

142. Richard Meyer und A. Jugilewitsch: Ueber einige Ester der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure.

[Mitgetheilt von Rich. Meyer]

(Eingegangen am 1. April).

Vor etwa 4 Jahren untersuchte ich die Einwirkung von Phtalylchlorid auf einige Phenole¹⁾ und erhielt dabei im Allgemeinen die Phtalsäureester der letzteren.

Nur in einem Falle, nämlich bei der Umsetzung mit β -Naphthol, vollzog sich noch eine Nebenreaction, welche zur Bildung von β -Naphthofluoran führte. Da den Estern der Phtalsäure wohl im Allgemeinen — in Rücksicht auf ihre Bildung aus phtalsaurem Silber und Halogenalkylen — symmetrische Structur zugeschrieben wird, die Fluorane aber unzweifelhaft auf den unsymmetrischen Typus bezogen werden müssen, so regte diese Erfahrung von Neuem die Frage nach der Constitution und den Reactionsverhältnissen des Phtalylchlorides bezw. der Phtalsäureester an. In dieser Hinsicht ist es von besonderer Wichtigkeit, zu wissen, ob die aus phtalsaurem Silber und Halogenalkylen entstehenden Ester mit den durch Umsetzung von Phtalylchlorid mit Alkoholen resultirenden identisch oder isomer sind.

Zur Beurtheilung dieser Frage hat C. Graebe²⁾ bereits einige experimentelle Beiträge geliefert, ohne jedoch ein entscheidendes Ergebniss zu erzielen. Auf meinen Wunsch hat deshalb Herr Stud. A. Jugilewitsch eine Reihe solcher Ester der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure nach den beiden Methoden dargestellt, von denen erwartet werden konnte, dass ihre physikalischen Eigenschaften eine scharfe Vergleichung ermöglichen würden.

Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung sind schon ganz kurz angekündigt worden³⁾. Die Versuche sind seither auf eine ganze Reihe von Estern ausgedehnt worden und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. In allen untersuchten Fällen haben sich die nach beiden Methoden dargestellten Ester als durchaus identisch erwiesen.

Phtalsaurer Benzylester.

a) Aus phtalsaurem Silber und Benzyljod.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt, dass Benzylchlorid mit phtalsaurem Silber nicht in Reaction gebracht werden kann, wurde die

¹⁾ Diese Berichte 26, 204.

²⁾ Diese Berichte 16, 860; Ann. d. Chem. 238, 325.

³⁾ Diese Berichte 28, 1577. Die an dieser Stelle angegebene Bildung eines gemischten Anhydrids der Phtalsäure und Benzoëssäure hat sich bei genauerer Prüfung als irrig erwiesen.

Umsetzung mittels des Jodids herbeigeführt. Reibt man die beiden Körper in berechneter Menge zusammen, so tritt Erwärmung ein; zur Vollendung der Reaction erwärmt man zweckmässig noch 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden ist. Durch Extrahiren mit Alkohol wird der Ester von dem gleichzeitig gebildeten Jodsilber getrennt; ersterer krystallisirt dann beim Erkalten der alkoholischen Lösung in dicken Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein und farblos erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(COO \cdot CH_2C_6H_5)_2$.

Procente: C 76.3, H 5.2.

Gef. » » 76.9, 76.3, » 5.5, 5.8.

Der phtalsäure Benzylester schmilzt bei 42—43°. Er löst sich leicht in den meisten der üblichen Lösungsmittel, schwieriger aber in Weingeist, sehr wenig in Ligroin und Petroleumbenzin, nicht merkbar in Wasser. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird er leicht verseift unter Bildung von Phtalsäure und Benzylalkohol (s. u.).

Wendet man das Benzyljodid in feuchtem Zustande an, so erhält man statt des neutralen Esters, oder neben demselben, den sauren phtalsäuren Benzylester, welcher aus Alkohol in hübschen Prismen anschiesst. Es erwies sich zweckmässig, ihn in verdünnter Natronlauge zu lösen und mit Salzsäure wieder auszufällen; schliesslich wurde er noch in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. So gereinigt, schmilzt der Körper bei 102—104°. Er zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der neutrale Ester, ist aber in Alkohol weit leichter löslich, als dieser. Die alkoholische Lösung färbt blaues, mit Wasser angefeuchtetes Lakmuspapier roth. Bei der Verseifung wurden auch in diesem Falle Phtalsäure und Benzylalkohol erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 70.12, » 4.71.

b) Aus Phtalylchlorid und Benzylalkohol.

Man löst in Benzylalkohol die für die Bildung von Natriumbenzylat berechnete Menge Natrium auf; nachdem alles gelöst und die Masse fest geworden, setzt man allmählich die theoretische Menge Phtalylchlorid hinzu. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, man erhitzt aber schliesslich noch auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Phtalylchlorid verschwunden ist. Die Masse wurde dann mit Sodalösung¹⁾ behandelt und mit Aether geschüttelt.

¹⁾ Aus dieser wurde durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether ein Gemisch von Phtalsäure und Benzoësäure abgeschieden; letztere stammte offenbar aus dem verwendeten Benzylalkohol.

Letzterer hinterliess ein gelbes Oel, welches der Destillation unterworfen wurde. Es ging zuerst Wasser über; dann zwischen 180 bis 210° unangegriffener Benzylalkohol und weiter zwischen 290—310° Phtalsäureanhydrid (welches wohl in dem angewandten Phtalylchlorid enthalten war). Da bei weiterem Erhitzen weisse Dämpfe auftraten, welche auf Zersetzung hinwiesen, so wurde die Destillation abgebrochen. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten und bestand der Hauptsache nach aus dem neutralen phtalsauren Benzylester. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle rein erhalten, und zeigte dann alle Eigenschaften des aus phtalsaurem Silber und Benzyljodid erhaltenen Präparats. Schmp. 42—43°. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_8H_4(COO \cdot CH_2C_6H_5)_2$.

Procente: C 76.30, H 5.20.

Gef. » » 75.92, 76.27 » 5.5, 5.29.

Der Ester wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseift. Es scheiden sich schon in der Hitze Blättchen von phtalsaurem Kalium ab. Aus diesem wurde die Phtalsäure isolirt und in Form des Anhydrids durch Schmelzpunkt und Fluoresceïnreaction identificirt. Die von dem phtalsauren Kalium abgesaugte alkoholisch-alkalische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten den Benzylalkohol, welcher noch weiter durch Oxydation zu Benzaldehyd und Benzoëssäure (durch Salpetersäure) charakterisirt wurde.

Phtalsaurer *p*-Nitrobenzylester.

a) Aus phtalsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid.

Ebenso wie Benzylchlorid, so reagirt auch *p*-Nitrobenzylchlorid nicht mit phtalsaurem Silber, weshalb die Darstellung des Esters mittels *p*-Nitrobenzyljodid bewirkt werden musste. Dasselbe wurde nach G. Kumpf¹⁾ durch Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid²⁾ mit Jodkalium in alkoholischer Lösung bereitet. Es war nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein und zeigte den von Kumpf angegebenen Schmp. 127°.

2 Mol. dieses Jodids wurden mit 1 Mol. phtalsaurem Silber 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die Masse dann mit Benzol extrahirt. Beim Erkalten der Lösung schied sich daraus der Ester in langen Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus viel Benzol mit Thierkohle gereinigt wurden. Der Körper ist in

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 99.

²⁾ Es wurde ein von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. freundlich zur Verfügung gestelltes Product verwendet, welches aber zuvor durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

heissem Ligroin, Eisessig, Benzol, Amylalkohol ziemlich leicht, sehr schwer löslich aber in Alkohol. Schmp. 154—155°.

Analyse: Ber. für $C_8H_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$.

Procente: N 6.40.

Gef. » » 6.53.

Bei dem Versuche, den Ester mit alkoholischem Kali zu verseifen, schied sich ein rothbrauner amorpher Körper ab, vermuthlich derselbe, welchen H. Klinger¹⁾ durch Einwirkung von Natrium-methylat auf *p*-Nitrotoluol in methylalkoholischer Lösung erhalten hat. Er zeigte mit concentrirter Schwefelsäure die von Klinger angegebene blaue Färbung, wurde aber nicht weiter untersucht. Aus der mit Wasser verdünnten und von dem rothen Körper abfiltrirten Lösung konnte leicht Phtalsäure abgeschieden und als solche charakterisirt werden.

b) Aus Phtalylchlorid und *p*-Nitrobenzylalkohol.

Der erforderliche *p*-Nitrobenzylalkohol wurde aus einem technischen, zuvor durch Umkrystallisation gereinigten *p*-Nitrobenzaldehyd²⁾ durch Einwirkung von 15-procentiger Natronlauge bereitet. (Es entstand auch hierbei eine gewisse Menge des Klinger'schen rothen Körpers). Der mehrmals umkrystallisirte, *p*-Nitrobenzylalkohol zeigte den richtigen Schmelzpunkt 93°.

Zur Darstellung des Esters konnte diesmal die Anwendung von Natrium umgangen werden. Es genügt, *p*-Nitrobenzylalkohol und Phtalylchlorid in berechneter Menge auf dem Wasserbade mit einander zu erwärmen. Bald beginnt eine starke HCl-Entwicklung und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse. Man erwärmt noch bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, behandelt dann mit kalter Natronlauge, filtrirt den Rückstand und trocknet ihn. Der Ester kann aus Amylalkohol, oder besser aus viel Benzol umkrystallisirt werden. Die Eigenschaften entsprechen den oben angegebenen; Schmelzpunkt 154 bis 155°.

Analyse: Ber. für $C_8H_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$.

Procente: N 6.40.

Gef. » » 6.49.

Phtalsaurer Cetylester.

a) Aus phtalsaurem Silber und Cetyljodid.

Man bringt die berechneten Mengen der beiden Körper³⁾ zusammen, worauf die Reaction schon in der Kälte beginnt; sie wird

¹⁾ Diese Berichete 15, 866; 16, 941.

²⁾ Auch dieses Product verdanke ich der Güte der Firma Kalle & Co.

³⁾ Das Cetyljodid war von Kahlbaum bezogen.

durch 1—2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der gebildete Ester wird dann mit Alkohol extrahirt, aus welchem er durch Umkrystallisiren mit Thierkohle in feinen Nadelchen erhalten wird. Er löst sich leicht in Aceton, Essigäther und Methylalkohol und schmilzt bei 42—43°¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(COOC_{16}H_{33})_2$.

Procente: C 78.18, H 11.40.

Gef. » » 78.69, 78.35, » 11.69, 11.50.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali gab er Phtalsäure und Cetylalkohol, welch letzterer durch den Schmelzpunkt 49—50° identificirt werden konnte.

b) Aus Phtalylchlorid und Cetylalkohol.

Man bereitet zunächst Natriumcetylal durch Eintragen der berechneten Menge Natrium in im Oelbade bei 110° geschmolzenen Cetylalkohol²⁾ und bringt dann allmählich die nöthige Menge Phtalylchlorid hinzu. Die Umsetzung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Phtalylchlorid zu Ende geführt. Man versetzt dann mit verdünnter Natronlauge und nimmt mit Aether auf. Letzterer hinterlässt den phtalysauren Cetyl-ester, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle rein erhalten wird. Die Eigenschaften sind die oben angegebenen Schmelzpunkte 42—43°. Auch die Verseifung lieferte dieselben Ergebnisse.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(COOC_{16}H_{33})_2$.

Procente C 78.18, H 11.40.

Gef. » » 78.30, » 11.62.

Tetrachlorphtalsaurer Benzylester.

a) Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Benzyljodid.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser und der folgenden Verbindungen diente eine technische Tetrachlorphtalsäure der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, den Schmp. 249—250° besass.

1 Mol. tetrachlorphtalsaures Silber und 2 Mol. Benzyljodid wurden vermischt. Die Reaction vollzieht sich freiwillig und unter Wärmeentwicklung; sie wird durch 2—3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende gebracht. Der gebildete Ester wird der Reactionsmasse durch Extrahiren mit Weingeist oder Holzgeist entzogen und durch Umkrystallisiren aus letzterem in langen farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 92—93°. Die Ausbeute war quantitativ.

¹⁾ Zufällig genau übereinstimmend mit dem Benzylester.

²⁾ Gleichfalls von Kahlbaum.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_4(COO.CH_2C_6H_5)_2$.

Procente: Cl 29.34.

Gef. » » 29.43.

Bei der Verseifung wurde, neben Benzylalkohol, Tetrachlorphtalsäure erhalten. Ersterer wurde wieder durch Ueberführen in Benzaldehyd und Benzoëssäure charakterisirt; letztere gab beim Sublimiren das bei 243—245° schmelzende Anhydrid und durch Zusammenschmelzen mit Resorcin die Fluoresceïnreaction.

b) Aus Tetrachlorphtalylchlorid und Benzylalkohol.

Das Chlorid der Tetrachlorphtalsäure wurde nach den Angaben von Graebe ¹⁾ dargestellt. Da die Tetrachlorphtalsäure sehr geneigt ist, saure Ester zu bilden, so wurde, um dies zu vermeiden, besonders darauf geachtet, dass der Benzylalkohol vollständig als Natriumbenzylat in Reaction tritt. Von diesem wurde dann ein kleiner Ueberschuss angewendet. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs und isolirt das Product wieder durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge, Extrahiren mit Aether und Umkrystallisation aus Holzgeist. Der Ester wurde wieder in Nadeln vom Schmelzpunkt 92—93° erhalten. Bei der Verseifung resultirte auch in diesem Falle Tetrachlorphtalsäure und Benzylalkohol.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_4(COO.CH_2C_6H_5)_2$.

Procente: Cl 29.34.

Gef. » » 29.58.

Wie schon bemerkt, entsteht, wenn neben Natriumbenzylat noch freier Benzylalkohol einwirkt, ausser dem neutralen auch eine gewisse Menge sauren Esters. Derselbe geht nebst freier Tetrachlorphtalsäure in das alkalische Waschwasser über. Er kann von der Säure durch seine Löslichkeit in Benzol getrennt werden; aus der Benzollösung wird er durch Petroleumbenzin gefällt. Nach mehrfacher Wiederholung der Operation war er rein. Er schmilzt bei 130—131°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO} \end{matrix} . CH_2C_6H_5$.

Procente: Cl 36.05.

Gef. » » 36.55.

Tetrachlorphtalsaurer *p*-Nitrobenzylester.

a) Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid.

Beim Zusammenreiben eines dem theoretischen Verhältnisse entsprechenden Gemenges der beiden Körper zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Mischung fest und trocken ist, auf einander einwirken. Dies

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 328.

giebt sich deutlich durch Gelbfärbung in Folge der Bildung von Jodsilber zu erkennen. Um die Reaction zu Ende zu führen, erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei aber auch keine Verflüssigung eintritt. (*p*-Nitrobenzyljodid schmilzt bei 127°, der neu gebildete Ester bei 179—180°.) Trotzdem ist die Umsetzung eine vollständige. Der Ester wird von dem Jodsilber durch Extrahiren mit heissem Benzol getrennt, woraus er leicht rein erhalten werden kann. Er bildet dann lange Nadeln; Schmp. 179—180°. Bei der Verseifung wurde neben Tetrachlorphtalsäure wieder der rothe (Klinger'sche?) Körper erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_4(COO \cdot CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Procente: N 4.88, Cl 24.74.

Gef. » » 5.45, » 24.77.

b) Aus Tetrachlorphtalylchlorid und *p*-Nitrobenzylalkohol.

Zur Darstellung von Natrium-*p*-Nitrobenzylat konnte man nicht den trockenen Alkohol anwenden, da Natrium ihn unter Feuererscheinung sofort verkohlt. Man musste ihn deshalb in einem gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel auflösen, durfte jedoch die Lösung nicht zu verdünnt nehmen, da sonst die Reaction zu träge verläuft, oder ganz ausbleibt. Es wurde deshalb eine concentrirte Lösung in Benzol verwendet; letzteres war vorher mit Natrium getrocknet worden. In das so bereitete Alkoholat wurde die berechnete Menge Tetrachlorphtalylchlorid gebracht und 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; darauf mit Natronlauge behandelt, mit Aether aufgenommen und aus Benzol umkrystallisirt. Die Eigenschaften des Esters stimmten vollkommen mit dem aus Silbersalz und Jodid erhaltenen. Schmp. 179—180°. Die Ausbeute war gering.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$.

Procente: N 4.88, Cl 24.74.

Gef. » » 5.34, » 25.30.

Tetrachlorphtalsaurer Cetyl ester.

a) Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Cetyljodid.

Die berechneten Mengen der beiden Körper wurden 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Reactionsproduct mit Essigäther extrahirt und die Lösung mit Methylalkohol gefällt. Der Ester fällt dann in Blättchen aus. Durch Wiederholen der Operation wird er rein erhalten. Schmp. 49—50°.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Bei der Verseifung wurde Tetrachlorphtalsäure und Cetylalkohol erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_4(COOC_{16}H_{33})_2$.

Procente: Cl 18.88.

Gef. » » 19.45, 19.10.

b) Aus Tetrachlorphtalylchlorid und Cetylalkohol.

Natriumcetylat und Tetrachlorphtalylchlorid werden in berechneter Menge gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch des Chlorides fast verschwunden ist, darauf mit Natronlauge und Aether behandelt. Der rohe Cetylester wird wieder durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Holzgeist rein erhalten. Er war mit dem aus dem Silbersalz und Cetyljodid erhaltenen identisch. Schmp. 49—50°.

Die Ausbeute war auch in diesem Falle gering.

Analyse: Ber. für $C_{26}Cl_4(COOC_{16}H_{33})_2$.

Procente: Cl 18.88.

Gef. » » 18.92, 18.91.

Durch die mitgetheilten Versuche sind die folgenden Ester der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure dargestellt worden:

Neutraler phtalsaurer Benzylester	Schmp.	42— 43°
» » <i>p</i> -Nitrobenzylester	»	154—155°
» » Cetylester	»	42— 43°
» tetrachlorphtalsaurer Benzylester	»	92— 93°
» » <i>p</i> -Nitrobenzylester	»	179—180°
» » Cetylester	»	49— 50°
Saurer phtalsaurer Benzylester	»	102—104°
» tetrachlorphtalsaurer Benzylester	»	130—131°

Die mittels der Silbersalze einerseits, mittels der Chloride andererseits dargestellten neutralen Ester haben sich in allen Fällen als völlig identisch erwiesen; insbesondere zeigten die entsprechenden Präparate jedesmal genau den gleichen Schmelzpunkt.

Da in der Umsetzung der Silbersalze mit Alkylhalogeniden eine Umlagerung kaum anzunehmen ist, die Chloride der Phtalsäure und Chlorphtalsäure aber nach den meisten ihrer Reactionen unsymmetrisch gebaut erscheinen, so bleibt wohl nichts anderes übrig, als den Estern symmetrische Constitution zuzuschreiben, und zu folgern, dass die Umlagerung bei der Umsetzung der Chloride mit den Alkoholen stattfindet. Man kann auch die Chloride als tautomere Körper auffassen.

Bei dem Phtalylchlorid wäre es noch denkbar, dass der flüssige Körper eine Mischung des symmetrischen und des unsymmetrischen Chlorids darstellt¹⁾. In diesem Falle wäre aber bei der Umsetzung mit den Alkoholen das gleichzeitige Auftreten isomerer Ester zu erwarten, was in keinem Falle beobachtet wurde. Auch wäre

¹⁾ Ist es ja kürzlich I. Remsen gelungen, 2 isomere Chloride der *o*-Sulfobenzoëssäure zu erhalten (diese Berichte 29, Ref. 352 ff.; Amer. Chem. Journ. 18, 791).

diese Hypothese auf das Chlorid der Tetrachlorphtalsäure nicht anwendbar, da dieses fest und durch einen scharfen Schmelzpunkt charakterisirt ist.

Schliesslich sei noch einmal auf die merkwürdige Umsetzung zwischen tetrachlorphtalsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid hingewiesen, welche spontan zwischen diesen beiden festen Körpern vor sich geht und ohne irgend welche Verflüssigung zu Ende geführt werden kann.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

Berichtigungen.

- Jahrgang 29, Heft 19 (Register), S. 1262, Z. 20 v. o. ist nach der Seitenangabe 3 2640 ein Absatz zu machen und vor die folgenden Worte einzuschieben: »Meyer, V.«
- » 29, » 19 (Register), S. 1292 ist vor dem Buchstaben Z einzuschieben: Y. Young, George: Synthese des Diphenyloxytriazols R 85; Substituirte Phenylxytriazole 2 2311.
- » 30, » 4 S. 398, Z. 10 v. o. lies: »Das Safranöl« statt »Dasselbe«.