

Das Perchlornaphtalin, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform, aus Alkohol und aus Aether gereinigt, wurde in feinen, farblosen Nadeln mit dem Schmelzpunkt  $202^{\circ}$  C. (uncorr.) erhalten und ergab bei den Analysen (R. Schultze) folgende Resultate:

|    | Gefunden |       | Berechnet für $C_{10}Cl_8$ |
|----|----------|-------|----------------------------|
|    | I.       | II.   |                            |
| C  | 29.67    | —     | 29.70 pCt.                 |
| Cl | 69.46    | 69.59 | 70.29 »                    |

Freiburg i./B., Mai 1886.

**255. Ad. Claus und R. Hoch: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäureanhydrid.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der jetzt wohl allgemein anerkannten Auffassung des Chlorides der Phtalsäure als der unsymmetrischen Verbindung der Formel:  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CCl_2 \end{array} \right\rangle O$ , ist zu erwarten, dass dieses Chlorid auch aus dem Phtalsäureanhydrid durch Phosphorpentachlorid erhalten werden kann. Das ist in der That auch der Fall; doch ist Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $170^{\circ}$  C. nöthig, um die Umsetzung einzuleiten, und 12—14 stundenlanges Erhitzen auf diese Temperatur, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Die Ausbeute an reinem, bei  $269$ — $270^{\circ}$  C. constant siedendem Phtalylchlorür ist bei Verarbeitung gleicher Moleküle (mit einem kleinen Ueberschuss von Pentachlorid) eine sehr gute: sie betrug bei unsern Versuchen nie weniger, als das Gewicht des in die Reaction eingeführten Anhydrids. — Wendet man den kleinen Ueberschuss von Pentachlorid nicht an, so enthält das auch bei  $269$ — $270^{\circ}$  C. constant siedende Product regelmässige kleine Mengen Phtalsäureanhydrid, die nur durch ein- bis zweitägiges Stehen bei niederer Temperatur durch Auskrystallisiren zu entfernen sind. Nach deren Entfernung lässt das Chlorür, ohne in seinen Eigenschaften irgendwie verändert zu erscheinen, bei der Analyse stimmende Resultate<sup>1)</sup> finden. — Beim Oeffnen der Reactions-

<sup>1)</sup> Es wurden aus dem direct erhaltenen Chlorür bei der Chlorbestimmung immer nur 33.7—34 pCt. Chlor erhalten, während 35 pCt. Chlor für die reine Verbindung verlangt werden.

röhren tritt stets, auch wenn jede Spur von Feuchtigkeit von vorne herein ausgeschlossen war, die Entwicklung von etwas salzsaurem Gas auf, und dieses rührt in der That von einer in geringem Grad stets eintretenden Nebenreaction, durch welche in einem kleinen Theil des Phtalsäurederivates Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht wird, her. Aus der beim Fractioniren des Rohproductes zwischen 240—260° C. siedenden Fraction erhält man nämlich durch Zersetzen mit Wasser und Ausziehen der wässrigen Flüssigkeit mit Aether eine chlorhaltige Säure oder ein Gemenge mehrerer derartiger Säuren, welche bis jetzt noch nicht näher untersucht sind. Diese Nebenreaction nimmt an Ausdehnung zu, bei je höherer Temperatur über 170° C. man die Umsetzung gleicher Moleküle Pentachlorid und Anhydrid verlaufen lässt, sonst würde man die letztere — da das Phtalylchlorür für sich, ohne wesentliche Veränderung zu erleiden, im geschlossenen Rohr auf 300° C. erhitzt werden kann — durch Erhitzen auf 200—250° viel schneller erzielen können.

Ein zweites Molekül Pentachlorid wirkt auf das Phtalylchlorür, wie schon v. Gerichten <sup>1)</sup> festgestellt hat, erst beim Erhitzen über 200° C. ein. Nach der von Gerichten gegebenen Vorschrift, 50 Stunden auf 210—220° C. zu erhitzen, wird jedoch eine vollständige Umsetzung bei weitem nicht erreicht — denn beim Erhitzen auf 225—230° C. waren dazu 70 Stunden nöthig; jedoch kann man nach unseren Erfahrungen die Reaction dreist bei einer bis auf 245° C. gesteigerten Temperatur, ohne wesentlich andere Producte zu erhalten, verlaufen lassen. Sie ist dann in 14—15 Stunden beendet, und noch rascher geht bei dieser gesteigerten Temperatur die Umsetzung vor sich, wenn man direct die 2 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid in einer Operation zur Einwirkung bringt, indem hier offenbar der durch die grössere Menge des gebildeten Phosphoroxychlorids erzeugte Druck beschleunigend wirkt. — In keinem Fall aber, mag man arbeiten bei welcher Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen man will, ist der Verlauf der Reaction ein ganz glatter derart, dass nur Phtalyltetrachlorid gebildet würde; vielmehr erhält man stets ein Gemenge von Phtalylchlorür und Tetrachlorid und daneben niedriger siedende Producte — um so mehr, je höher die Temperatur gesteigert war —, die offenbar einer tiefergehenden, resp. in anderem Sinne verlaufenden Einwirkung, bei welcher mehr als 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalylchlorür verbraucht wird, ihre Entstehung verdanken.

Das, eine völlig klare, hellgelbe Flüssigkeit bildende Reactionsproduct fängt gegen 90° C. (etwas Phosphortrichlorid) an zu siedern;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 419.

nachdem dann die Phosphorverbindungen abdestillirt sind, steigt der Siedepunkt direct auf  $240^{\circ}$  C., und während von da bis  $265^{\circ}$  C. unter gleichmässigem Steigen des Thermometers die erwähnten Nebenproducte mit wenig der Phtalylverbindungen übergehen, siedet bei gut verlaufener Umsetzung das Hauptproduct von  $268$ — $271^{\circ}$  C. — Dieses ist ein Gemisch der beiden Phtalylchloride, und zwar nach den Chlorbestimmungen (gefunden  $44.8$  pCt. Chlor) etwa gleichen Theilen, aus dem sich jedoch durch fractionirte Destillation im wesentlichen keine weitere Trennung erreichen lässt. Bei dahin abzielenden, in grösserem Maassstab ausgeführten Versuchen ergaben die Chlorbestimmungen der einzelnen Fractionen folgende Resultate:

|                                   |   |                     |
|-----------------------------------|---|---------------------|
| Fraction $266$ — $268^{\circ}$ C. | = | $43.2$ pCt. Chlor,  |
| Fraction $268^{\circ}$ C.         | = | $43.75$ pCt. Chlor, |
| Fraction $269$ — $271^{\circ}$ C. | = | $45.1$ pCt. Chlor,  |
| Fraction $271^{\circ}$ C.         | = | $46.2$ pCt. Chlor,  |
| Fraction $271$ — $274^{\circ}$ C. | = | $47.4$ pCt. Chlor.  |

Dem gegenüber berechnen sich:

|    |                           |                         |
|----|---------------------------|-------------------------|
|    | für $C_6H_4 : C_2Cl_2O_2$ | für $C_6H_4 : C_2Cl_4O$ |
| Cl | $35.0$                    | $55.0$ pCt.             |
| C  | $47.2$                    | $37.2$ »                |
| H  | $1.97$                    | $1.5$ »                 |

Verbrennungen der bei  $271^{\circ}$  C. aufgefangenen Fractionen liessen finden:

|   |        |             |
|---|--------|-------------|
|   | I.     | II.         |
| C | $39.8$ | $39.9$ pCt. |
| H | $1.8$  | $1.63$ »    |

Durch Erwärmen mit Wasser — schneller, wenn etwas Alkohol zugesetzt ist — wird die bei  $268$ — $271^{\circ}$  C. aufgefangene Fraction allmählich gelöst, und zwar enthält die Lösung ausser Salzsäure fast reine Phtalsäure, der nur Spuren von gechlorten Benzoëssäuren (s. w. u.) anhängen.

Das Phtalyltetrachlorid aus seinem Gemisch mit Dichlorür in krystallisirter Form rein ausgeschieden zu erhalten, gelingt nicht immer. Am besten scheint es unsern bisher gemachten Beobachtungen nach zu gelingen, wenn man von dem möglichst bei  $225$ — $235^{\circ}$  C. aus  $1$  Molekül Anhydrid und  $2$  Molekülen Pentachlorid erhaltenen Umsetzungsproduct die oberhalb  $260^{\circ}$  C. siedende Fraction in Ligroïn auflöst und diese Lösung bei niederer Temperatur an nicht trockner Luft stehen lässt. Nach einiger Zeit scheidet sich Phtalsäureanhydrid, das in Ligroïn schwer löslich ist, aus, und später, wohl wenn alles oder das meiste Dichlorür in Anhydrid übergegangen ist, scheiden sich die grossen, prismatischen, oft auch

mehr plattenförmigen Krystalle des Tetrachlorids meist vollkommen rein und farblos ab. Sie schmelzen, wie v. Gerichten schon angegeben hat, bei 88° C. (uncorr.) und sieden gegen 274° C. In nicht ganz luftdicht schliessenden Gefässen verlieren sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit und überziehen sich mit einer porcellanartig aussehenden Schicht; es rührt dies daher, dass durch hinzutretende Feuchtigkeit oberflächlich eine Umsetzung zu Phtalsäureanhydrid bewirkt wird. Beim Behandeln der trübgewordenen Krystalle mit kaltem Ligoïn bleibt das Anhydrid ungelöst zurück, und beim Eindunsten der Lösung krystallisirt das leichtlösliche Tetrachlorid wieder vollkommen rein heraus. Das Tetrachlorid wird durch Wasser nicht so leicht zersetzt, wie das Dichlorür; schneller erfolgt die Umsetzung beim Erwärmen mit Alkohol-haltigem Wasser. Die mit unserm Präparat ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

|    | Gefunden | Berechnet  |
|----|----------|------------|
| Cl | 54.83    | 55.04 pCt. |

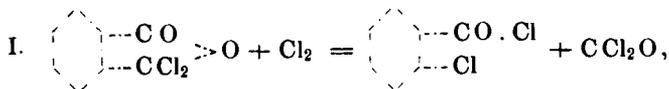
Die Krystalle der bei 47° C. schmelzenden isomeren Verbindung, deren Siedepunkt nach Gerichten (l. c. 420) bei 262° C. liegt, haben wir bei unseren Versuchen keimale beobachtet können.

Die oben erwähnten, niedriger (240—260° C.) siedenden Producte sind Chloride, welche beim Zersetzen mit Wasser oder Alkalien neben Phtalsäure gechlorte Benzoësäuren liefern. Offenbar muss bei ihrer Bildung eins der Carboxylkohlenstoffatome der Phtalsäure abgespalten werden, und in der That lässt sich bei allen den oben beschriebenen Versuchen nachweisen, dass Phosgengas je nach Umständen in grösserer oder geringerer Menge — die Menge hängt von der Steigerung der Versuchstemperatur ab — gebildet wird. Aus den Producten der oben beschriebenen Versuche, für welche stets nur 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül Dichlorür, oder 2 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid zur Anwendung gebracht wurde, ist es uns gelungen, reine Orthochlorbenzoësäure darzustellen. Von der bei der Zersetzung der Fractionen 240—260° C. mit Wasser gleichzeitig entstandenen Phtalsäure wurde sie durch wiederholtes Auflösen in Aether und Ausschütteln mit Wasser befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir dann farblose, bei 135° C. (uncorr.) schmelzende Nadelchen, deren Analysen folgende Ergebnisse hatten:

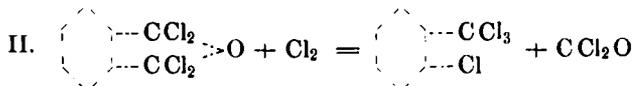
|    | Gefunden | Ber. für $C_7H_5ClO_2$ |
|----|----------|------------------------|
| C  | 53.35    | 53.7 pCt.              |
| H  | 3.3      | 3.1 »                  |
| Cl | 23.0     | 22.75 »                |

Ob diese Chlorbenzoësäure ihre Entstehung aus bei der Reaction entstandenem Chlorbenzoylchlorid oder Chlorbenzotrichlorid

herleitet, haben wir experimentell nicht weiter verfolgt. Ersteres würde aus dem Dichlorür nach folgendem Schema:



letzteres dagegen aus dem Tetrachlorid in folgender Weise:



sich ableiten. In beiden Fällen muss in gleicher Weise mit frei werdendem Chlor gerechnet werden, und dass dieses in der That durch Dissociation eines Theiles Phosphorpentachlorid der Reaction geboten wird, ist durch den Nachweis von Phosphortrichlorid unter den Reactionsproducten ausser Zweifel gestellt. Der Siedepunkt des Orthochlorbenzotrichlorids liegt bei 260° C., und wenn es demnach auch sehr wahrscheinlich ist, dass diese Verbindung wirklich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gebildet wird, so ist damit doch für die Entscheidung zwischen den beiden oben gegebenen Umsetzungsgleichungen eigentlich Nichts gewonnen, da das Chlorbenzotrichlorid sehr wohl auch erst in secundärer Reaction aus dem nach Gleichung I gebildeten Chlorbenzoylchlorid durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehend gedacht werden kann.

Lässt man 3 Moleküle Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid, oder — was das nämliche ist — 2 Moleküle des ersteren auf 1 Molekül Phtalylchlorür einwirken, so vollzieht sich die Reaction beim Erhitzen der geschlossenen Gefässe auf 280 bis 290° C. in etwa 10 Stunden. In qualitativer Hinsicht ist das Ergebniss dasselbe wie in den zuerst beschriebenen Versuchen, in quantitativer Beziehung dagegen ist der Unterschied ein wesentlicher. Einmal ist der in den erkalteten Röhren sich geltend machende Druck, der von gebildetem Phosgen bewirkt wird, ein viel grösserer, sowie die Menge des unter 100° C. übergehenden Phosphortrichlorids eine entsprechend vermehrte, und andererseits bildet unter diesen Umständen nicht mehr das von etwa 265—272° C. siedende Gemenge von Phtalyldichlorür und Tetrachlorid das Hauptproduct, sondern in vorwiegender Menge erhält man bei der fractionirten Destillation der Reactionsmasse die von 240—260° C. siedende Fraction. Diese giebt aber — und das ist der einzige bemerkenswerthe qualitative Unterschied den ersten Versuchen gegenüber — bei der Zersetzung mit Wasser, oder besser mit verdünnter Natronlauge, nicht mehr nur Monochlorbenzoesäure,

sondern ein Gemenge derselben mit Dichlorbenzoësäuren. Der Schmelzpunkt dieses Gemenges, das wir bis jetzt noch nicht — auch nicht durch fractionirte Krystallisation des Barytsalzes — zu trennen vermochten, liegt bei 128° C. (uncorr.) und die mit demselben ausgeführten Analysen stimmen recht genau auf ein Gemisch von 3 Molekülen Monochlorbenzoësäure mit 1 Molekül Dichlorbenzoësäure.

|    | Gefunden |      |      | Berechnet |
|----|----------|------|------|-----------|
|    | I.       | II.  | III. |           |
| C  | 51.1     | 50.6 | 50.7 | 50.9 pCt. |
| H  | 3.6      | 3.2  | 3.1  | 2.8 »     |
| Cl | 26.7     | 26.5 | —    | 26.9 »    |

Auch die Barytbestimmung des aus dem Säuregemisch einheitlich dargestellten Barytsalzes stimmt genau mit dieser Annahme überein.

|    | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Ba | 29.42    | 29.2 pCt. |

Die Erwartung, dass bei Anwendung von mehr als 3 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid nur Dichlorbenzoësäure, oder gar höher gechlorte Benzoësäuren erhalten würden, hat sich nicht bestätigt; 4 und 5 Moleküle Pentachlorid und 1 Molekül Anhydrid — wir haben es, um während der Reaction den Druck durch das gebildete Phosphoroxychlorid zu vermindern, vorgezogen, bei unseren späteren Versuchen statt dessen 3 und 4 Moleküle Pentachlorid mit 1 Molekül Phtalylchlorür in Reaction zu bringen — setzen sich bei 12stündigem Erhitzen auf 280—290° C. vollständig um, so dass alles Phosphorpentachlorid verändert, nämlich theils zu Trichlorid reducirt, theils zu Oxychlorid umgewandelt ist. In diesem Fall erhält man beim Destilliren der Reactionsmasse nach dem Entweichen bedeutender Mengen von Phosgengas eine ziemlich reichliche Fraction, welche schon von etwa 70° C. an zu sieden beginnt. Diese enthält Perchlormethan, das durch vorsichtiges Eintragen der zuerst überdestillirten Flüssigkeitsmengen in Eiswasser von den Chlorphosphorverbindungen getrennt und in Substanz isolirt, aber auch mit gleicher Sicherheit durch die Carbylaminreaction mit den kleinsten Mengen der unter 100° C. übergehenden Fractionen nachgewiesen werden konnte<sup>1)</sup>. Bei weiterer Destillation der Reactionsproducte gingen schon beträchtliche Mengen von etwa 170° C. an unter langsamem Steigen der Temperatur über, und die bis etwa 252° C. überdestillirte Flüssigkeit bildete entschieden die Hauptmenge der Pro-

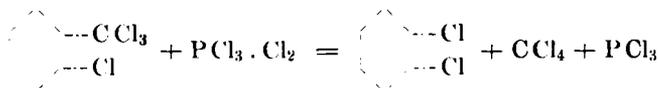
<sup>1)</sup> Beiläufig sei erwähnt, dass auch in den Versuchen, bei welchen 3 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid zur Wirkung kamen, unter Umständen Spuren von Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen werden konnten.

ducte. Durch Erhitzen dieser Fraction (170—252° C.) mit Wasser im geschlossenen Rohr (auf 180° C.), oder durch Kochen derselben mit Kalilauge wurden wieder Phtalsäure und gechlorte Benzoësäure erhalten, von denen sich die letzteren durch die Analyse wieder als Gemenge von Monochlorbenzoësäure und Dichlorbenzoësäure erwiesen. Allein nicht die ganze Menge konnte auf diese Weise — auch nicht durch mehrstündiges, lebhaftes Kochen mit conc. Kalilauge — zu Säure verseift werden, sondern es blieb ein stark chlorhaltiges, zwischen 170 und 200° C. siedendes Oel, nach allen seinen Eigenschaften ein Gemenge von 2fach und 3fach gechlorten Benzolen, zurück, das wir bis jetzt noch nicht weiter untersucht haben.

Wenn man die Menge des einwirkenden Phosphorpentachlorids noch weiter steigert, so nimmt die Menge solcher, durch Kalilauge nicht verseifbarer, gechlorter Producte zu, und bei der Einwirkung von circa 7 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid wird schliesslich gar kein Säurechlorid mehr erhalten. Allerdings ist in letzterem Falle (7 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid) schon ein längeres Erhitzen auf 300° C. im geschlossenen Rohr nöthig, um alles Phosphorpentachlorid zur Umsetzung zu bringen. Nach dem Erkalten der Röhren war bei diesem Versuch bereits ein Theil der Producte auskrystallisirt und zwar in Form von Nadeln, welche zunächst nach dem Abpressen bei 220° C. schmolzen, deren Schmelzpunkt aber nach dem Umkrystallisiren auf 225° C. (uncorr.) stieg, die sich also als Perchlorbenzol erwiesen. Die von diesen Krystallen abgegossene, ölige Reactionsmasse fing unter Entwicklung von Phosgen gas schon unter 60° C. an zu sieden und hinterliess, nachdem durch Erhitzen bis auf 170° C. das Perchlormethan und die verschiedenen Chlorphosphorverbindungen entfernt waren, eine krystallinisch erstarrte Masse, welche zunächst durch Behandeln mit Kalilauge von allen anhängenden Spuren verseifbarer Chloride befreit wurde. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lieferte dieselbe zunächst eine Ausscheidung in feinen Nadeln von Pentachlorbenzol mit dem Schmelzpunkt 86° C. (uncorr.); aus der davon getrennten Mutterlauge wurden dann beim fractionirten Krystallisiren weitere Krystallisationen von feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 64° C., und später solche mit dem Schmelzpunkt 45—47° C. erhalten. Es weisen diese Zahlen auf ein Tetrachlorbenzol und ein Trichlorbenzol hin, doch haben wir diese Producte nicht eingehender untersucht.

Aus den zuletzt beschriebenen Versuchen geht nun unzweifelhaft hervor, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus dem Phtalsäureanhydrid auch das zweite Carboxylkohlenstoffatom und zwar in Form von Kohlenstofftetrachlorid abgespalten wird; da, wie oben gezeigt, bei dieser Reaction ohne Zweifel

Orthochlorbenzotrìchlorid — sei es direct aus Phtalyltetrachlorür oder aus Chlorbenzoylchlorid — als intermediäres Product gebildet wird, so würde sich nach folgender Gleichung:



zunächst Orthodichlorbenzol ableiten, aus dem dann durch weitere chlorirende Wirkung von Phosphorpentachlorid — die ja bei der hohen Temperatur nicht auffallen kann — die höher gechlorten Benzole entstehen. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen zu prüfen, haben wir eine Reihe von Versuchen über die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Benzotrìchlorid unter gleichen Versuchsbedingungen, wie die oben beschriebenen, ausgeführt und dabei gefunden, dass allerdings vollkommen in der erwarteten Weise — je nach den Mengenverhältnissen der Ingredientien und der Dauer und Höhe des Erhitzens — zunächst Gemenge von Monochlor- und Dichlorbenzotrìchlorid, dann aber unter Bildung von Perchlormethan gechlorte Benzole bis zum Perchlorbenzol gebildet werden. Da es jedenfalls von allgemein theoretischem Interesse ist, zu verfolgen, welche Stellung in den 3fach und 4fach gechlorten Benzolen bei dieser Reaction der Abspaltung der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe die eintretenden Chloratome einnehmen, so habe ich eingehende Studien zur Entscheidung dieser Frage in Angriff genommen und behalte mir vor, über deren Resultate demnächst nähere Mittheilung zu machen.

Freiburg, im Mai 1886.

## 256. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Derivate des $\alpha$ -Phenylchinolins.

(Eingegangen am 2. April.)

Die Oxydation der Basen der Chinolinreihe nimmt bekanntlich je nach der Natur des Oxydationsmittels und je nach der Stellung der Alkoholradicale im Chinolinmolecül einen verschiedenen Verlauf. Die Oxydation geht im Allgemeinen in drei verschiedenen Richtungen vor sich. Entweder entstehen Chinolincarbonsäuren, indem der ganze Chinolincomplex erhalten bleibt und nur die seitlichen Alkoholradicale der Oxydation anheimfallen. Oder es werden Pyridincarbonsäuren unter Zerstörung des Benzolrestes des Chinolins gebildet. Oder endlich, es entstehen unter Spaltung des Pyridinrestes Derivate der Orthoamidobenzoësäure.