

### 407. Victor Villiger: Über einen Fall von isomorpher Vertretung des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe in organischen Verbindungen.

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 6. November 1928.)

Man weiß seit langem, daß gewisse fluor-haltige Mineralien (z. B. Topas) isomorphe Reihen bilden, in denen das Halogen und die Hydroxylgruppe sich isomorph vertreten. Die Bemühungen, analoge Fälle auf dem Gebiet der organischen Chemie aufzufinden, sind bisher erfolglos geblieben<sup>1)</sup>. Der Zufall hat mir nun vor reichlich 12 Jahren einen solchen Fall in die Hände gespielt. Die eingehendere Bearbeitung des Gegenstandes blieb damals wegen dringlicherer, durch den Kriegszustand bedingter Arbeiten liegen. Nachdem in den letzten Jahren, namentlich durch die Arbeiten H. G. Grimms<sup>2)</sup>, die Fragen isomorpher Substitution solcher Art neuerdings in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, möchte ich nicht zögern, meine Beobachtung in der vorliegenden, wenn auch unvollkommenen Form der Öffentlichkeit zu übergeben.

Bei Versuchen, in der 5-Nitro-2,4-dichlor-benzoesäure (I) das zur Nitrogruppe in Orthostellung stehende Chloratom unter der Einwirkung von Alkalien durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und so zur 5-Nitro-4-oxy-2-chlor-benzoesäure (II) zu gelangen, wurden Produkte er-



halten, welche sich, trotzdem sie die Merkmale der Einheitlichkeit (einheitliche Krystallform, scharfer Schmelzpunkt) an sich trugen, bei näherer Untersuchung als Gemische des Ausgangsmaterials mit dem Endprodukt herausstellten. Die Umsetzung war eben einfach noch nicht zu Ende gegangen, und eine energischere Behandlung mit Alkalien führte denn auch ohne weiteres zu dem angestrebten Endprodukt. Es fiel dabei auf, daß die Schmelzpunkte der Gemische zwischen den Schmelzpunkten der reinen Substanzen lagen, und daß die Mischungen keine Depression gegenüber der Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Komponente aufwiesen. Die Untersuchung, absichtlich in bekannten Verhältnissen hergestellter Mischungen der beiden Säuren, ergab die Richtigkeit dieser Beobachtung. Das Ausgangsmaterial schmilzt in reinem Zustande bei 161—163°, das Endprodukt bei 202—204°. Eine im Verhältnis 1:1 dargestellte Mischung zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißer Essigsäure den Schmelzpunkt 183—186°, eine solche im Verhältnis 2:1 schmolz bei 174—176°. Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so sieht man leicht, daß sie annähernd auf einer zwischen

<sup>1)</sup> Groth, Einleit. in d. chem. Krystallographie, S. 54.

<sup>2)</sup> Ztschr. Elektrochem. **31**, 474 [1925]; vergl. auch Hdbch. d. Physik XXIV, Kap. 6IIIe, Berlin 1927.

dem Schmelzpunkt der Säure I und demjenigen der Säure II verlaufenden geraden Linie liegen. Diese Beobachtungen legten den Gedanken nahe, daß hier eine isomorphe Reihe vorliegt.

Hr. Grimm hat sich seitdem eingehend mit diesem Gebiet beschäftigt, und dem Anstoß durch ihn ist es zu verdanken, daß die vorstehenden, halb vergessenen Beobachtungen und Überlegungen wieder ans Tageslicht gezogen wurden.

Die Erscheinung, daß die Mischungen zweier zweifellos verschiedener Verbindungen keine Schmelzpunkts-Depression aufweisen, ist wohl schon manchem der auf organischem Gebiet arbeitenden Fachgenossen begegnet. Es dürfte sich lohnen, in allen solchen Fällen die Frage, ob isomorphe Substanz-Paare vorliegen, einer eingehenderen Prüfung zu unterziehen.

Aus meinen eigenen Arbeiten ist mir als weiteres Beispiel das Substanz-Paar Carbinol und entsprechende Aminbase des Bittermandelölgrüns<sup>3)</sup> erinnerlich. Dabei vertreten sich die Amino- und die Hydroxylgruppe isomorph. Eine weitere Einzelbeobachtung, die von H. Mieleitner in Groths Institut über die Isomorphie von *p*-Dichlor- und *p*-Dibromdiphenyl mit *p*-Ditolyl gemacht wurde, gehört ebenfalls hierher<sup>4)</sup>. In diesem Falle werden die Halogene durch die Methylgruppe vertreten.

Hr. Grimm, der meine Beobachtungen sowohl an dem Paar Nitrodichlor-benzoesäure — Nitro-oxy-chlor-benzoesäure als auch bei der Bittermandelölgrün-Base bestätigte, hat mit seinen Mitarbeitern die weitere Bearbeitung des Gegenstandes, der in sein spezielles Arbeitsgebiet fällt, in die Hand genommen. Er wird darüber an anderer Stelle berichten.

Als Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wählt man zweckmäßig das *p*-Toluol-sulfochlorid, das durch Chlorieren bei Gegenwart von Antimonpentachlorid in *o*-Chlor-toluol-*p*-sulfochlorid übergeführt wird<sup>5)</sup>. Hieraus erhält man durch Chlorieren bei 150–200°, wobei ein besonderes Augenmerk auf vollkommene Abwesenheit von Metallen gelegt werden muß, 2,4-Dichlor-benzotrichlorid<sup>6)</sup>. Diese Verbindung endlich geht beim Behandeln mit starker Schwefelsäure leicht in 2,4-Dichlor-benzoesäure über, die ihrerseits bei der Nitrierung 5-Nitro-2,4-dichlor-benzoesäure (I) gibt. Die Konstitution der letzteren Säure ist sichergestellt durch die Beobachtung, daß sie durch längeres Behandeln mit alkoholischem Ammoniak im Autoklaven bei 150° glatt in das bekannte 4-Nitro-1,3-phenylendiamin übergeführt werden kann. Es werden dabei die 2 Chloratome durch Aminogruppen ersetzt und außerdem die Carboxylgruppe als Kohlendioxyd eliminiert.

Die Nitro-dichlor-benzoesäure enthält 2 durch *ortho*-ständige negative Gruppen beweglich gemachte Chloratome. Auf Grund der Erfahrungen durfte man erwarten, daß das zur Nitrogruppe *ortho*-ständige 4-Chloratom das beweglichere ist und infolgedessen bei der Einwirkung von Alkalien zuerst durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Demnach kommt der hierbei entstehenden Nitro-chlor-oxy-benzoesäure mit großer Wahrscheinlichkeit die durch die Formel II wiedergegebene Konstitution zu. Die Eigenschaften

<sup>3)</sup> Villiger und Kopetschni, B. **45**, 2916 [1912].

<sup>4)</sup> Ztschr. Krystallogr. **55**, 631 [C. **1921**, I 145].

<sup>5)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 133000 (C. **1902**, II 313).

<sup>6)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 234290 (C. **1911**, I 1567).

der Säure und ihrer Abkömmlinge stimmen mit dieser Annahme gut überein, insbesondere zeigt die durch Reduktion erhältliche Amino-oxy-chlor-benzoesäure bei der Diazotierung und Kuppelung das für *o*-Oxy-amino-Verbindungen charakteristische Verhalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5-Nitro-2,4-dichlor-benzoesäure.

1.32 kg (5 Mol.) 2,4-Dichlor-benzotrichlorid werden in einem Rührkessel mit dem 4-fachen Gewicht 95-proz. Schwefelsäure so lange auf 70–80° erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hat, was nach etwa 4 Stdn. der Fall ist. Man bläst durch die nunmehr 2,4-Dichlor-benzoesäure enthaltende Lösung zur Entfernung des darin noch gelösten Salzsäure-Gases einen Luftstrom, kühlt auf 10° ab und läßt bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb etwa 4 Stdn. die berechnete Menge einer 50-proz. Nitriersäure zufließen. Wenn nach mehrstündigem Stehen die Salpetersäure vollständig verbraucht ist, gießt man auf 10 kg Eis aus und nutschts die Nitro-dichlor-benzoesäure ab. Sie kann von kleinen Mengen etwa vorhandenen Nitro-dichlor-benzaldehyds durch Umlösen mittels Soda befreit werden. Zur weiteren Reinigung kann man sich des schwerlöslichen Calciumsalzes bedienen. Man löst die Säure unter Zusatz eines kleinen Überschusses von Kreide in der etwa 8-fachen Menge siedenden Wassers. Aus der heiß filtrierte Lösung kommt das Salz beim Erkalten in harten Krystallkrusten heraus, woraus die freie Säure durch Lösen in heißer, etwa 30-proz. Essigsäure bei Gegenwart der nötigen Menge konz. Salzsäure und Krystallisieren-lassen wiedergewonnen werden kann. Zum Umkrystallisieren eignet sich Essigsäure von etwa 30%. Die so gereinigte Säure bildet tafelige Krystalle und zeigt den Schmp. 161–163°.

0.2526 g Sbst.: 0.3308 g CO<sub>2</sub>, 0.0309 g H<sub>2</sub>O. — 0.4042 g Sbst.: 21.8 ccm N (23°, 752 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.2230 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 35.59, H 1.27, N 5.93, Cl 30.09. Gef. C 35.71, H 1.36, N 6.00, Cl 30.08.

#### 5-Nitro-4-oxy-2-chlor-benzoesäure.

Zur Umwandlung der Nitro-dichlor-benzoesäure in Nitro-oxy-chlor-benzoesäure hat man das Natriumsalz ersterer Säure mit etwas mehr als 2 Mol. Ätznatron zu behandeln. Man löst beispielsweise 472 g der Nitro-dichlor-säure in der 10-fachen Menge Wasser und der 1 Mol. NaOH entsprechenden Menge Natronlauge, gibt weitere 2 Mol. NaOH zu und erhitzt die Lösung am Rückflußkühler oder in einer offenen Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange zum Sieden, bis eine mit Salzsäure gefällte Probe der Säure annähernd den Schmp. 200° zeigt. Es ist dazu etwa 20-stdg. Erhitzen nötig. Durch Anwendung eines Überschusses von Natronlauge kann die Zeitdauer abgekürzt werden, ohne daß anscheinend Gefahr besteht, daß bei dieser Arbeitsweise auch das zweite Chloratom angegriffen wird. Die durch Fällen mit Salzsäure isolierte Säure enthält gewöhnlich noch eine kleine Menge unveränderter Nitro-dichlor-benzoesäure. Man kann sie davon über das Bariumsalz befreien. Zu diesem Zweck erhitzt man die Säure mit der 20–25-fachen Menge Wasser annähernd zum Sieden und gibt so lange Bariumcarbonat zu, als dieses sich noch löst. Es ist dazu etwa 1 Mol. BaCO<sub>3</sub> notwendig. Aus der erhaltenen orangefarbenen

Lösung kommt das Bariumsalz beim Abkühlen als schweres, rotes, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Krystallpulver heraus. Die Mutterlauge gibt beim Einengen eine weitere kleine Menge davon. Die Endlauge enthält die der Umsetzung entgangene Nitro-dichlor-benzoesäure, die daraus mittels des Calciumsalzes in reinem Zustand isoliert werden kann.

Aus dem roten Bariumsalz endlich erhält man die reine Nitro-oxy-chlor-benzoesäure, indem man das Salz bei Siedehitze mit der nötigen Menge Natriumsulfat umsetzt, vom Bariumsulfat absaugt und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Die aus heißer Essigsäure krystallisierte Nitro-oxy-chlor-benzoesäure bildet Nadeln vom Schmp. 202—204°.

0.2691 g Sbst.: 0.3816 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.4070 g Sbst.: 24.0 ccm N (23°, 752 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1246 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 38.62, H 1.84, N 6.43, Cl 16.32. Gef. C 38.67, H 2.01, N 6.57, Cl 16.90.

Das rote, bei 110° getrocknete Bariumsalz besitzt die Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NCl Ba + H<sub>2</sub>O.

0.2888 g Sbst.: 0.2388 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.4370 g Sbst.: 15.0 ccm N (23°, 752 mm). — 0.4906 g Sbst.: 0.1920 g AgCl. — 0.3462 g Sbst.: 0.2171 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NCl Ba + H<sub>2</sub>O. Ber. C 22.67, H 1.08, N 3.78, Cl 9.58, Ba 36.97.

Gef. „ 22.55, „ 1.34, „ 3.82, „ 9.68, „ 36.88.

Hat man bei der Umsetzung der Nitro-dichlor-benzoesäure statt 2 nur 1 Mol. Ätznatron angewandt, so erhält man ein Produkt, das aus heißer 50-proz. Essigsäure in gelben, einheitlichen Prismen vom Schmp. 183—185° herauskommt. Diese lassen sich nach der vorstehend angegebenen Methode mittels des Bariumsalzes leicht in etwa gleiche Teile Nitro-oxy-chlor-benzoesäure und Nitro-dichlor-benzoesäure zerlegen.

#### 408. Walter Fuchs: Über die Einwirkung von Calciumhydrid auf Biphenylenoxyd.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 10. November 1928.)

Der glatte Ersatz des heterocyclisch gebundenen Sauerstoffes durch Wasserstoff ist eine sehr schwierige, kaum je ohne anderweitige Veränderungen gelöste Aufgabe. Da die Lösung dieser Aufgabe für Probleme der Lignin- und Kohlen-Forschung Bedeutung erlangen kann, wurden ihr im hiesigen Institut einige Versuche gewidmet. Als Beispiel wurde die Umwandlung von Biphenylenoxyd in Biphenyl studiert, da diese Verbindungen leicht zugänglich und leicht zu erkennen sind, und da ferner das Biphenylenoxyd seinen Sauerstoff besonders hartnäckig festhält; aus letzterem Grunde kann aus einem Erfolg in diesem Falle auf eine allgemeinere Geltung der erzielten Umsetzung geschlossen werden.

Die Überführung von Biphenylenoxyd in Biphenyl gelingt durch Überleiten des Oxyds über Calciumhydrid im Wasserstoffstrom bei 450°. Dieses Überleiten dauerte im Einzelfalle 10—15 Min.; durch 3—6-malige Wiederholung ließen sich 12—20% des Oxyds im gewünschten Sinne umwandeln. Andere Umsetzungen oder Zerstörung von Substanz wurden nicht beobachtet; das Reaktionsprodukt bestand nur aus Biphenylenoxyd und Biphenyl, die nach der weiter unten gegebenen Vorschrift getrennt werden können.