

296. L. H. Cone und C. S. Robinson:
Über Chlorierungen mit Hilfe von Phosphorpentachlorid.

(Eingegangen am 18. April 1907.)

In einer von Cone und Long ¹⁾ veröffentlichten Abhandlung wurde mitgeteilt, daß beim Erhitzen von *p*-Brom-benzophenon mit Phosphorpentachlorid auf 150° ein Teil des Broms durch Chlor ersetzt wird. Wir haben nun in der Zwischenzeit ermittelt, daß auch beim Erhitzen von *p,p'*-Dibrom-benzophenon und *p*-Brom-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid auf 120—150° ein partieller Austausch von Brom gegen Chlor stattfindet. Ferner versuchten wir, wie sich das Di-*p*-bromphenyl-methan gegen das gleiche Reagens bei 150° verhalten würde. Bei der Ausführung dieser Reaktion war das Auftreten von Bromdämpfen nicht zu bemerken, dagegen entstanden erhebliche Mengen von Phosphortrichlorid, und schließlich zeigte es sich, daß das Di-*p*-bromphenyl-methan im Sinne der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{CHCl}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{PCl}_3 + \text{HCl}$$

substituiert worden war. Das Phosphorpentachlorid hatte also in diesem Falle direkt chlorierend gewirkt, und es stellte sich dann bald heraus, daß auf dem gleichen Wege auch das Diphenyl-methan selbst, ferner das Triphenyl-methan und noch eine ganze Reihe anderer phenylierter Kohlenwasserstoffe chloriert werden konnten; aus dem Diphenyl-methan hatte sich hierbei Diphenyl-methylchlorid und aus dem Triphenyl-methan Triphenyl-methylchlorid gebildet.

I. Ersatz von Brom durch Chlor.

In der oben zitierten Abhandlung von Cone und Long ist nachgewiesen worden, daß es bei genügend langem Erhitzen des *p*-Brom-benzophenons mit Phosphorpentachlorid in starkem Überschuß schließlich gelingt, zwei Drittel des vorhandenen Broms durch Chlor zu verdrängen. Man wird deshalb bei der gewohnten Darstellung bromierter Ketondichloride und Säurechloride durch Erhitzen der bromhaltigen Ausgangsmaterialien mit Phosphorpentachlorid auf 100—150° immer mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß hierbei ein mehr oder weniger bedeutender Teil des Broms gegen Chlor ausgetauscht wird. Dies ergibt sich auch aus den nachstehend mitgeteilten Versuchsergebnissen.

p,p'-Dibrom-benzophenon (1 Mol.) wurde mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) 5 Stunden auf 150° erhitzt, das sich hierbei ergebende Produkt mit

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 518 [1906].

Wasser zerlegt und das so gewonnene Gemisch von Brom- und Chlorketon bezüglich seines Halogengehaltes analysiert.

0.1578 g Sbst.: 0.1875 g AgHlg; Gewichtsverlust beim Schmelzen im Chlorstrom 0.0277 g.

$C_{13}H_9OBr_2$. Ber. Br 49.02. Gef. Br 31.51.

$C_{13}H_9OCl_2$. Ber. Cl 28.26. Gef. Cl 11.06.

p-Brom-benzoesäure (1 Mol.) wurde ebenfalls 5 Stunden mit Phosphor-pentachlorid (2 Mol.) auf 150° erhitzt, das sich bildende Säurechloridgemisch dann mit Wasser in die betreffenden Säuren selbst umgewandelt und schließlich der Betrag an Chlor und Brom in dem Gemenge der letzteren fest gestellt.

0.2573 g Sbst.: 0.2447 g AgHlg; Gewichtsverlust beim Schmelzen im Chlorstrom 0.0519 g.

$C_7H_5O_2Br$. Ber. Br 39.78. Gef. Br 36.24.

$C_7H_5O_2Cl$. Ber. Cl 22.66. Gef. Cl 2.46.

Im Anschluß hieran versuchten wir dann, ob sich der Ersatz des Broms durch Chlor vermeiden ließe, wenn das Phosphor-pentachlorid bei tieferer Temperatur als bei den ersten Versuchen zur Einwirkung gelangte. Benzollösungen von Phosphor-pentachlorid sind bereits mehrfach¹⁾ für die Darstellung von Säurechloriden bei niedriger Temperatur verwendet worden; zuletzt haben das gleiche Verfahren auch Straus und Ecker²⁾ bei der Bereitung des Dicinnamylketon-dichlorids benutzt. Wir untersuchten zunächst die Reaktion einer Benzol-lösung von Phosphor-pentachlorid auf Benzophenon. Hierbei erhitzen wir 34.5 g des Ketons mit Phosphor-pentachlorid und Benzol 3 Stunden, entfernten dann das Benzol sowie das Phosphor-oxychlorid und den geringen Überschuß an Phosphor-pentachlorid durch Destillation und gewannen durch Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum schließlich 42 g reines Benzophenon-dichlorid, was einer Ausbeute von 92% entspricht.

Als dann das *p*-Brom-benzophenon in ganz der gleichen Weise behandelt, das entstandene Dichlorid hydrolysiert und das sich bildende Keton analysiert wurde, ergaben sich bei der Halogenbestimmung die folgenden Werte:

0.4305 g Sbst.: 0.2941 g AgHlg; Gewichtsverlust beim Schmelzen im Chlorstrom 0.0686 g.

$C_{13}H_9OBr$. Ber. Br 30.65. Gef. Br 28.62, Cl 0.26.

Unter diesen Bedingungen ist demnach kein nennenswerter Betrag an Brom durch Chlor verdrängt worden.

¹⁾ Vergl. Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden, 3. Aufl., S. 366.

²⁾ Diese Berichte 39, 2978 [1906].

II. Ersatz von Wasserstoff durch Chlor.

Colson und Gautier¹⁾ haben bereits nachgewiesen, daß Phosphorpentachlorid bei gewissen Kohlenwasserstoffen als chlorierendes Agens Verwendung finden kann; so gelang es ihnen, Chlor in die Seitenkette des Toluols, Xylols und Durols einzuführen, indem sie die genannten Kohlenwasserstoffe mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° erhitzen; ferner erhielten sie unter denselben Bedingungen aus Äthylendichlorid das Tetrachlor-äthan. Henry²⁾, sowie später Autenrieth und Mühlhinghaus³⁾ haben ferner den Beweis erbracht, daß auch Wasserstoffatome des Benzolringes durch Brom und Chlor substituiert werden, wenn man Phenoläther mit Phosphorpentabromid bzw. -pentachlorid erhitzt. Wir sind nunmehr in der Lage mitzuteilen, daß gewisse höher phenylierte Kohlenwasserstoffe unter Anwendung von Phosphorpentachlorid direkt chloriert werden können.

Wird Diphenyl-methan mit Phosphorpentachlorid auf 170° erhitzt, so bildet sich Phosphortrichlorid, und ein recht erheblicher Bruchteil des Kohlenwasserstoffs wird in Diphenyl-methylchlorid, $(C_6H_5)_2CH.Cl$, umgewandelt. Als in dieser Weise 17 g Diphenylmethan mit 22 g Phosphorpentachlorid erwärmt wurden, begann bei 150° Chlorwasserstoff zu entweichen, und bei 170° wurde die Gasentwicklung eine gleichmäßig rasche, während Phosphortrichlorid in die Vorlage überdestillierte. Nachdem dann das Gemisch 5 Stunden erhitzt worden war, hörte die Salzsäureentwicklung auf: nunmehr wurden das entstandene Phosphortrichlorid und der noch vorhandene Überschuß von Pentachlorid entfernt, indem man einen Strom trockner Luft durch das heiße Reaktionsgemisch hindurchsaugte, und die hier nach hinterbleibenden öligen Produkte im Vakuum fraktioniert. Unter 17 mm Druck ging hierbei alles zwischen 153° und 167° über. Das Destillat enthielt, neben Diphenyl-methylchlorid, kleine Reste unangegriffenen Diphenyl-methans, sowie auch etwas Benzophenondichlorid. Es ist sehr schwer, diese drei Stoffe durch fraktionierte Destillation vollständig von einander zu trennen; das nach der ersten Destillation gewonnene Produkt ist jedoch bereits rein genug, um für die meisten synthetischen Zwecke als Diphenylmethylchlorid Anwendung finden zu können. Dies ergibt sich auch aus den folgenden Versuchen:

12 g Diphenyl-methylchlorid, die auf dem angegebenen Wege hergestellt worden waren, wurden mittels Kaliumacetat und Essigsäure in Diphenyl-methylacetat umgewandelt. Letzteres wurde dann mittels alkalischem Kali zu Benzhydrol verseift. Hierbei ergaben sich 10 g Benz-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 11, 21 [1887].

²⁾ Diese Berichte 2, 711 [1869].

³⁾ Diese Berichte 39, 4098 [1906].

hydrol, entsprechend einer Ausbeute von 92 %. Behufs weiterer Identifizierung wurde das Diphenyl-methylchlorid in Benzollösung mit metallischem Natrium behandelt, wobei sich Tetraphenyl-äthan bildete.

Erhitzt man das Diphenyl-methan in einer Benzollösung mit Phosphorpentachlorid, so beginnt bereits in den ersten Minuten ein lebhafter Ersatz von Wasserstoff durch Chlor; hiernach kann man das Gemisch aber tagelang kochen, ohne daß die Substitution anders als in einem sehr langsamen Tempo weiter fortschreitet.

Als 10 g Diphenyl-methan in Benzol mit 15 g Phosphorpentachlorid 15 Minuten gekocht wurden, hatten sich nach dieser Zeit bereits 2 g Diphenyl-methylchlorid gebildet. Der Versuch wurde dann wiederholt, das Erhitzen jetzt aber 40 Stunden hindurch fortgesetzt; auch nach dieser langen Zeit waren nur 3.5 g Diphenylmethylchlorid entstanden.

Nunmehr wurden 5 g *p,p'*-Dibrom-diphenylmethan mit 9.6 g Phosphorpentachlorid 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Benzol gelöst und die darin noch vorhandenen Phosphorchloride durch Schütteln mit Wasser zersetzt. Nach dem Trocknen der Lösung und Verdampfen des Benzols hinterblieb ein krystallinisches Produkt, das nach dem Umlösen aus Petroläther bei 92° schmolz. Wie die Analyse zeigt, liegt *p,p'*-Dibrom-diphenylmethylchlorid, $(C_6H_4Br)_2CH.Cl$, vor.

0.2269 g Sbst.: 0.0933 g AgCl.

$C_{12}H_8ClBr_2$. Ber. Cl 9.83. Gef. Cl 9.58.

Triphenyl-methan und Phosphorpentachlorid. Will man das Triphenylmethan in Triphenyl-methylchlorid überführen, so ist es nicht erforderlich, den Kohlenwasserstoff zunächst zum Triphenyl-carbinol zu oxydieren, die gewünschte Umwandlung vollzieht sich vielmehr direkt, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Phosphorpentachlorid auf 160° erhitzt.

12 g Triphenylmethan wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid 2 Stunden auf 160° erhitzt, hiernach das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, mit Benzol extrahiert und die Lösung getrocknet. Beim Abdestillieren des Benzols hinterblieben 12.5 g einer gelben krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisieren dieses Produkts wurden 9 g Triphenylmethylchlorid erhalten, das immer noch etwas gelbstichig war und unscharf bei 110° schmolz. Die dem Chlorid noch anhaftenden kleinen Mengen von Verunreinigungen ließen sich am besten in der Weise entfernen, daß man dasselbe durch Hydrolyse in das Carbinol überführte und aus letzterem dann durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Benzollösung das Chlorid regenerierte.

Eine teilweise Umwandlung von Triphenyl-methan in Triphenyl-methylchlorid läßt sich auch dadurch erreichen, daß man den Kohlenwasserstoff in Phosphortrichlorid löst und unter Zusatz von Phosphorpentachlorid erhitzt. Nachdem ein derartiges Gemisch 5 Stunden erwärmt worden war, erwies sich die Hälfte des Kohlenwasserstoffs als chloriert; dagegen konnte kein Triphe-

nyl-methylchlorid nachgewiesen werden, als bei einem Versuch das Triphenylmethan in Benzollösung 24 Stunden mit Phosphorpentachlorid gekocht worden war.

1.1.1-Triphenyl-äthan und Phosphorpentachlorid. — 6.6 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 9 g Phosphorpentachlorid auf 170° erhitzt. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes zeigte es sich, daß die Hauptmenge des Ausgangsmaterials unverändert geblieben war; es wurden deshalb 5 g desselben Kohlenwasserstoffs mit 7 g Phosphorpentachlorid 2 Stunden auf 190—200° erhitzt. Nach dem Aufnehmen des Produktes in Benzol, Waschen mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 3 g eines farblosen krystallinischen Körpers, der bei 118° schmolz. Die ohne weitere Reinigung zur Analyse gebrachte Substanz erwies sich als Monochlor-1.1.1-triphenyläthan.

0.3477 g Sbst.: 0.1543 g AgCl.

$C_{20}H_{17}Cl$. Ber. Cl 12.11. Gef. Cl 12.26.

Nach Analogie mit den bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenyl- und Triphenylmethan erhaltenen Derivaten dürfte die Verbindung die Konstitutionsformel $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot Cl$ haben; die allerdings noch durch den experimentellen Beweis sicherzustellen bleibt.

Auf die bemerkenswerte Beständigkeit des 1.1.1-Triphenyl-äthans hat bereits Kunze-Fechner¹⁾, der erste Darsteller dieses Kohlenwasserstoffs, hingewiesen. Es gelang ihm nicht, das Triphenyl-äthan zu Triphenyl-carbinol zu oxydieren oder es zu bromieren, selbst wenn er intensive Belichtung oder höhere Temperaturen zu Hilfe nahm. Diese Beständigkeit des Triphenyl-äthans wird nunmehr auch durch die hohen Wärmegrade dargetan, die bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids angewendet werden dürfen, ohne daß — abgesehen von der eintretenden Chlorierung — eine tiefergreifende Veränderung des Moleküls vor sich geht.

1.1.1-Triphenyl-propan und Phosphorpentachlorid. — Die Chlorierung dieses Kohlenwasserstoffs vollzog sich innerhalb weniger Minuten bei Temperaturen zwischen 190° und 200°. Das Produkt war jedoch ölig und ließ sich nicht zur Krystallisation bringen; es wurde deshalb durch Destillation im Vakuum gereinigt. Das hierbei unter 47 mm Druck bei 240° übergehende Öl gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3441 g Sbst.: 0.1594 g AgCl.

$C_{21}H_{19}Cl$. Ber. Cl 11.56. Gef. Cl 11.46.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 472 [1903].

Die Struktur dieser Chlorverbindung ist wahrscheinlich die folgende: $(C_6H_5)_3C \cdot CHCl \cdot CH_3$.

Unsymmetrisches Tetraphenyl-äthan und Phosphor-pentachlorid. — 6 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 8 g PCl_5 auf $170-180^\circ$ erhitzt, wobei sich eine reichliche Menge von Phosphor-trichlorid bildete. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich 4 g farb-loser Krystalle aus, die bei 221° schmolzen und sich als Tetra-phenyl-äthylen erwiesen.

0.1417 g Sbst.: 0.4868 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

$C_{26}H_{20}$. Ber. C 93.93, H 6.07.

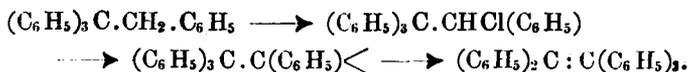
Gef. » 93.68, » 5.95.

Bei wesentlich unter 170° liegenden Temperaturen wird das Tetraphenyl-äthan vom Phosphorpentachlorid nicht angegriffen; dies ließ sich durch Kochen von Benzol- und Toluollösungen des Kohlenwasserstoffs mit dem Chlorid zeigen, wobei das Ergebnis ein völlig negatives war. Das Gleiche gilt auch für einen Versuch, bei welchem der Kohlenwasserstoff mit Phosphorpentachlorid auf nur 160° erhitzt wurde. In allen diesen Fällen wurde das Ausgangsmaterial unverändert wieder zurückerhalten.

Diese Versuche zeigen, daß die unsymmetrische Gruppierung der Phenylgruppen bei weitem stabiler ist, als man aus den zahlreichen erfolglos verlaufenen Versuchen zur Synthese von Verbindungen dieses Typus erwarten sollte.

Das symmetrische Tetraphenyl-äthan wurde ebenfalls auf sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid untersucht. Als die beiden Stoffe in Benzollösung mit einander erwärmt wurden, trat keine Einwirkung ein; auch als der Kohlenwasserstoff mit einem starken Überschuß des Chlorids 3 Stunden bis auf 190° erhitzt wurde, blieb er größtenteils unverändert.

Dieses Ergebnis führt zu der Schlußfolgerung, daß bei der oben erwähnten Entstehung von Tetraphenyl-äthylen aus unsymmetrischem Tetraphenyl-äthan sich in der ersten Reaktionsphase ein Chlorderivat bildet, welches dann ein Molekül Salzsäure abspaltet und so Tetraphenyl-äthyliden liefert, das sich alsbald unter Platzwechsel einer Phenylgruppe in das symmetrische Tetraphenyl-äthylen umlagert:



Der Platzwechsel der Phenylgruppe erscheint hiernach als die letzte und nicht etwa als die erste Etappe der Reaktion; doch sollen hierüber noch weitere Untersuchungen angestellt werden, über die dann später zu berichten sein wird.

Pentaphenyl-äthan und Phosphorpentachlorid. — 3.5 g Kohlenwasserstoff wurden mit 4 g Chlorid 2 Stunden auf 170° erhitzt; beim Aufarbeiten des erhaltenen Produktes ließen sich 1.5 g Triphenylmethylchlorid isolieren, während irgend ein anderes krystallisierbares Derivat nicht zu fassen war. Auch als das Pentaphenyl-äthan in Benzollösung 2 Stunden mit Phosphorpentachlorid gekocht wurde, entstand Triphenylmethylchlorid. Diese leichte und überdies vollständige Zersetzung des Pentaphenyläthans unter Bildung von Triphenylmethylchlorid steht in scharfem Gegensatz zu der Beständigkeit der vizinalen Triphenyl- und Tetraphenyläthanabkömmlinge. Diese Tatsache, die sich den kürzlich von Tschitschibabin¹⁾ mitgeteilten Beobachtungen anschließt, spricht ebenfalls zugunsten der Annahme, daß sich das Hexaphenyl-äthan als ein instabiler Kohlenwasserstoff erweisen dürfte.

Auch an dieser Stelle möchten wir Hrn. Prof. Gomberg für seine wertvolle Unterstützung und die zahlreichen Anregungen danken, durch welche er die Ausführung dieser Arbeit so wesentlich gefördert hat.

Ann Arbor, Mich., U. S. A., April 1907.

**297. Arthur Rosenheim und Richard Levy:
Über wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. April 1907.)

Gelegentlich einer Untersuchung über verschiedene Oxydations- und Polymerisationsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure zeigte es sich, daß nicht nur die älteren Angaben über die Eigenschaften dieser Säure im wasserfreien Zustande sich außerordentlich widersprechen, sondern auch, daß die als reine Rhodanwasserstoffsäure bisher beschriebenen Stoffe noch niemals analytisch als solche identifiziert sind. Wöhler²⁾ brachte kleine, aus Quecksilberrhodanid geformte Kugeln über Quecksilber in Schwefelwasserstoff- oder Salzsäuregas und beobachtete die Entstehung einer »wasserhellen Flüssigkeit, die sehr bald gelb wird und dann zu einer pomeranzgelben Materie erstarrt.« Hermes³⁾ stellte später bei Wiederholung dieser Versuche fest, daß das Quecksilberrhodanid bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff sich merklich erwärmt, und er erhielt einige Tropfen einer »ätherartigen,

¹⁾ Diese Berichte **40**, 367 [1907]. ²⁾ Gilb. Ann. **69**, 272.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] **97**, 470.