

319. C. Graebe: Ueber die technische Dichlorphtalsäure.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Die zur Darstellung einiger Eosine benutzte Dichlorphtalsäure wurde vor vierzehn Jahren in meinem Laboratorium von A. Le Royer ¹⁾ untersucht. Derselbe war zu dem Resultat gelangt, dass sie sich von dem Orthodichlorbenzol herleite. Da nun später Claus und Groneweg aus dem Dichlorxylyl die 4,5-Dichlorphtalsäure erhielten, welche von der in der technischen Säure enthaltenen Dichlorphtalsäure verschieden ist, so blieb nur die Annahme übrig, dass in Letzterer die Chloratome die Stellung 3—4 einnehmen. Hiermit würde auch die Beobachtung von Le Royer übereinstimmen, dass die von ihm untersuchte Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff nur einen sauren Ester liefert. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu controlliren, hatte ich, wie schon vor einem Jahre mitgetheilt wurde ²⁾, die technische Dichlorphtalsäure in Dichlorbenzoylbenzoëssäure und in Dichloranthrachinon übergeführt. Das so erhaltene Dichloranthrachinon gab nun beim Schmelzen mit Aetznatron in der That Alizarin, und ich hatte daher die technische Dichlorphtalsäure als die 3,4-Säure bezeichnet. In derselben Weise wurde sie auch kürzlich von E. C. Severin ³⁾ aufgefasst und zwar gleichfalls in Folge der Arbeit von Le Royer.

Immerhin blieben mir Zweifel, ob diese Ansicht richtig sei. Aus dem Vergleich des aus der Dichlorphtalsäure erhaltenen Dichloranthrachinons, welches bei 185° schmilzt, mit dem früher von Kircher aus Tetrachloranthrachinon dargestellten, welches beim Verschmelzen mit Aetznatron gleichfalls Alizarin liefert, ergab sich vollständige Verschiedenheit. Die Ueberführung in Alizarin konnte daher nicht mehr als Beweis gelten. Auch von dem von Liebermann und mir dargestellten Dichloranthrachinon scheint es verschieden zu sein, doch soll dies noch bestimmter ermittelt werden.

Bisher waren die Arbeiten mit der technischen Dichlorphtalsäure wesentlich dadurch erschwert worden, dass es nicht möglich war, sie frei von beigemengter Trichlorphtalsäure zu erhalten. Es erschien mir daher nothwendig, zuerst eine gute Reinigungsmethode aufzufinden. Eine grössere Zahl von Versuchen, durch Destillation, Krystallisation der Säure wie der Salze ein Product von vollkommen richtigem Chlorgehalt zu gewinnen, gaben kein befriedigendes Resultat. Endlich gelang es durch Ueberführen in den sauren Aethylester verhältnissmässig leicht, eine ganz reine Dichlorphtalsäure zu isoliren.

Alle im Handel vorkommenden Proben von Dichlorphtalsäure enthalten reichliche Menge von Trichlorphtalsäure, in einigen Sorten

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 350.²⁾ Diese Berichte 32, 1994.³⁾ Bull. soc. chim. 23, 375.

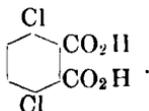
waren auch Nitroproducte vorhanden, doch meist nur in sehr geringer Menge. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde die käufliche Säure bis zur vollständigen Umwandlung in Anhydrid auf 180—200° erhitzt und dann analysirt. Vier verschiedene Proben gaben 33.5, 34, 34.9 und 36.9 pCt. Chlor. Dem Dichlorphtalsäureanhydrid entsprechen 32.6 pCt. Chlor und dem Anhydrid der Trichlorphtalsäure 42.3 pCt. Demnach enthält die chlorreichste Probe 44 pCt. Trichlorphtalsäure. Tetrachlorphtalsäure war nicht in nachweisbarer Menge vorhanden. Die Schmelzpunkte der käuflichen Säure schwankten zwischen 110° und 130° und diejenigen der Anhydride von 150—170°, und zwar sind sie um so niedriger, je mehr Trichlorphtalsäure sie enthalten. Aus all diesen Proben wurde dieselbe Säure und zwar die 3.6-Dichlorphtalsäure erhalten.

Zur Reindarstellung der 3.6-Dichlorphtalsäure wird die käufliche Säure so lange auf 180—200° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Die so gebildeten Anhydride werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols ungefähr eine Stunde am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann Wasser zugesetzt, so lange noch Trübung entsteht. Die anfangs flüssigen Ester werden je nach dem Grade der Reinheit mehr oder weniger rasch fest. Nach dem Auswaschen mit Wasser werden sie im lufttrocknen Zustand durch Krystallisation gereinigt, wozu sich am besten Tetrachlorkohlenstoff eignet, doch kann man auch ein Gemenge von Chloroform und Ligroin benutzen. Chloroform allein löst die Ester zu reichlich. Zum Auflösen des rohen Esters braucht man für einen Theil angewandten Anhydrids 8—12 Theile Tetrachlorkohlenstoff. Nach zweimaligem Krystallisiren erhält man einen Ester, der ein Anhydrid liefert, welches bei 185° schmilzt und dessen Chlorgehalt fast dem Anhydrid der Dichlorphtalsäure entspricht. Um dieses ganz rein zu erhalten, muss man je nach der Art des Rohmaterials noch ein- oder zwei-mal krystallisiren. Bei den letzten Krystallisationen kann man zweckmässig ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff benutzen, da dann weniger Lösungsmittel erforderlich ist. Da der Ester unter Zersetzung schmilzt und sein Schmelzpunkt von der Art des Erhitzens abhängt, so controllirt man die Reinheit desselben durch Ueberführen in das Anhydrid, was man mit einer kleinen Probe im Schmelzpunktröhrchen ausführen kann. Man erhitzt auf 200—220°, bis keine Zersetzung mehr zu beobachten ist, und bestimmt nach dem Erstarren den Schmelzpunkt.

Eine technische Dichlorphtalsäure, welche bei ungefähr 120° schmolz und ein Anhydrid vom Schmp. 165° und von 34 pCt. Chlor lieferte, gab folgende Resultate. 20 g Anhydrid lieferten reichlich 20 g sauren Ester; nach der ersten Krystallisation wurden 17.5 g (Anhydridschmelzpunkt 181—182°), nach der zweiten 13.5 g (185°), nach der dritten 12 g Ester erhalten. Letzterer lieferte ein Anhydrid,

welches bei 189—190° schmolz und 32.62 pCt. Chlor enthielt, war also ganz rein. Im Durchschnitt wurden 60 pCt. ganz reiner Ester aus der käuflichen Säure erhalten.

Die Constitution der in dieser Weise aus der technischen Säure isolirten Dichlorphtalsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. S. Gourevitz festgestellt. Wie in der folgenden Arbeit nachgewiesen wird, stehen die beiden Chloratome nicht in Ortho- sondern in Para-Stellung. Das Hauptproduct aller Proben der technischen Dichlorphtalsäure, welche ich mir verschaffen konnte, besteht also aus der 3.6-Dichlorphtalsäure.



Nach dem Schmelzpunkt des Anhydrids ist dieselbe identisch mit der von Faust aus dem Chlorid $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$, von Atterberg aus 1.4-Dichlornaphtalin und von Claus und Philipson aus 5.8-Dichlor-2-naphtylamin erhaltenen Säure.

Leider ist von der früher von Le Royer untersuchten Säure nichts mehr vorhanden, doch machen seine Schmelzpunktsangaben, für die Säure: 118° und für das Anhydrid: 149—151°, es wahrscheinlich, dass das Hauptproduct der von ihm damals untersuchten Säure eine andere Constitution hatte.

Aus der Mutterlauge des sauren Esters der 3.6-Dichlorphtalsäure wurde durch Verdampfen und Erhitzen auf 200° ein Product erhalten, welches 37—38 pCt. Chlor enthält, also etwa zur Hälfte aus Trichlorphtalsäureanhydrid besteht. Ob in demselben ausser der 3.6-Dichlorphtalsäure noch eine isomere Säure vorhanden ist, habe ich bisher noch nicht entscheiden können; es muss hierzu erst eine geeignete Trennungsmethode gefunden werden. Bisher konnte ich aus den in den Mutterlauen enthaltenen Säuren noch ungefähr 15 pCt. reinen 3.6-Dichlorphtalsäureester isoliren; also 5—6 pCt. von der ursprünglichen Menge der technischen Säure.

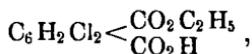
Die 3.6-Dichlorphtalsäure erhält man aus dem nach obigen Angaben gereinigten sauren Aethylester, indem man diesen auf 200° erwärmt und nachher das gebildete Anhydrid in heissem Wasser löst. Sie ist in Wasser ausserordentlich reichlich löslich und bildet leicht übersättigte Lösungen. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser und ist nur bei gut gewählter Concentration in gut ausgebildeten Krystallen, und zwar in Tafeln, zu erhalten. Die vollkommen lufttrockne Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_8H_4O_4Cl_2$. Ber. C 40.81, H 1.72.
Gef. » 40.65, » 1.80.

Ein bestimmter Schmelzpunkt der ganz reinen Säure ist nicht zu beobachten, da schon unter 100° die Anhydridbildung beginnt. Nur wenn man sehr rasch erhitzt oder das Schmelzpunktröhrchen in das erhitzte Bad hineinwirft, beobachtet man bei 160° ein theilweises Schmelzen. Sonst erhält man den Schmelzpunkt des Anhydrids. Bei längerem Erwärmen auf $90-95^{\circ}$ kann man die Dichlorphtalsäure vollständig in Anhydrid verwandeln; freilich sind dazu 12-15 Stunden erforderlich. Beim Erhitzen auf $130-140^{\circ}$ ist nach einer halben Stunde die Anhydridbildung vollendet.

Das vollkommen reine 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid schmilzt corrigirt bei 191° , Faust hatte den Schmelzpunkt zu 187° angegeben.

Der zur Reinigung benutzte saure Aethylester,



wird am besten durch Erwärmen des Anhydrids mit absolutem Alkohol dargestellt. Er bildet sich aber auch aus dem Anhydrid und Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner entsteht er auch aus der Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff. Da hier also eine Ausnahme von der V. Meyer'schen Regel vorliegt, so habe ich noch constatirt, dass diese Esterification auch bei Vermeiden von Erwärmung eintritt. An der Luft getrocknete 3.6-Dichlorphtalsäure wurde mit 10 Theilen Alkohol übergossen und dann unter Eiskühlung die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Säure fast quantitativ in den sauren Ester verwandelt. Aus dem Diäthylester, welcher aus dem Silbersalz erhalten wird und in der folgenden Arbeit beschrieben ist, entsteht er beim Verseifen mit einem Mol.-Gew. Kalihydrat. Ehe die Constitution der Dichlorphtalsäure durch Gourevitz und mich festgestellt war, hatte ich diesen Versuch ausgeführt, da sich bei Annahme der 3-4-Stellung der Chloratome ein isomerer saurer Ester, entsprechend dem bei der Hemipinsäure von Wegscheider erhaltenen Resultate, hätte bilden sollen. Dass dies nicht eintrat, hatte mich veranlasst, die früher angenommene Constitutionsformel in Zweifel zu ziehen und die Dichlorphtalsäure von Neuem auf die Stellung der Chloratome zu untersuchen.

Der saure Aethylester schmilzt bei $128-130^{\circ}$ unter beginnender Zersetzung. Wasser löst ihn kaum, Alkohol sehr reichlich, Chloroform reichlich und Tetrachlorkohlenstoff weniger gut. Bei 12° lösen 100 Theile Chloroform 13 Theile Ester, dagegen 100 Theile Chlorkohlenstoff nur 0.2. Vollkommen reiner Ester bedarf zum Lösen 25 Theile siedenden Tetrachlorkohlenstoff; so lange ihm noch Trichlorphtalsäureester beigemischt ist, löst er sich reichlicher.

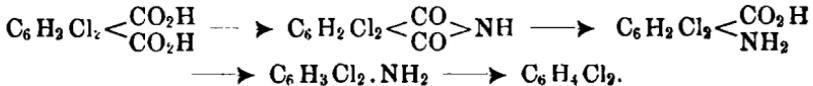
Einige Salze dieses sauren Esters sowie die neutralen Ester der Dichlorphtalsäure sind in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Der Dichlorphtalsäuremonoäthylester geht durch Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht in den neutralen Ester über. Erwärmt man ihn mit Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas zum Sieden, so wird ein geringer Theil desselben in den neutralen Ester verwandelt. Bei Anwendung der 15-fachen Menge Alkohol und bei 7-stündigem Erwärmen waren 16 pCt. Diäthylester entstanden.

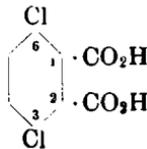
320. C. Graebe und S. Gourevitz:
Ueber die 3.6-Dichlorphtalsäure.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Unsere gemeinschaftliche Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Constitution des Hauptbestandtheils der technischen Dichlorphtalsäure endgültig festzustellen. Zu diesem Zweck haben wir ein Verfahren eingeschlagen, welches schon früher im hiesigen Laboratorium zu demselben Zweck benutzt wurde, aber zu keinem entscheidenden Resultat führte, da es damals noch nicht gelungen war, von einem einheitlichen Product auszugehen. Gestützt auf die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Reinigungsmethode, ist es uns nun gelungen, nachzuweisen, dass die Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid bei 191° schmilzt, die beiden Chloratome in Parastellung enthält. Entsprechend folgenden Formeln haben wir sie in Dichloranthranilsäure, Dichloranilin und schliesslich in *p*-Dichlorbenzol verwandelt.



Hieraus ergibt sich nun als einzig zulässige Formel für die Dichlorphtalsäure die folgende:



Nicht nur die Entstehung des bei 53° schmelzenden Dichlorbenzols, sondern auch die Eigenschaften des Dichloranilins, welches zweifellos als 2.5-Dichloranilin anzusehen ist, und diejenigen der aus