

326. P. Hoering und F. Baum: Notiz über die chlorierende Wirkung des Phosphorpentachlorids und die Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbonylverbindungen.

[Aus Dr. P. Hoerings Privatlaboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 29. Mai 1908.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf kernbromierte Isosafrole wurden durch Addition von Chlor an die Propylseitenkette die entsprechenden Dichloride erhalten. Diese Reaktion erschien uns bemerkenswert, da bisher nur Substitution von Wasserstoff bei der chlorierenden Wirkung des Phosphorpentachlorids beschrieben wurde¹⁾. Die Bildung eines Anetholchlorids bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anethol²⁾ und die Bildung eines chlorarmen Reaktionsprodukts aus Isosafrol nach Schimmel & Co.³⁾, das bei der Einwirkung von alkoholischem Kali hauptsächlich das α -Keton (CH_2O_2): $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ liefert, sind wohl zu solchen Additionsreaktionen in Beziehung zu setzen.

Unter etwas anders gewählten Versuchsbedingungen, — wir wollten ursprünglich prüfen, ob das Phosphorpentachlorid in gleicher Weise wie beim Piperonal die Methylenäthergruppe zu chlorieren vermag und ließen deshalb bei unsern Versuchen wenigstens 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. des Isosafrols einwirken —, erhielten wir beim Isosafrol ohne Einwirkung von Alkali auf das erste Reaktionsprodukt eine halogenfreie, krystallisierte Verbindung, in der wir das Diisosaafrol von Angeli und Mole vermuten.

Eine Mischung von 28 g Isosafrol (1 Mol.), 75 g Phosphortrichlorid und 110 g Phosphorpentachlorid (3 Mol.) zeigte erst beim Anwärmen eine merkliche Reaktion unter Salzsäureentwicklung. Nach zweistündigem, gelindem Erhitzen unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß betrug der Gewichtsverlust 12.6 g (als Salzsäure berechnet 2 Moleküle). Der über Nacht durch Auskrystallisieren wieder vermehrte Rückstand bildete abgesaugt, mit Phosphortrichlorid gewaschen, auf Ton abgepreßt und einige Zeit lang im Vakuumexsiccator über Kali aufbewahrt, ein gelbes Pulver von erstickendem Geruch, ca. 40 g. Das durch Absaugen im Vakuum von Phosphortrichlorid befreite Filtrat hinterließ 30 g eines schweren Öles, das zunächst nicht weiter untersucht worden ist.

11 g der gelben Substanz wurden mit destilliertem Wasser übergossen. Unter Aufzischen entstand eine zähfeste, bröcklige Masse, die nach raschem

¹⁾ Vergl. eine der letzten diesbezüglichen Arbeiten von Cone und Robinson, diese Berichte **40**, 2160 [1907].

²⁾ A. Ladenburg, diese Berichte **2**, 371 [1869].

³⁾ Bericht April **1905**, 49.

Abpressen auf Ton ca. 6½ g wog. Im Waschwasser war reichlich Phosphor- und Salzsäure vorhanden. Das Rohprodukt wurde durch Lösen in Eisessig und Wiederfällen mit Wasser gereinigt, dann aus Benzol umkrystallisiert. Es bildete farblose Nadeln vom Schmp. 140—141°, die halogenfrei, aber noch schwach phosphorhaltig waren; beim Verbrennen auf dem Platinspatel hinterließen sie eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

Obwohl die bei der Analyse gefundenen Werte (48.7—49.6 % C, 3.5—4.5 % H) weit hinter den geforderten zurückbleiben, halten wir es nach Schmelzpunkt und Bildungsweise doch für am wahrscheinlichsten, daß die Substanz mit dem von Angeli und Mole¹⁾ durch Erhitzen von Isosafrol mit alkoholischer Salzsäure auf 160° erhaltenem Diisosafrol identisch ist. Mit beiden Reaktionen verwandt sein dürfte die Bildung polymerer Produkte aus Isoeugenol²⁾, sowie aus Isoapiol und Asaron³⁾ bei der Einwirkung von Acetylchlorid, bezw. Salzsäure.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di- und Tribrom-isosafrol.

15 g Dibrom-isosafrol⁴⁾ (1 Mol.) wurden mit 21 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) mittels kleiner Flamme erst auf 90°, dann etwa ¼ Stunde auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol aufgenommen, das überschüssige Chlorid mit Eis zersetzt, das Benzol mit Soda gewaschen und dann mit Alkali ausgeschüttelt. Beim Einengen der Benzollösung wurden geringe Mengen Substanz gewonnen, die bei 97—99° schmolz. Aus der alkalischen Lösung fällt Kohlensäure ein nicht näher untersuchtes dunkles Öl.

11 g Dibromisafrol und 15 g Phosphorpentachlorid wurden in Toluollösung ½ Stunde erhitzt, diese dann mit Soda gewaschen und mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterblieb ein rasch erstarrendes Öl (11 g Rohprodukt), das durch wiederholtes, mit Verlusten verknüpftes Umkrystallisieren die gleichen Krystalle wie oben gab. Bei der Analyse lieferten sie genau auf das Dichlorid C₁₀H₈O₂Cl₂Br₂ stimmende Zahlen.

0.2282 g Sbst.: 0.2556 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.2449 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1724 g Sbst.: 0.2918 g Halogensilber. — 0.1962 g Sbst.: 0.3303 g Halogensilber, 0.2864 g AgCl.

C₁₀H₈O₂Cl₂Br₂. Ber. C 20.69, H 2.05, Cl 18.15.

Gef. » 30.55, 30.56, » 2.23, 2.15, » 18.25.

Ber. Br 40.92, Cl₂Br₂ 59.07.

Gef. » 40.23, » 58.97, 58.66.

16.5 g Tribrom-isosafrol⁵⁾ (1 Mol.) wurden mit 17.5 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) im Ölbad 1½ Stunden auf 120—130° erhitzt. Im Kohlen-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **24** II, 127 [1894].

²⁾ F. Tiemann, diese Berichte **24**, 2873 [1891].

³⁾ T. Szeki, diese Berichte **39**, 2422 [1906].

⁴⁾ P. Hoering, diese Berichte **40**, 1103 [1907].

⁵⁾ P. Hoering, diese Berichte **40**, 1102 [1907].

säurestrom destillierten dabei 6 g Trichlorid (1 Mol.) über. Das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen und mit Soda gewaschen, lieferte beim Einengen der Benzollösung 5–6 g Krystalle, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem fraktioniertem Umkrystallisieren innerhalb 134–145° lag. Bei der Behandlung mit Natriumäthylatlösung ging die Substanz nicht vollständig in Lösung; der geringe, in Alkohol schwer lösliche Rest zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 171–173°. Die alkalisch-alkoholische Lösung gab nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid Grünfärbung.

In besserer Ausbeute wurde der hochschmelzende Körper erhalten, wenn das Erhitzen in einem Lösungsmittel wie Benzol, Toluol oder Xylol¹⁾ vorgenommen wurde. Das in zweckmäßiger Weise von den Phosphorchloriden befreite Reaktionsprodukt wurde durch Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Beim wiederholten Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt von 170–171° bis 173.5–174.5°, in einem einzelnen Falle bis 176–177°. Die Ursache der auch bei diesem Produkt beobachteten unscharfen Schmelzpunkte liegt nicht an der Verunreinigung mit einer fremden Beimengung, sondern an der Bildung von Stereoisomeren. Die Analyse stimmte genau auf das Dichlorid $C_{10}H_7OCl_2Br_3$.

0.1874 g Sbst.: 0.1745 g CO_2 , 0.0292 g H_2O . — 0.1868 g Sbst.: 0.1744 g CO_2 , 0.0286 g H_2O . — 0.1529 g Sbst.: 0.2759 g Halogensilber.

$C_{10}H_7O_2Cl_2Br_2$ Ber. C 25.53, H 1.49, Br_3Cl_2 66.17.
Gef. » 25.39, 25.46, » 1.51, 1.54, » 65.93.

Die so erhaltenen Dichloride sind gegen Kochen mit Wasser recht beständig und verlieren, mit Natriumäthylat mäßig erwärmt, nur 1 Atom Chlor. Aus dem Dichlorid des Tribromisosafröls wurde so eine in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, aus niedrig siedendem Ligroin in derben, glasigen Krystallen vom Schmp. 90–90½° herauskommende Substanz erhalten, die nach der Analyse 1 Mol. Chlorwasserstoff verloren hatte. Dagegen bildete sich nach zweistündigem Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig unter Natriumchlorid-Abspaltung ein Acetylderivat, das mit alkoholischem Kali sehr leicht weiter Chlorkalium abspaltete. Bereits in der Wärme begann aus der alkoholischen Lösung das Tribrom-isosafrol oxyd²⁾ vom Schmp. 133–135° auszukrystallisieren, das mit der aus dem Tribromisosafröldibromid auf ganz analogem Wege erhaltenen Verbindung $CH_2O_2:C_6Br_3.CH-CH.CH_3$ iden-

tisch war. Durch Überführung in das α -Oxy- β -acetylderivat vom Schmp. 185° bei der Anlagerung von Eisessig wurde die Identität noch weiter bewiesen.

Durch dieses den Isosafröldibromiden vollständig analoge Verhalten ist die Konstitution der erhaltenen Dichloride festgestellt. Sie wurde noch weiter dadurch bestätigt, daß bei der Einwirkung von Phosphospentabromid auf die

¹⁾ Diese werden dabei schon deutlich angegriffen, viel heftiger durch Phosphorpentabromid; es empfiehlt sich deshalb die Verwendung von Phosphortrichlorid als Lösungsmittel.

²⁾ P. Hoering, diese Berichte 40, 1106 [1907].

bromierten Isosafrole die bekannten Dibromide dieser Verbindungen erhalten wurden, ferner aber auch dadurch, daß direkte Addition von Chlor oder Brom zu den entsprechenden Dihalogeniden führte. Bei diesen Additionen konnten wir die Bildung von stereoisomeren Additionsprodukten beobachten, und es ist uns teilweise gelungen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die vorwiegende Bildung des einen oder des anderen zu begünstigen. Eine Trennung solcher Gemische ist sehr schwierig, und dies ist auch, wie schon erwähnt, die Ursache der beobachteten unscharfen Schmelzpunkte der beschriebenen Dichloride. Wir kommen auf diese Additionsprodukte noch in einer folgenden Mitteilung zurück.

Unsere Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die bromierten Isosafrole haben uns gezeigt, daß neben der Addition des Halogens an die Seitenkette sehr leicht auch eine weitere Einwirkung auf die Methylengruppe Platz greift. Da aber durch die zuerst gebildeten, reaktionsfähigen Dichloride der weitere Reaktionsverlauf sehr kompliziert und die Isolierung der Reaktionsprodukte erschwert werden mußte, hatten wir die Versuche nach dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt.

Eine sehr willkommene Bereicherung unserer Kenntnis in dieser Richtung haben zwei jüngst veröffentlichte Arbeiten von Barger¹⁾ und von Delange²⁾ gebracht, die zeigen, daß die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Methylenwasserstoffe von Derivaten des Brenzcatechinmethylenäthers eine sehr allgemeine Reaktion ist. Mit diesen Publikationen sind uns die genannten Autoren auch hinsichtlich einiger Versuche zuvorgekommen, die wir im Anschluß an die eben mitgeteilten angestellt hatten, zum Zwecke, die bei der klassischen Aufspaltung von Piperonal mit Phosphorpentachlorid zum Protocatechualdehyd nach Fittig und Remsen bisher noch nicht rein isolierten ersten Zwischenprodukte, das Piperonylchlorid und das Dichlorpiperonylchlorid, in dieser Form zu gewinnen.

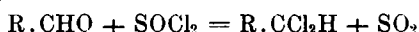
Gleich Barger, der bei seinen Versuchen an Stelle von Phosphorpentachlorid auch Thionylchlorid zur Anwendung brachte, gingen wir von der Idee aus, zu prüfen, ob das Thionylchlorid, das sich nach Hans Meyer bei der Einwirkung auf hydroxylierte Verbindungen als ein so vorzügliches Ersatzmittel für jenes erwiesen hat, nicht auch bei der Gewinnung des Piperonylchlorids nützlich wäre, und erhielten diese Verbindung so zuerst krystallisiert (Schmp. 59°). Daraus stellten wir dann mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid bei 110—120° das Dichlor-piperonylchlorid her, dessen Reindarstellung unter

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **93**, 563—573 [1908].

²⁾ Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 509 [1908].

Zuhilfenahme der Vakuumdestillation bei der Isolierung ($K_{p_{13}} = 163^{\circ}$) leicht gelang. Wir haben uns davon überzeugt, daß auch direkt aus dem Piperonal unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregel die beiden Verbindungen mittels Phosphorpentachlorid in sehr guter Ausbeute erhalten werden können.

Wir hatten unsere Versuche dann noch in in der Richtung fortgesetzt, zu prüfen, ob die Reaktion



verallgemeinerungsfähig und vorteilhaft sei. Die Erwartung, in solchen Fällen, wo die entsprechenden Dichloride infolge geringer Beständigkeit schwer zugänglich sind, dieselben so leichter zu gewinnen, hat sich bisher nicht erfüllt.

Benzaldehyd lieferte in fast quantitativer Ausbeute Benzylchlorid, aus Salicylaldehyd entstand, wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Disalicylid.

Das Anisalchlorid erwies sich als sehr unbeständig; es konnte eine ihm entsprechende Verbindung vom $K_{p_{14}} 125-130^{\circ}$ erhalten werden, aber nicht analysenrein. Sehr häufig wurde bei der Reinigung durch Vakuumdestillation der größere Teil oder fast alles in weitgehender Weise unter Abspaltungsercheinungen in hochkomplexe Verbindungen verwandelt.

Auch die Einwirkung auf Acetaldehyd, Paraldehyd und Aceton verlief nicht in der erwarteten Weise. Die beiden ersten lieferten statt des Äthylenchlorids ($K_p 59^{\circ}$) ein von Thionylechlorid schwer zu trennendes Gemenge, dessen K_p bei $118-125^{\circ}$ lag.

Aus Aceton, das lebhaft reagierte, entstand auch keine Spur Dichlorpropan; bei der Destillation erfolgte tiefgreifende Zersetzung.

Berlin, 25. Mai 1908.

327. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über Elemicin und Iso-elemicin.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

I. Elemicin.

In einer Mitteilung über die hochsiedenden, spezifisch schweren Anteile des Elemiöls¹⁾ konnte gezeigt werden, daß der Hauptbestandteil der in Wasser untersinkenden Anteile dieses Öls ein ätherartiges Benzolderivat ist, das sich von der Gallussäure ableitet. Dieser Hauptbestandteil wurde Elemicin genannt; letzteres enthält also einen

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1768 [1908].