

die von ausgeschiedenen Öltröpfchen getriebene Flüssigkeit mit einem Benzylkryställchen geimpft. Sie klärte sich alsbald und setzte reichlich feine, gelbe Krystallnadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 95—96° schmolzen und sich dadurch als Benzil erwiesen.

**104. W. Autenrieth und Paul Mühlinghaus:
Über das Verhalten aromatischer Ester zu Fünffach-Brom-
und -Chlorphosphor.**

[Aus der medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 7. Februar 1907.)

Auf Grund eines ziemlich umfangreichen Untersuchungsmaterials haben wir¹⁾ vor kurzem darauf hingewiesen, daß Phenol- und Naphtholalkyläther bei verhältnismäßig niederen Temperaturen durch Phosphorpentabromid und -pentachlorid nach glatt verlaufenden Reaktionen leicht bromiert bezw. chloriert werden. Bringt man beispielsweise äquivalente Mengen von β -Naphthol-methyläther und Phosphor-pentachlorid zusammen und erwärmt das Gemisch nur gelinde, so erfolgt eine äußerst lebhaft e Einwirkung; unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff schmilzt das Gemisch, zusammen, und nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich dann mit fast theoretischer Ausbeute der 1-Chlor-2-naphtholmethyläther, $C_{10}H_6(Cl).OCH_3-(1.2)$, gewinnen. Das Halogen trat bei all den ausgeführten Reaktionen in den Benzolkern und zwar in die *p*-Stellung zur Äthergruppe und bei den 2-Naphtholäthern in die *o*-(1)-Stellung. Im Benzolkern vorhandene Alkylgruppen oder bereits vorhandene Halogenatome scheinen keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion zu haben.

Beim Zusammenstellen unserer letzten Arbeit wurde zu unserem Bedauern eine ältere Literaturangabe von Hrn. Prof. Dr. Louis Henry²⁾ übersehen, welcher schon vor längerer Zeit Phosphor-pentabromid auf Anisol und Phosphor-pentachlorid auf dieses und auch auf Phenetol einwirken ließ und hierbei einen monobromierten bezw. monochlorierten Phenolalkyläther erhielt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4098 [1906]. Vergl. auch W. Autenrieth, Arch. d. Pharm. **233** [1895].

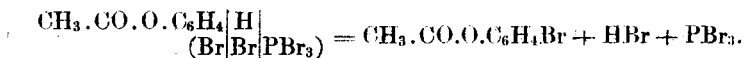
²⁾ Diese Berichte **2**, 711 [1869] und Bulletin de l'Académie de Bruxelles [2] **28**, 562. — Vergl. diese Berichte **40**, 243 [1907].

Bei unseren weiteren Untersuchungen haben wir verschiedene rein aromatische und gemischt aromatische Ester mit den beiden Halogenphosphorverbindungen in Reaktion gebracht, und zwar unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit, ohne Anwendung eines Lösungsmittels und unter gewöhnlichem Atmosphärendruck.

Arthur Michael¹⁾ hat seinerzeit äquivalente Mengen Phenylacetat und Phosphorpentachlorid in offenen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt, das rückständige Öl mit Alkali gekocht und hierdurch Trichlorphenoxyäthyl, $\text{CCl}_2:\text{CCl}.\text{OC}_6\text{H}_5$, erhalten. Dieselbe Substanz wurde gewonnen, als das Reaktionsprodukt, ohne vorherige Behandlung mit Alkali, im Vakuum destilliert wurde. A. Michael hat ferner mit Hilfe von Phosphorpentachlorid aus den Essigestern verschiedener mehratomiger Phenole dem Trichlorphenoxyäthyl analoge oder ähnliche Verbindungen dargestellt, z. B. aus dem *m*-Phenylacetat das *m*-Phenylenoxytrichloräthyl, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OCCl}:\text{CCl}_2 \\ \text{OCCl}:\text{CCl}_2 \end{matrix}$.

Wie bereits bemerkt wurde, haben wir, genau in der gleichen Weise wie auf die Phenol- und Naphtholalkyläther, fünffach Brom- und Chlorphosphor auf verschiedene Ester der aromatischen Reihe einwirken lassen und hierbei gefunden, daß viele derselben hierdurch in der Phenyl- bzw. Naphthylgruppe leicht bromiert und chloriert werden. Verschiedene dieser Reaktionen, besonders diejenigen mit Phosphorpentabromid, treten bei den Estern noch leichter ein, als die bei den entsprechenden Phenolalkyläthern.

Essigsäurephenylester reagiert beispielsweise mit Phosphorpentabromid schon bei ganz gelindem Erwärmen unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich dann mit guter Ausbeute der Essigsäure-*p*-bromphenylester gewinnen; diese Reaktion verläuft also fast ausschließlich im Sinne der folgenden Gleichung:

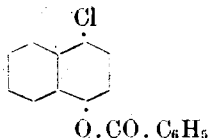


Beim Benzoesäurephenylester erfolgt sogar so leicht im Phenylrest Substitution, daß selbst bei Anwendung genau äquivalenter Mengen Ester und Phosphorpentabromid — neben unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial — der Benzoesäure-2,4-dibromphenylester, $\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_3.\text{Br}_2$ -(2.4) erhalten wird.

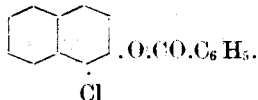
Für die Naphtholester haben wir dieselbe Gesetzmäßigkeit nachgewiesen, wie seinerzeit für die Naphtholalkyläther; aus den α -Derivaten erhält man die 4-Substitutionsprodukte, und bei den

¹⁾ Diese Berichte 19, 845 [1886].

β -Naphtholestern tritt das Halogen in die 1-Stellung zur Estergruppe; z. B. erhält man aus dem Benzoesäure- α -naphtholester mit Hilfe von Phosphorpentachlorid den Benzoesäure-4-chlor-1-naphtholester,



und aus dem isomeren Benzoesäure- β -naphtholester unter den gleichen Bedingungen den Benzoesäure-1-chlor-2-naphtholester,



Die Benzoylgruppe dieser Ester wird bei diesen Reaktionen nicht bromiert oder chloriert, auch wenn man einen großen Überschuß von Phosphoräthylbromid oder -pentachlorid anwendet. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache steht auch das Verhalten der Benzoesäure-alkylester der allgemeinen Formel $C_6H_5.CO.OR$. Derartige Ester werden durch Halogenphosphor nicht substituiert, sondern bei höherer Temperatur gespalten. Der Benzoesäure-methylester wird beispielsweise schon unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei $140-180^\circ$ durch Phosphorpentachlorid nach folgender Gleichung gespalten:



A. Michael¹⁾ hat den Benzoesäureäthylester mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in analoger Weise zerlegt, und zwar erfolgte diese Spaltung glatt durch Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur.

Beschreibung der Versuche.

Essigsäure-phenylester und Phosphoräthylbromid, im Verhältnis gleicher Moleküle in einem trockenen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben gemischt, reagieren bereits in der Kälte, wenn auch langsam, miteinander; erhitzt man alsdann das Gemisch unter häufigem Umschütteln noch kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbade, so wird das Phosphoräthylbromid vollständig gelöst, und die Reaktion ist beendet. Das Reaktionsgemisch bildet ein leicht bewegliches, gelbrot gefärbtes Öl. Zur Zersetzung des bei der Reaktion entstandenen Phosphortribromids wurde das erhaltene Öl erst mit viel

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 9, 213.

Wasser geschüttelt, dann mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des letzteren blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die unter Atmosphärendruck zwischen 235—240° und bei einem Druck von 15 mm zwischen 129—130° überdestillierte, und die nach dem Analysenergebnisse aus einem monobromierten Essigsäure-phenylester bestand.

0.5876 g Sbst.: 0.4998 g AgBr.

$C_8H_7BrO_2$. Ber. Br 37, 21. Gef. Br 36, 20.

Bei der Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge wurde *p*-Brom-phenol erhalten, denn es zeigte dessen Siedepunkt von 235—236° und lieferte beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid ein aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen krystallisierendes Benzoylderivat vom scharfen Schmp. 102—103°. Diesen Schmelzpunkt haben Peratoner und Vitale¹⁾ für den Benzoessäure-*p*-bromphenylester angegeben.

Aus dem, freilich nur geringen Rückstande, der nach dem Abdestillieren des *p*-Bromphenylacetats im Fraktionierkölbchen blieb, konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol Tri-*p*-bromphenylphosphat (Schmp. 101°) isoliert werden.

Benzoessäure-phenylester und Phosphorpentabromid.

Nachdem verschiedene Versuche ergeben hatten, daß bei Anwendung genau äquivalenter Mengen Benzoessäurephenylester und Phosphorpentabromid eine einheitlich zusammengesetzte Substanz nicht erhalten wird, wohl aber ein Gemenge eines Dibromderivates mit Ausgangsmaterial, ließen wir auf den Ester (1 Mol.) einen Überschuß von Pentabromid (2 Mol.) einwirken. Die Reaktion verläuft in der Kälte nur träge, wird aber schon bei schwachem Erwärmen recht lebhaft und geht auch bei Wasserbadtemperatur zu Ende. Es wurde neben Phosphortribromid mit guter Ausbeute ein aus Alkohol in langen Nadeln krystallisierender, bei 96—98° schmelzender dibromierter Benzoessäure-phenylester erhalten.

0.155 g Sbst.: 0.1620 g AgBr. — 0.1646 g Sbst.: 0.2652 g CO₂, 0.0362 g H₂O.

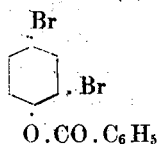
$C_{13}H_8Br_2O_2$. Ber. C 43.83, H 2.25, Br 44.93.

Gef. » 43.94, » 2.44, » 44.64.

Bei der Spaltung dieses dibromierten Esters mit alkoholischer Kalilauge wurden Benzoessäure und ein Dibromphenol erhalten, das bei 238—241° destillierte und in der Kälte erstarrte. Zweifelsohne ist dasselbe mit dem 2,4-Dibrom-phenol identisch, für welches Peratoner²⁾ den Siedepunkt von 238—239° angegeben hat. Der bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid (2 Mol.) auf Benzoessäure-

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 28, I, 216. ²⁾ Gazz. Chim. Ital. 16, 402.

phenylester (1 Mol.) entstehende dibromierte Ester ist also sehr wahrscheinlich der Benzoesäure-2,4-dibromphenylester,



Benzoessäure- α -naphtholester und Phosphorpentachlorid.

Der für diesen und den folgenden Versuch nötige Benzoesäure- α -naphtholester wurde durch Schütteln der Lösung des α -Naphthols in Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden Tafeln vom Schmp. 56° erhalten. Dieser Ester tritt weder in der Kälte noch beim Erhitzen auf dem Wasserbade in erheblicher Menge mit dem Phosphorpentachlorid in Reaktion; diese erfolgt erst bei mehrstündigem Erhitzen des Gemisches im Ölbad auf 130—160° und zwar unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff. Gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, so wird es allmählich fest, und in der abgessenen wässrigen Flüssigkeit läßt sich mit Quecksilberchlorid reichlich phosphorige Säure nachweisen. Die fest gewordene Masse liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, glänzende Krystallnadeln vom Schmp. 100—101°, deren Analyse zeigt, daß ein monochlorierter Benzoesäure-naphtholester vorliegt.

0.1267 g. Sbst.: 0.0632 g. AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$. Ber. Cl 12.55. Gef. Cl 12.32.

Bei der Spaltung des Esters mit alkoholischer Kalilauge wurden Benzoesäure und ein Chlornaphthol erhalten, das aus heißem Wasser in langen, glänzenden Nadeln krystallisierte, die scharf bei 118° schmolzen. Es dürfte identisch sein mit dem 4-Chlor-1-naphthol, für welches Frédéric Reverdin und Hugo Kaufmann¹⁾ den Schmelzpunkt zu 116° angegeben haben, und das ebenfalls in langen Nadeln krystallisiert.

Benzoessäure- α -naphtholester und Phosphorpentabromid.

Mit Fünffach-Bromphosphor tritt der Benzoesäure- α -naphtholester erheblich leichter in Reaktion als mit Phosphorpentachlorid, denn schon bei schwachem Erwärmen des Gemisches gleicher Moleküle erfolgt lebhatte Einwirkung der beiden Stoffe auf einander, und bereits bei der Temperatur des siedenden Wasserbades geht die Reaktion zu Ende. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in der wiederholt an-

¹⁾ Diese Berichte 28, 3012 [1895].

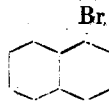
gegebenen Weise ein monobromierter Naphtholester darstellen, der aus Alkohol in glänzenden, bei 105—106° schmelzenden Blättchen krystallisiert. Die Ausbeute ist gut, denn aus 10 g Ausgangsmaterial wurden bei einem Versuche 12 g reiner bromierter Naphtholester erhalten.

0.1916 g Sbst.: 0.1084 g AgBr. — 0.1548 g Sbst.: 0.3504 g CO₂, 0.048 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₂Br. Ber. C 62.40, H 3.37, Br 24.46.

Gef. » 61.73, » 3.44, » 24.02.

In diesem Ester liegt bestimmt der Benzoesäure-4-Brom-1-naphtholester,



O.CO.C₆H₅

vor, denn bei dessen Verseifung mit Ätzkali wurden Benzoesäure und dasjenige Bromnaphthol (Schmp. 127°) erhalten, welches Fr. Reverdin und H. Kauffmann (l. c) als 4-Brom-1-naphthol erkannt haben.

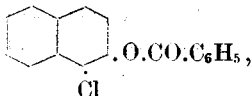
In unserer letzten Abhandlung haben wir es als wahrscheinlich bezeichnet, daß der von uns aus α -Naphtholäthyläther mit Phosphor-pentabromid dargestellte Brom-1-naphtholäthyläther der Äthyläther des Reverdin-Kauffmannschen 4-Brom-1-naphthol sei. Diese Annahme trifft in der Tat zu, denn das jetzt erhaltene 4-Brom-1-naphthol (Schmp. 127°) lieferte beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Äthylbromid einen Äthyläther, der mit dem in Frage kommenden identisch war, denn beide krystallisierten aus Alkohol in Nadeln und schmolzen scharf bei 48°, und auch das Gemisch der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Brom-1-naphtholäthyläther zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Benzoessäure- β -naphtholester und Phosphor-pentachlorid.

Das Ausgangsmaterial, der Benzoesäure- β -naphtholester, wurde durch Benzoylieren des β -Naphthols mit guter Ausbeute erhalten; er zeigte den von Maikopar¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 107°. Der Ester (1 Mol.) reagierte beim Erwärmen ziemlich lebhaft mit Phosphor-pentachlorid (1 Mol.); es empfiehlt sich, die Temperatur im Ölbad auf 130° zu steigern und einen kleinen Überschuß von Phosphor-pentachlorid anzuwenden. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches mit Eiswasser wird dasselbe fest und liefert beim wiederholten Umkrystallisieren

¹⁾ Z. 1869, 216.

aus Alkohol weiße, glänzende Blättchen, die scharf bei 101° schmelzen und identisch sind mit dem Benzoesäure-1-chlor-2-naphtholester,



den seinerzeit W. Autenrieth¹⁾ durch Schütteln der alkalischen Lösung des 1-Chlor-2-naphthols mit Benzoylchlorid dargestellt hat.

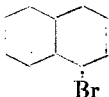
0.1549 g Subst.: 0.075 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$. Ber. Cl 12.55. Gef. Cl 11.98.

Beim Verseifen dieses Esters mit Alkali wurden Benzoesäure und das bei 70—71° schmelzende 1-Chlor-2-naphthol erhalten, für welches Cleve²⁾ und Zincke³⁾ denselben Schmelzpunkt angegeben haben.

Benzoessäure- β -naphtholester und Phosphorpentabromid.

Von den bis jetzt untersuchten Estern hat der Benzoesäure- β -naphtholester bei weitem am leichtesten mit Phosphorpentabromid reagiert. Ein gelindes Anwärmen des Gemisches äquivalenter Mengen der beiden Stoffe genügt zum Einleiten der Reaktion, die dann einen recht stürmischen Verlauf nimmt und in wenigen Minuten beendet ist. Aus dem Reaktionsgemisch wurde mit fast berechneter Menge ein monobromierter Benzoesäure- β -naphtholester gewonnen, der aus Alkohol in feinen Nadelchen krystallisiert und sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem

Benzoessäure-1-brom-2-naphtholester, 

0.1327 g Subst.: 0.0762 g AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$. Ber. Br 24.46. Gef. Br 24.75.

Die Verseifung des Esters lieferte ein Bromnaphthol, das aus Wasser in feinen Nadelchen krystallisierte und auch bei wiederholtem Umkrystallisieren bei 74° schmolz, während Armstrong⁴⁾ für das 1-Brom-2-naphthol den Schmelzpunkt zu 84° angegeben hat. Trotz dieses Unterschiedes im Schmelzpunkte glauben wir, daß, nach Analogie mit den bisher untersuchten β -Naphtholderivaten, dem mit Hilfe von Phosphorpentabromid aus dem Benzoesäure-2-naphtholester dargestellten bromierten Ester die oben angenommene Konstitution zukommt. Analyse des Bromnaphthols (Schmp. 74°):

¹⁾ Archiv d. Pharm. **233**, 11.

²⁾ Diese Berichte **21**, 895 [1888].

³⁾ Diese Berichte **21**, 3384 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte **15**, 206 [1882].

0.2978 g Sbst.: 0.2542 g AgBr.

$C_{10}H_7BrO$. Ber. Br 35.87. Gef. Br 36.22.

Benzoessäure-methylester und Phosphorpentachlorid.

Erhitzt man in einem Fraktionierkolben ein Gemisch äquivalenter Mengen Benzoessäuremethylester mit Phosphorpentachlorid, so findet vor 140° kaum eine merkliche Reaktion statt; diese erfolgt erst beim Erhitzen auf 160 — 180° . Hierbei destilliert erst ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und überschüssigem Pentachlorid, dem geringe Mengen Phosphortrichlorid beigemischt sind, über, dann folgt eine Fraktion aus unverändert gebliebenem Benzoessäuremethylester und etwas Benzoylchlorid, und schließlich destilliert das letztere nahezu rein zwischen 198 — 201° über. Die Ausbeute an Benzoylchlorid war eine gute; aus 20 g Ester wurden 11 g des Chlorids erhalten. Dieses wurde zur näheren Charakterisierung durch Schütteln mit Natronlauge und Phenol in den bei 68 — 69° schmelzenden Benzoessäurephenylester übergeführt.

105. F. W. Semmler: Zur Konstitution des Terpinens, Organols, Sabinens, Dipentens und ihrer Derivate. (Eine Antwort an Hrn. Wallach.)

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

Hr. Wallach beschäftigt sich in vier Mitteilungen, die im letzten Hefte der »Berichte« abgedruckt sind¹⁾, im wesentlichen mit einer Polemik gegen mich. Um jedermann ein eigenes Urteil über die strittigen Punkte zu ermöglichen, sehe ich mich genötigt, im folgenden auf die einzelnen Angriffe näher einzugehen.

1) S. 576, 579 und 588 unten. Ich hatte seinerzeit zur Vorsicht gemahnt, die Dihydrochloride $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ aus Terpinen, Sabinen usw. als identisch zu betrachten, da ich Differenzen im Schmelzpunkt beobachtet hatte. Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, daß bei den Schmelzpunktbestimmungen in allen Versuchen von mir »gleich schnell« erhitzt wurde, und daß kombinierte Schmelzpunkte, auch wenn sie keine Depression ergeben, nicht immer eindeutige Schlüsse ziehen lassen. Gelingt es, die Identität der erwähnten Dihydrochloride einwandfrei nachzuweisen, um so besser; um so günstiger und einfacher liegen die Verhältnisse. Auch durch die neuen Mitteilungen Wallachs:

¹⁾ Diese Berichte **40**, 575, 585, 596, 600 [1907].