat derselbe Monophenylphosphorsäurechlorid, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, Diphenylphosphorsäurechlorid, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, u. Triphenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, erhalten und durch Zersetzung des ersteren Chlorids mit Wasser die Monophenylphosphorsäure, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$, und aus dem zweiten Chlorid die Diphenylphosphorsäure, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$, dargestellt.

R. Heim⁴⁾ hat später durch mehrstündiges Kochen (10 bis 20 Stunden) von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) mit Phenol (4 Mol.) das Triphenylphosphat in guter Ausbeute erhalten und nach demselben Verfahren die Kresyl- und Naphtyl-Phosphate isolirt.

E. Kreysler⁵⁾ hat kurze Zeit später nach der von Jacobsen und Heim (l. c.) eingeschlagenen Methode eine ganze Reihe von neutralen aromatischen Phosphaten dargestellt und dieselben als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitrilen benutzt, welche aus den Phosphaten mit Cyankalium entstehen.

1) Ann. der Chemie 92, 316.

2) Ann. der Chemie 143, 181.

3) Diese Berichte 8, 1519. 4) Diese Berichte 16, 1710.

5) Diese Berichte 18, 1710.

Anschütz und Emery¹⁾ lehrten das Triphenylphosphat auf einem neuen Wege darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Triphenylphosphorsäuredichlorides $\text{P Cl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ mit Wasser.

Von grosser Bedeutung für die Gewinnung von Phosphorsäureabkömmlingen ist die Entdeckung der Chlor- und Oxychlor-Phosphine der aromatischen Reihe durch A. Michaëlis²⁾ geworden.

Dieser Forscher erhält die Oxychlorphosphine durch 20- bis 30-stündiges Erhitzen der betreffenden Phenole mit Phosphoroxychlorid und gewinnt aus denselben die sog. Phosphinsäuren durch Zersetzen mit Wasser.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die isomeren β -Chlorcrotonsäuren habe ich³⁾ gefunden, dass deren Chloride mit Phenolen, Ammoniak und Aminbasen bei Gegenwart von Natronlauge im Ueberschusse gerade so leicht reagiren, - wie das Benzoylchlorid; hierbei werden die entsprechenden Derivate der β -Chlorcrotonsäuren mit fast quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses Verhalten war um so auffallender, als die beiden β -Chlorcrotonsäurechloride durch Wasser leicht und durch verdünnte Natronlauge momentan und geradezu stürmisch zerlegt werden, während ja das Benzoylchlorid gegen diese Agentien viel beständiger ist. Im Hinblick hierauf war zu erwarten, dass auch andere Säurechloride, ja selbst solche, die durch Lauge sehr leicht zersetzt werden, mit Phenolen und Aminbasen nach Art der eleganten Benzoylirungsmethode von Schotten-Baumann reagiren würden. Eine zu diesem Zwecke von mir ausgeführte Untersuchung hat ergeben, dass das Phosphoroxychlorid zu dieser Art von Säurechloriden gehört. Einwerthige Phenole und Naphtole, sowie deren Substitutionsproducte liefern beim tüchtigem Schütteln mit Phosphoroxychlorid und überschüssiger Natronlauge Phosphorsäureester. Diese »Phosphorylirung« der Phenole verläuft gerade so glatt, wie die Benzoylirung derselben und wird auch in der gleichen Weise ausgeführt. Man löst das betreffende Phenol in 10-procentiger Natronlauge auf und fügt unter kräftigem Umschütteln und gutem Abkühlen etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen event. tropfenweise hinzu. Von Zeit zu Zeit prüft man die Reaction der Flüssigkeit, die während der ganzen Operation eine stark alkalische sein muss. Hierbei erhält man stets zwei, meist leicht fassbare Phosphorsäurederivate des betreffenden Phenols, nämlich den neutralen Phosphorsäureester $\text{PO} (\text{OR})_3$ und das Natriumsalz einer disubstituirten Phosphorsäure von der allgemeinen Formel $(\text{RO})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$, wobei R einen beliebigen aromatischen Rest bedeuten soll.

¹⁾ Ann. der Chemie 253, 105.

²⁾ Diese Berichte 27, 2556 u. 2559.

³⁾ Diese Berichte 29, 1665.

Der neutrale Ester ist meist das Hauptproduct der Reaction, er entsteht fast immer in grösserer Menge als die disubstituirte Phosphorsäure. — Die Ausbeute an Tri- und Diderivat der Phosphorsäure ist meistens eine gute, manchmal verläuft die Phosphorylirung nahezu quantitativ.

Das neutrale Phosphat scheidet sich hierbei sofort aus, entweder als ein dickes, allmählich erstarrendes Oel, oder als eine weisse krümlische bis krystallinische Masse, die am besten mit Aether dem Reactionsproducte entzogen wird. Dieser hinterlässt beim Eindunsten das Phosphat häufig schon so rein, dass ein einmaliges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus einem Lösungsmittel, meist Alkohol, genügt, um ein analysenreines Product zu erhalten.

Nach der Entfernung des neutralen Phosphates mit Aether übersättigt man die wässrige alkalische Flüssigkeit stark mit verdünnter Salzsäure, wobei die disubstituirte Phosphorsäure $(RO)_2PO.OH$ frei und häufig als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt wird; oder man schüttelt die Säure mit Aether aus. Beigemengtes Phenol, das sich der Phosphorylirung entzogen hat, kann meist leicht beseitigt werden. Von den bis jetzt untersuchten Phosphorsäuren der Formel $(RO)_2PO.OH$ zeigen die Diphenylphosphorsäure, $(C_6H_5O)_2PO.OH$, die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure, $(ClC_6H_4O)_2PO.OH$, die Di-*β*-Naphthylphosphorsäure, $(C_{10}H_7O)_2PO.OH$, und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure, $(ClC_{10}H_6O)_2PO.OH$, das eigenthümliche Verhalten, dass sie aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure (10 pCt. HCl) vollständig ausgefällt werden; das *p*-Chlorphenylderivat wird hierbei in glänzenden Blättchen und langen Krystallnadeln erhalten. Diese disubstituirten Phosphorsäuren sind gegen Wasser, verdünnte Säuren und wässrige verdünnte Alkalien sehr beständig; selbst bei längerem Kochen mit Wasser werden sie nicht merklich verseift. — Die Hydroxylgruppe dieser Säuren wird bei gelindem Erwärmen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid leicht durch Chlor ersetzt; die hierbei resultirenden Säurechloride geben beim Schütteln mit überschüssigem starkem Ammoniak die schön krystallisirenden Phosphorsäureamide: $(RO)_2PO.NH_2$.

Es ist mir aber bis jetzt nicht geglückt, aus diesen Amiden durch Abspaltung von Wasser die entsprechenden Phosphorsäurenitrile $(RO)_2P:N$ darzustellen.

Die neutralen Phosphorsäureester werden beim Erhitzen mit 1 Aequivalent alkoholischer Kalilauge leicht verseift, indem unter Abspaltung von 1 Mol. des Phenols eine disubstituirte Phosphorsäure entsteht. Im Hinblick hierauf schien die Annahme berechtigt zu sein, dass diese Stoffe auch im lebenden thierischen Körper dieselbe partielle Verseifung erleiden würden oder selbst eine

vollständige Spaltung in Phenol und Phosphorsäure. Der Thierversuch hat dieser Annahme nicht entsprochen; Triphenyl-, Tri-*p*-kresyl-, Tri-*p*-chlorphenyl- und Tri- β -naphthyl-Phosphat sind ganz ungiftige Stoffe, werden vom thierischen Organismus so gut wie nicht resorbirt, werden nicht gespalten und passiren somit fast unverändert den Darm. Verfüttert man einem kleinen Hunde mehrere Tage hindurch je 3g von einem dieser Phosphate, so tritt keine Vermehrung des Phenols und der Phosphorsäure im Harn ein und fast die ganze Menge des verfütterten Phosphates lässt sich aus den getrockneten Kothmassen mit Aether ausschütteln. Dieses Verhalten der aromatischen neutralen Phosphate ist um so auffallender, als andere Phenolester, wie das Salol, im Körper leicht gespalten werden; nach Einnahme von Salol zeigt der Harn die Eigenschaften des »Carbolharns«.

Die neutralen aromatischen Phosphate wirken nicht erheblich bacterientödtend, wie Versuche mit Fäulnisbakterien ergeben haben; diese Untersuchungen sind von Hrn. Dr. Korn, I. Assistenten an hiesigen hygienischen Institut, ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Theil.

Triphenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$,

wird mit guter Ausbeute beim Phosphoryliren der Carbonsäure erhalten; das Phosphat scheidet sich meist als ein dickes, farbloses Oel ab, das bei längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrt. Gewöhnlich wurde der Ester der alkalischen, wässerigen Flüssigkeit mit Aether entzogen und der Aetherrückstand aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Triphenylphosphat in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen. Die Phosphorylirung der Carbonsäure lässt sich noch in sehr stark verdünnten Lösungen — 1 pCt. Carbolwasser — ausführen. Das erhaltene Triphenylphosphat zeigte die von Jacobsen, Heim und Rapp (l. c.) angegebenen Eigenschaften; nur fand ich einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 48—50°, als die genannten Autoren, welche den Schmelzpunkt des Triphenylphosphats zu 44—45° angeben.

Für die Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz zunächst in der üblichen Weise mit Aetznatron und Salpeter im Silbertiegel zusammengeschmolzen; hierbei trat aber, auch bei sehr vorsichtigem Eintragen der Masse in den Tiegel, eine so heftige, explosionsartige Reaction ein, dass stets mit erheblichen Verlusten gearbeitet wurde. Ich habe deshalb von der Schmelzmethode Abstand

genommen und bei dieser und den folgenden Phosphorbestimmungen die Methode von Carius angewandt, die mir auch gute Resultate geliefert hat; wie bei der Schwefelbestimmung, nach Carius wurden etwa 0.2 g Substanz mit 2 ccm rauchender Salpetersäure 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf etwa 200° bis 250° erhitzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}PO_4$.

Procente: C 66.25, H 4.60, P 9.54.

Gef. » » 65.70, » 4.77, » 8.92.

Diphenylphosphorsäure, $(C_6H_5O)_2PO.OH$,

entsteht immer bei der Phosphorylirung des Phenols und findet sich dann als Natriumsalz im Filtrat vom Triphenylphosphat, bezw. in der wässrigen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit vor, die beim Ausschütteln des Triderivates mit Aether zurückbleibt. Zur Darstellung der Diphenylphosphorsäure wird diese Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert, dann mit Natriumcarbonat im Ueberschusse versetzt und wiederholt mit Aether gut ausgeschüttelt, um das bei der Phosphorylirung unverändert gebliebene Phenol vollständig zu entfernen. Hierauf versetzt man die wässrige Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und schüttelt öfters mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten einen farblosen, dicken Syrup, der auf Eis, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe alsbald zu einem Brei feiner Krystallnadeln erstarrt. Dieser Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst und die klare, eventuell filtrirte Lösung mit ziemlich viel Salzsäure versetzt; hierbei tritt zunächst eine milchige Trübung ein und bei längerem Stehenlassen in der Kälte scheiden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus reiner Diphenylphosphorsäure bestehen. Die Analyse dieser Krystallblättchen lieferte die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}PO_4$.

Procente: C 57.60, H 4.40.

Gef. » » 57.16, » 4.51.

Die Phosphorylirung des Phenols ergibt stets eine bessere Ausbeute an Triderivat, als an Diphenylphosphorsäure, auch wenn man die Reaction in sehr stark alkalischer Lösung ausführt. Bei einem solchen Versuche wurden 30 g Triphenylphosphat und 11 g Diphenylphosphorsäure erhalten. Monophenylphosphorsäure konnte hierbei niemals nachgewiesen werden.

Die Diphenylphosphorsäure ist schon wiederholt von verschiedenen Forschern untersucht worden; G. Jacobsen¹⁾ hat die Säure durch Zerlegung des Diphenylphosphorsäurechlorides $(C_6H_5O)_2PO.Cl$ mit Wasser erhalten und beschreibt sie als ein

¹⁾ Diese Berichte 8, 1522.

dickflüssiges Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. — Rapp¹⁾ erhielt die Säure aus ätherischer Lösung ebenfalls ölförmig, konnte dieselbe aber durch Zusatz von Krystallen des Natriumsalzes der Säure theilweise zum Krystallisiren bringen. — Entgegen diesen Angaben habe ich gefunden, dass sich die Diphenylphosphorsäure durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, so wird die Säure leicht im schön krystallisirten Zustande erhalten; wenn aber die Säure mit Phenol verunreinigt ist, so krystallisirt sie nur schwer.

Rapp (l. c.) giebt ferner an, dass die Diphenylphosphorsäure in Wasser unlöslich sei; diese Angabe ist unrichtig, denn eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass bei mittlerer Temperatur 1 Theil Säure von 35 Theilen Wasser gelöst wird; in heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich, ebenso wird sie von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Versetzt man die kalt bereitete, wässrige Lösung der Säure mit Salzsäure bis zur milchigen Färbung, so krystallisirt die Diphenylphosphorsäure in Blättchen fast vollständig aus.

Die reine Diphenylphosphorsäure schmilzt bei 61—62°; Rapp hat den Schmelzpunkt zu 56° angegeben.

Tri-*p*-Kresylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$,

wurde beim Phosphoryliren von *p*-Kresol neben Di-*p*-Kresylphosphorsäure, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$, erhalten und dem Reactionproducte mit Aether entzogen. Dieser hinterlässt beim Eindunsten eine dicke, allmählich erstarrende Masse, die zweckmässig aus Alkohol unkrystallisirt wird; hierbei gewinnt man das Tri-*p*-Kresylphosphat in langen, weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 77—78°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PO}_4$.

Procente: P 8.41.

Gef. » » 7.98.

Aus der alkalisch reagirenden wässrigen Flüssigkeit, welche nach dem Ausschütteln des Tri-kresylphosphates mit Aether hinterbleibt, wurde nach den für die Darstellung der Diphenylphosphorsäure gemachten Angaben die Di-*p*-Kresylphosphorsäure, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$, isolirt. Ein Theil der erhaltenen Säure wurde in ihr schön krystallisirendes Amid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt und das hierbei resultirende dicke, bräunlich gefärbte Oel direct mit starkem Ammoniak geschüttelt, ohne das Chlorid, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{Cl}$, vorher rein abgeschieden zu haben.

Die mit Ammoniak erhaltene weisse, krystallinische Masse lieferte beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol perlmutterglänzende

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 158.

Blättchen vom Schmp. 146^o; die nach dem Ergebnisse der Analyse aus reinem

Di-*p*-Kresylphosphorsäureamid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{NH}_2$ bestanden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{PNO}_3$.

Procente: C 60.64, H 5.77, N 5.05.

Gef. » » 60.12, » 6.02, » 5.83.

Das Di-*p*-kresylphosphorsäureamid ist in Wasser fast unlöslich, in Chloroform, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

Tri-*p*-Chlorphenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$.

Das *p*-Chlorphenol lässt sich leicht und vollständig phosphoryliren; hierbei erhält man in recht befriedigender Ausbeute die beiden schön krystallisirenden Stoffe Tri-*p*-Chlorphenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$, und Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure, $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$. Aus dem Reactionsproducte scheidet sich der neutrale Ester sofort als weisse, krümlige Masse aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird; hierbei gewinnt man das Trichlorphenylphosphat in feinen, glänzenden Krystallnadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{PO}_4$.

Procente: C 50.32, H 2.8, P 7.2.

Gef. » » 50.52, » 3.2, » 6.6.

Das Tri-*p*-Chlorphenylphosphat schmilzt bei 99—100^o, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und heissem Alkohol ziemlich leicht löslich; von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. Beim Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wird 1 Mol. Chlorphenol abgespalten unter Bildung von Dichlorphenylphosphorsäure.

Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure, $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$.

Uebersättigt man das klare, alkalisch reagirende Filtrat vom Tri-*p*-Chlorphenylphosphat (s. dieses) stark mit verdünnter Salzsäure und lässt längere Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich reichlich Krystallnadeln und Blättchen aus, die noch mit *p*-Chlorphenol durchtränkt sind. Dieselben werden zur weiteren Reinigung mit ziemlich viel Wasser einige Zeit gekocht, um das Chlorphenol zu verflüchtigen, dann wird das klare Filtrat mit viel verdünnter Salzsäure einige Tage stehen gelassen. Hierbei scheidet sich die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure in glänzenden Nadeln und Blättchen aus.

Auch durch Verseifung des Tri-*p*-Chlorphenylphosphates lässt sich die Säure leicht darstellen. Man erhitzt das Triderivat mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol, nimmt den Rück-

stand in Wasser auf und versetzt das klare Filtrat mit viel verdünnter Salzsäure. Auch hierbei wird zunächst eine Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure erhalten, die mit *p*-Chlorphenol verunreinigt ist; letzteres kann auch im Dampfströme abdestillirt werden, wobei die Säure nur eine geringe Zersetzung erleidet. Oder man stellt das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Säure dar, lässt dieses krystallisiren und zerlegt die Krystalle mit Salzsäure; Natriumchlorphenylat bleibt beim Umkrystallisiren des Natriumsalzes der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure in Lösung.

Die reine Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure bildet glänzende farblose Blättchen und Nadeln, die bei 126—127° schmelzen und von kaltem Wasser wenig, von heissem Wasser reichlich gelöst werden.

Die Säure ist in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung der Säure verhält sich gegen verdünnte Salzsäure wie die der Diphenylphosphorsäure.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9Cl_2PO_4$.

Procente: C 45.17, H 2.82, P 9.72.

Gef. » » 45.37, » 3.00, » 9.23.

Von den Salzen der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure ist besonders das Natriumsalz bemerkenswerth, das aus Wasser oder verdünnter Natronlauge in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol jedoch leicht löslich.

Von dem bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salz wurde das Natrium als Sulfat bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9Cl_2PO_4Na$.

Procente: Na 6.73.

Gef. » » 7.42.

Das Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäurechlorid, $(ClC_6H_4O)_2PO.Cl$, entsteht bei gelindem Erhitzen der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid. In der Kälte findet so gut wie keine Einwirkung statt, erwärmt man alsdann auf dem Wasserbade, so wird unter Zusammenschmelzen der Mischung reichlich Chlorwasserstoff frei. Lässt man nach Beendigung der Reaction erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Die Reindarstellung des Chlorides wurde nicht angestrebt; es wurde sofort in das Amid übergeführt, indem es in kleinen Portionen unter Abkühlen mit starkem Ammoniak kräftig geschüttelt wurde; hierbei entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen beim Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende Blättchen lieferte, die nach der Analyse aus Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäureamid, $(ClC_6H_4O)_2PO.NH_2$, bestanden haben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}Cl_2PO_3$.

Procente: C 45.31, H 3.14, N 4.41.

Gef. » » 45.03, » 3.42, » 4.46.

Das Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäureamid schmilzt bei 152° und wird von Wasser fast nicht, von Aether, Chloroform und heissem Alkohol ziemlich leicht gelöst. Gegen wässrige Alkalien ist es ziemlich beständig.

Tri- β -Naphthylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$ (β .)

Schüttelt man eine Auflösung von β -Naphthol (3 Mol.) in 10-procentiger Natronlauge unter Abkühlen mit etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphoroxchlorid (1 Mol.), so entsteht als Hauptproduct Tri- β -naphthylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$, und in geringerer Menge Di- β -Naphthylphosphorsäure, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$. Fast alles Naphthol wird in eines dieser Phosphorsäurederivate übergeführt. Dem Reactionsproducte entzieht man das Trinaphthylphosphat durch wiederholtes Ausschütteln mit grösseren Mengen Aether; durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol wird es in glänzenden Nadeln von Schmelzpunkt 111° erhalten. Es zeigte die von Heim (l. c.) angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{PO}_4$.

Procente: P 6.51.

Gef. » » 6.10.

Di- β -Naphthylphosphorsäure, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$.

Versetzt man die wässrige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus der man mit Aether das Trinaphthylphosphat vollständig ausgeschüttelt hat, mit verdünnter Salzsäure in starkem Ueberschuss, so entsteht ein reichlicher, weisser, flockiger Niederschlag, der im Wesentlichen aus Di- β -naphthylphosphorsäure und geringen Mengen β -Naphthol besteht. Zur Reindarstellung der Säure wird der abfiltrirte Niederschlag in heisser Natronlauge gelöst; beim Erkalten krystallisirt dann das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz der Di- β -Naphthylphosphorsäure in glänzenden Blättchen aus, während das Natrium- β -naphtylat in Lösung bleibt. Das Natriumsalz der Säure wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen aus Chloroform umkrystallisirt. Hierbei gewinnt man die Di- β -Naphthylphosphorsäure in schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 147—148°.

Auch aus dem Tri- β -naphthylphosphat lässt sich die Säure durch einstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge darstellen und nach dem obigem Verfahren leicht rein erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{PO}_4$.

Procente: C 68.57, H 4.28, P 8.86.

Gef. » » 68.58, » 4.53, » 8.23.

Die Di- β -naphthylphosphorsäure wird von Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, von Aether nur schwer gelöst; in kaltem Wasser ist die Säure nur wenig löslich; eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass 0.2 g Säure von 500 ccm Wasser von 15° gelöst werden. Von kochendem Wasser wird sie aber reichlich aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung wird die Di- β -Naphthylphosphorsäure durch viel verdünnte Salzsäure vollständig ausgefällt; sie verhält sich demnach wie die Di- p -Chlorphenylphosphorsäure und die Diphenylphosphorsäure. — Wird die Säure längere Zeit auf 180° bis 200° erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung ein; unter Dunkelfärbung sublimirt Naphtol weg, und es lässt sich aus dem Rückstande eine sehr hoch schmelzende Substanz isoliren, die bis jetzt noch nicht analysenrein erhalten wurde.

Von den Salzen der Di- β -naphthylphosphorsäure ist besonders das Natriumsalz charakteristisch, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt; es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in Natronlauge fast unlöslich. Mit Phosphorpentachlorid liefert die Säure das

Di- β -Naphthylphosphorylchlorid, $(C_{10}H_7O)_2PO \cdot Cl$,

das beim Schütteln mit überchüssigem starkem Ammoniak leicht in das

Di- β -Naphthylphosphorsäureamid, $(C_{10}H_7O)_2PO \cdot NH_2$,

übergeführt werden kann; wird der hierbei entstandene weisse, krystallinische Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man das Amid in glänzenden leichten Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}PNO_3$.

Procente: C 68.75, H 4.76, N 4.01.

Gef. » » 68.00, » 4.63, » 4.40.

Das Di- β -Naphthylphosphorsäureamid schmilzt bei 215°, ist in Wasser fast unlöslich, wird aber von heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Gegen wässrige Alkalien ist das Amid ziemlich beständig.

Tri-(1)-Chlor-(2)-Naphthylphosphat, $PO(OC_{10}H_6Cl)_3$.

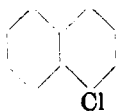
Das (1)-Chlor-(2)-Naphtol habe ich durch Erhitzen des (1)-Chlor-(2)-Naphtolmethyläthers, von dem mir von einer früheren Darstellung her noch eine grössere Menge zur Verfügung stand, mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr dargestellt. — Wie ich¹⁾ früher gefunden habe, gilt die Gesetzmässigkeit, dass Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether stets chlorirend wirkt, so dass im Benzolkern chlorirte Aether neben

¹⁾ Arch. d. Pharm. 232, Heft I.

Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff entstehen; diese Reactionen verlaufen stets im Sinne der folgenden Gleichung:



Besonders der β -Naphtholmethyläther reagirt äusserst leicht mit Phosphorpentachlorid; man erhält den (1)-Chlor-(2)-Naphtholmethyläther mit fast theoretischer Ausbeute. Wird dieser Aether mit Salzsäure gespalten, so erhält man ein Chlornaphtol vom Schmp. 70° , welches mit dem von Clève¹⁾ und Zincke²⁾ durch directe Chlorirung des β -Naphthols erhaltenen und von denselben

als (1)-Chlor-(2)-Naphthol, , erkanntes Derivat identisch ist.

Dieses Chlornaphtol lässt sich leicht phosphoryliren; aus dem Reactionsproduct konnten das Tri-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphat, $PO(OC_{10}H_8Cl)_3$, und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure isolirt werden. — Die alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher der neutrale Ester und das schwer lösliche Natriumsalz der disubstituirten Phosphorsäure suspendirt sind, wird wiederholt mit grösseren Mengen Aether ausgeschüttelt; dieser hinterlässt dann beim Eindunsten den neutralen Ester, der durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 152° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{18}Cl_3PO_4$.

Procente: N 62.15, H 3.10, P 5.35.

Gef. » » 61.92, » 3.42, » 4.82.

Das Tri-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphat ist in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem und heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, wird aber von Chloroform leicht aufgenommen. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln.

Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure,
 $(Cl C_{10}H_8O)_2 PO \cdot OH$,

wird aus der alkalischen Flüssigkeit, nach Entfernung des Tri-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphates (s. dieses) mit Aether, durch verdünnte Salzsäure im Ueberschusse als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln vom Schmp. 251° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}Cl_2PO_4$.

Procente: C 57.3, H 3.10.

Gef. » » 57.5, » 3.53.

¹⁾ Diese Berichte 21, 895.

²⁾ Diese Berichte 21, 3384.

Die Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig und in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich. Lässt man die kochend heisse, wässrige Lösung der Säure abkühlen, so tritt kaum eine Trübung ein; fügt man aber verdünnte Salzsäure hinzu, so entsteht alsbald ein weisser krystallinischer Niederschlag. Die Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure verhält sich demnach gegen Salzsäure wie die anderen beschriebenen Säuren von der Zusammensetzung $(RO)_2 PO . OH$.

Tri- α -naphthylphosphat, $PO(OC_{10}H_7)_3 (\alpha)$,

entsteht in befriedigender Ausbeute beim Schütteln der alkalischen Lösung von α -Naphthol mit Phosphoroxychlorid und wird durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol rein erhalten. Es bildet dann glänzende Krystallnadeln, die bei 145° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{21}PO_4$.

Procente: P 6.51.
Gef. » » 6.03.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der beschriebenen Phosphorsäurederivate mit einander, so findet man die Gesetzmässigkeit, dass die neutralen Ester niedriger schmelzen, als die entsprechenden disubstituirten Phosphorsäuren, und diese wieder niedriger, als ihre Amide. Zur besseren Vergleichung der Schmelzpunkte gebe ich die folgende Zusammenstellung:

		Schmp.
Triphenylphosphat,	$PO(OC_6H_5)_3$	48°
Diphenylphosphorsäure,	$(C_6H_5O)_2 PO . OH$	61°
» -amid,	$(C_6H_5O)_2 PO . NH_2$	148°
Tri- <i>p</i> -chlorphenylphosphat,	$PO(OC_6H_4Cl)_3$	99°
Di- <i>p</i> -chlorphenylphosphorsäure,	$(ClC_6H_4O)_2 PO . OH$	126°
» -amid,	$(ClC_6H_4O)_2 PO . NH_2$	153°
Tri- β -naphthylphosphat,	$PO(OC_{10}H_7)_3$	111°
Di- β -naphthylphosphorsäure,	$(C_{10}H_7O)_2 PO . OH$	146°
» -amid,	$(C_{10}H_7O)_2 PO . NH_2$	215°
Tri- <i>p</i> -kresylphosphat,	$PO(OC_7H_7)_3$	77°
Di- <i>p</i> -kresylphosphorsäure,	$(C_7H_7O)_2 PO . OH$?
» -amid,	$(C_7H_7O)_2 PO . NH_2$	138°
Tri-(1)-chlor-(2)-naphthylphosphat,	$PO(OC_{10}H_6Cl)$	152°
Di-(1)-chlor-(2)-naphthylphosphorsäure,	$(ClC_{10}H_6O)_2 PO . OH$	257°
» -amid,	$(ClC_{10}H_6O)_2 PO . NH_2$?

Hrn. Apotheker Fr. Guir, der verschiedene der beschriebenen Versuche für mich ausgeführt hat, danke ich für seine vorzügliche Unterstützung bestens.

Freiburg i/Br., Universitätslaboratorium von Prof. H. Kiliani.

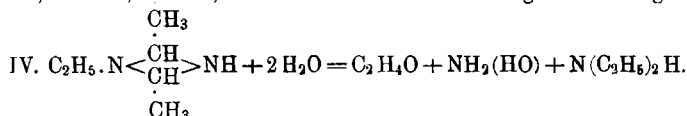
Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 14, S. 1979, Z. 11 v. o. lies: hinter »löst« einzuschalten
»nach Zusatz von 0.5 pCt. Soda«.

» 30, Heft 14, S. 1980, Z. 26 v. o. lies: »Plautamour« statt »Plautamon«.

» 30, Heft 14, S. 1980, Z. 5 v. u. lies: »Aethylester« statt »Methyl-
ester«.

» 30, Heft 14, S. 2057, Z. 5 v. o. lies: hinter Gleichung III. einzufügen



» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 3 v. o. lies:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - x - \xi} = x \quad \text{statt} \quad \frac{\xi(\xi + b + x)}{x - \xi - a} = x.$$

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 6 v. o. lies: »x« statt »K«.

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 12 v. u. lies:

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^2}{(b+x)} = K \frac{(a-x)^2}{(b+x)} \quad \text{statt} \quad \frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^2}{\sigma+x} = K \frac{(a-x)^2}{\sigma+x}.$$

Jahrgang 30, Heft 14, S. 2078, Z. 6 v. o. lies: $\frac{d_4}{d_2}$ statt $\frac{d_2}{d_4}$.