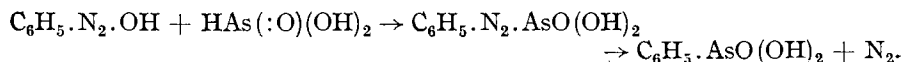
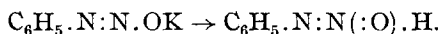


vorübergehende rote Färbung, Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Phenyl-arsinsäure³⁾:



Übrigens reagiert bekanntlich das Arsenit⁴⁾, ebenso wie das Na-Salz des Nitro-hydroxylamins, nicht mit den Iso-diazotaten (in alkalischer Lösung); Bart⁵⁾ zeigte indessen, daß unter bestimmten Bedingungen auch die Iso-diazohydrate wie die normalen mit Arseniten reagieren, wenn man Kohlensäure einleitet oder Na-Bicarbonat zur Lösung des Na-Iso-diazohydrats hinzufügt. Ganz analog kuppelt nach meinen Versuchen auch β -Naphthol erst dann mit dem Iso-diazohydrat, wenn man Bicarbonat oder Kohlensäure oder auch Borsäure zu der Lösung seines Na-Salzes fügt. Dieser Unterschied im Verhalten der Verbindung in freiem Zustande und als Salz spricht für die kürzlich von Cambi⁶⁾ vorgeschlagene Iso-diazohydrat-Formel mit Zwillings-Doppelbindungen, welche die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen rechtfertigt:



Von vielen ähnlichen Analogie-Fällen möchte ich besonders an folgende erinnern: a) salpetrige Säure und Na-Nitrit: die Säure reagiert mit Phenolen etc., während das Nitrit nicht darauf einwirkt⁷⁾; b) Benzaloxim und sein Na-Salz. Nach Passerini⁸⁾ gibt ersteres mit Cyankalium Benzonitril, während das Na-Salz nicht reagiert.

336. A. Kirpal und H. Kunze: Über die Chloride der Tetrachlor-phthalsäure.

(Eingegangen am 4. Juli 1929.)

Das Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure ist zum erstenmal von Graebe¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phthalsäureanhydrid, im Druckrohr, dargestellt worden; Schmp. 118°. Spätere Versuche von Kaufmann und Voß²⁾, bei welchen Tetrachlor-phthalsäure mit einem Gemisch von PCl_5 und POCl_3 im offenen Gefäß umgesetzt wurde, führten zum gleichen Ergebnis. Wir haben Tetrachlor-phthalsäure-chlorid nach beiden Methoden dargestellt und kamen stets zu einem einheitlichen Produkt vom Schmp. 137°; selbst durch sorgfältigste fraktionierte Krystallisation konnte eine Verbindung vom Schmp. 118° nicht isoliert werden. Unser Präparat krystallisiert aus Petroläther in seidenglänzenden Nadeln, aus Benzol in farblosen Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Bei Gegenwart von Krystall-Benzol ist der Schmp. unscharf und abhängig von der Art des Erhitzens, er liegt bei 118–120°. Offenbar ist das von Graebe dargestellte Chlorid identisch mit unserem Präparat und stellt nicht, wie

³⁾ H. Schmidt, A. **421**, 163 [1920].

⁴⁾ Gutmann, B. **45**, 824 [1912]; H. Schmidt, A. **421**, 167 [1920].

⁵⁾ A. **429**, 106 [1922].

⁶⁾ Rend. Accad. Lincei **5**, I 837 [1927].

⁷⁾ Angeli, B. **59**, 1402 [1926].

⁸⁾ Gazz. chim. Ital. **56**, 123 [1926].

¹⁾ B. **16**, 860 [1883]; A. **238**, 318 [1887].

²⁾ B. **56**, 2508 [1923].

Kaufmann und Voß annehmen, das isomere symmetrisch gebaute Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure, sondern die Krystall-Benzol enthaltende Verbindung vom Schmp. 137° dar. Zu dieser Feststellung führt auch die Überlegung, daß der geringe Unterschied im Schmelzpunkt zu der Annahme einer derartigen Isomerie nicht berechtigt, ist doch das *symm.* Phthalylchlorid ein Öl, das *asymm.* Chlorid ein fester Körper vom Schmp. 89°.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure erhielt Graebe in der Regel denselben Ester, $C_6Cl_4(CO_2C_2H_5)_2$, wie aus dem Silbersalz der Säure und Halogenalkyl (Schmp. 60.5°), in einigen Fällen entstand jedoch eine Verbindung, die sich durch Krystallform und Schmp. (124°) von ersterer unterschied. Graebe vermutete hier das Vorliegen des isomeren ψ -Esters der Tetrachlor-phthalsäure, $C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OC_2H_5)_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle O$. Eine nähere Untersuchung der Verbindung mußte jedoch unterbleiben, da die Bedingungen ihres Entstehens nicht festgestellt werden konnten und spätere wiederholte Versuche zu ihrer Darstellung stets nur zu der niedriger schmelzenden Modifikation führten. Damit blieb auch die Frage nach der Konstitution des einzigen, bisher bekannten Chlorids der Tetrachlor-phthalsäure unentschieden.

Unter Verwertung der bei der erstmaligen Darstellung der ψ -Ester von *o*-Dicarbonsäuren³⁾ gewonnenen Erfahrung gelang es uns, den *asymm.* Ester der Tetrachlor-phthalsäure durch Umsetzung des Säurechlorids vom Schmp. 137° mit Alkohol in glatter Reaktion zu erhalten; er schmilzt bei 126° und lagert sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz geringer Mengen von Alkalien momentan in den *norm.* Ester vom Schmp. 60.5° um. Es besteht kein Zweifel, daß Graebe den ψ -Ester bereits in der Hand gehabt hat; die große Empfindlichkeit dieses Esters gegenüber alkohol. Alkalien verhinderte jedoch die Feststellung der Bedingungen seines Entstehens. Das Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure vom Schmp. 137°, welches Kaufmann und Voß nach der Methode von Ott⁴⁾ dargestellt, wir aber als normales Umsetzungsprodukt der Säure mit Phosphorchloriden erkannt haben, besitzt *asymm.* Struktur. Beim Erhitzen auf seinen Siedepunkt erfährt es eine teilweise Umlagerung in das *symm.* Chlorid. Zu dieser Erkenntnis wurden wir durch die Art des Zerfalls, welchen die Verbindung bei längerem Erhitzen auf ihren Siedepunkt erleidet, geführt. Unter den Zerfallsprodukten fanden wir Hexachlor-benzol und geringe Mengen Pentachlor-benzoylchlorid. Das Entstehen letzterer Verbindung konnte nur durch Zwischenbildung des *symm.* Chlorids erklärt werden.

Wird das *asymm.* Chlorid der Destillation unterworfen und das Destillat nach raschem Abkühlen mit niedrigsiedendem Petroläther extrahiert, so kann demselben ein Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure vom Schmp. 48° entzogen werden. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur labil, sie geht in festem Zustand allmählich, rascher in Lösung, in das *asymm.* Chlorid über. Zusatz von Tierkohle zu der gelösten Substanz bewirkt momentane Umlagerung. Diese eigenartige, interessante Wirkung der Tierkohle, die hier unseres Wissens zum erstenmal beobachtet wurde, mahnt zunächst zur Vorsicht bei der Untersuchung labiler Verbindungen, die durch Tierkohle gereinigt werden.

³⁾ Kirpal, Monatsh. Chem. **35**, 677 [1914].

⁴⁾ A. **392**, 245 [1912].

Bei der Einwirkung von Alkohol auf das *symm.* Chlorid erhielten wir den *asymm.* Ester der Tetrachlor-phthalsäure. Man könnte geneigt sein, in dieser Reaktion einen Widerspruch gegen die Auffassung der *symm.* Struktur der Verbindung zu erblicken, bedenkt man jedoch, daß bei der Einwirkung von Alkohol auf das *asymm.* Phthalsäure-chlorid ausschließlich der *symm.* Ester entsteht, so wird man die Möglichkeit der Umkehrung dieser Reaktion bei den Chloriden der Tetrachlor-phthalsäure einräumen müssen. Wir beabsichtigen, den Einfluß der Kern-Substitution auf die Umlagerungsfähigkeit der Phthalsäure-Derivate systematisch zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

asymm. Tetrachlor-phthalylchlorid.

Zur präparativen Darstellung des *asymm.* Chlorids der Tetrachlor-phthalsäure eignet sich die Methode von Graebe am besten. Wir haben 30 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit 25 g PCl_5 4 Stdn. im Druckrohr auf 220° erhitzt, nach dem Erkalten aus der Reaktionsmasse das POCl_3 sorgfältig abdestilliert und den Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Bei dieser Arbeitsweise ist das Reaktionsprodukt einheitlich, die Ausbeute nahezu theoretisch. Die farblosen Krystalle verwittern an der Luft und verlieren rasch 1 Mol. Krystall-Benzol.

0.4345 g Sbst. verloren an Gewicht bei 100° : 0.0791 g.

$\text{C}_8\text{O}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C_8H_6 18.63. Gef. C_6H_6 18.20.

Aus Petroläther erhält man seidenglänzende Nadeln, die denselben Schmp. von 137° zeigen, wie die aus Benzol erhaltenen, verwitterten Krystalle.

0.1932 g Sbst.: 0.4883 g AgCl . — $\text{C}_8\text{O}_2\text{Cl}_6$. Ber. Cl 62.42. Gef. Cl 62.53.

symm. Tetrachlor-phthalylchlorid.

10 g *asymm.* Chlorid wurden im Fraktionierkolben zum Sieden erhitzt, das Destillat durch Abkühlen zum raschen Erstarren gebracht, fein gepulvert und mit niedrigsiedendem Petroläther bei Zimmer-Temperatur extrahiert. Aus dem Extrakt wurde durch fraktionierte Krystallisation bei niedriger Temperatur das *symm.* Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure gewonnen, Ausbeute 1.5 g. Der ungelöste Rückstand bestand größtenteils aus unveränderter Substanz. Das *symm.* Chlorid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich, aus niedrigsiedendem Petroläther erhält man unter Eiskühlung farblose Prismen, Schmp. 48° . In festem Zustand geht das *symm.* Chlorid allmählich, rascher in Lösung, in die *asymm.* Modifikation über. Diese Umlagerung wird durch Zusatz von Tierkohle außerordentlich beschleunigt. Eine konz. Petroläther-Lösung erstarrt nach Zusatz von Tierkohle in der kürzesten Zeit, infolge Ausscheidung der schwerlöslichen *asymm.* Form.

0.2337 g Sbst.: 0.5923 g AgCl . — $\text{C}_8\text{O}_2\text{Cl}_6$. Ber. Cl 62.42. Gef. Cl 62.63.

Pentachlor-benzoylchlorid.

Wird *asymm.* Tetrachlor-phthalylchlorid mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt, kann der Reaktionsmasse mit niedrig siedendem Petroläther, neben *symm.* Chlorid, eine geringe Menge einer bei ca. 80° schmelzenden Verbindung entzogen werden. Die Ausbeute an dieser Verbindung, die

wir als das Chlorid der Pentachlor-benzoesäure erkannten, wird durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor wesentlich erhöht: 5 g *asymm.* Tetrachlor-phthalylchlorid wurden unter Einleiten von trockenem Chlor 1 Stde. auf 300° erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten fein gepulvert und mit wenig Petroläther bei Zimmer-Temperatur extrahiert. Aus der Lösung scheiden sich beim Eindunsten zunächst geringe Mengen unveränderter Substanz ab, hierauf krystallisiert bei starkem Abkühlen die neue Verbindung in kleinen Aggregaten. In der Mutterlauge verbleiben geringe Mengen des *symm.* Tetrachlor-phthalylchlorids. Der in Petroläther ungelöst gebliebene Teil der Reaktionsmasse besteht größtenteils aus unveränderter Substanz und Hexachlor-benzol.

Pentachlor-benzoylchlorid ist in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich, aus heißem Alkohol krystallisiert es in glänzenden, farblosen Täfelchen, Schmp. 87°.

0.1752 g Sbst.: 0.4829 g AgCl. — C_7OCl_6 . Ber. Cl 68.03. Gef. Cl 68.19.

Durch Verseifen mit alkohol. Lauge wurde Pentachlor-benzoesäure, Schmp. 200°, erhalten.

Pentachlor-benzoesäure-methylester.

Pentachlor-benzoylchlorid kann aus Alkohol gefahrlos umkrystallisiert werden. Bei anhaltendem Erhitzen der Lösung wird die Substanz allmählich verestert. Zur Herstellung des Methylesters wurde die methylalkoholische Lösung des Chlorids 30 Stdn. zum Sieden erhitzt, aus der Lösung schied sich der Ester beim Erkalten in farblosen, flachen Prismen ab, Schmp. 97°. Die große Widerstandsfähigkeit des Pentachlor-benzoylchlorids gegen chemische Agenzien ist durch die vorhandene räumliche Behinderung der Carboxylgruppe ausreichend erklärt.

0.2264 g Sbst.: 0.1660 g AgJ. — $C_8H_3O_2Cl_5$. Ber. OCH_3 10.05. Gef. OCH_3 9.68.

Tetrachlor-phthalsäure- ψ -diäthylester.

Das *asymm.* Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure liefert bei mehrtägigem Behandeln mit absol. Äthylalkohol bei Zimmer-Temperatur den *asymm.* Diäthylester. Er ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert in farblosen Täfelchen, Schmp. 126°.

0.0739 g Sbst.: 0.0948 g AgJ. — $C_{12}Cl_4O_4H_{10}$. Ber. OC_2H_5 25.02. Gef. OC_2H_5 24.61.

Bei längerem Verweilen in seinem Reaktionsmittel lagert sich der ψ -Ester durch katalytische Wirkung der freigewordenen Salzsäure allmählich in den *norm.* Diäthylester, Schmp. 60.5°, um. Durch alkohol. Alkalien erfolgt die Umlagerung momentan. Da Graebe und seine Schüler bei ihren Versuchen zur Darstellung des ψ -Esters der Tetrachlor-phthalsäure Natriumalkoholat als Reagens verwendet haben, konnte die gesuchte Substanz nur in jenen Fällen entstehen, in welchen eine für die Umsetzung unzureichende Menge Alkoholat angewendet wurde.

symm. Tetrachlor-phthalylchlorid ist in Alkohol außerordentlich leicht löslich, zum Unterschied vom *asymm.* Chlorid; aus der Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit der ψ -Diäthylester ab. Die eigenartige Reaktion konnte bisher nicht genügend aufgeklärt werden, wir vermuten die intermediäre Bildung des ψ -Chlorids des sauren Esters.

Tetrachlor-phthalsäure-monoäthylester- ψ -chlorid.

3 g des bekannten sauren Äthylesters der Tetrachlor-phthalsäure wurden mit 7 ccm Thionylchlorid übergossen und nach erfolgter Lösung, bis zum Verschwinden der Gasentwicklung, gelinde erwärmt. Nach Vertreiben des überschüssigen Reagens im Vakuum wurde der feste Rückstand in niedrig siedendem Petroläther gelöst und das Ester-chlorid unter Eiskühlung zur Krystallisation gebracht. Schmp. 54⁰.

0.2153 g Sbst. verbrauchten nach Neutralisation mit n_{10} -Lauge 6.1 ccm n_{10} -Silberlösung; ber. für 1 Atom Chlor 6.15 ccm n_{10} -Silberlösung.

Prag, Deutsche Universität.

337. A. Kirpal und K. Zieger: Notiz zur Isomerie-Frage der Phthalaldehydsäure-ester.

(Eingegangen am 11. Juli 1929.)

o-Ketonsäuren der aromatischen Reihe geben bei der Behandlung mit Thionylchlorid nach den Untersuchungen von G. Egerer und H. Meyer¹⁾ ausnahmslos die Chloride der ψ -Form, aus diesen entstehen mit Alkoholen primär die ψ -Ester, welche sich durch den Einfluß der freiwerdenden Mineralsäure in die normalen Ester umwandeln. Ob bei den ψ -Estern der Phthalaldehydsäure eine Isomerisation auf gleichem Wege durchführbar ist, blieb bisher unentschieden²⁾. Wir haben versucht, die strittigen Punkte aufzuklären und eine Entscheidung über die Frage der Isomerisation der Phthalaldehydsäure-ester herbeizuführen.

Phthalaldehydsäure wurde aus Phthalid über das α -Brom-Derivat dargestellt. Nach Racine³⁾ wird zur Darstellung von α -Brom-phthalid die berechnete Menge von Brom im Kohlensäure-Strom in geschmolzenes Phthalid bei einer Temperatur von 140⁰ eingeleitet; wir konnten eine glattere Umsetzung und bessere Ausbeute durch Zusatz von metallischem Eisen als Halogen-Überträger erzielen. Phthalaldehydsäure-chlorid wurde nach der Methode von H. Meyer dargestellt. Aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte das Präparat den von Gabriel angeführten Schmp. von 61⁰. Das reine Chlorid gab mit Methylalkohol bei Gegenwart von Pottasche ausschließlich ψ -Ester, der auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausgefällt wurde. Wird das Chlorid in Methylalkohol gelöst und 9 Tage der Einwirkung des Reagens überlassen, entsteht auf Zusatz von Wasser eine ölige Abscheidung, die nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann; dieser Zustand wird rascher durch Kochen der alkohol. Lösung erreicht. Das ausgediehene Öl zeigt den Siedepunkt des normalen Esters.

Schien somit durch diesen Versuch die Umwandlung des ψ -Esters in den normalen erwiesen, wurde doch noch zur Bestätigung des Befundes eine andere Versuchs-Anordnung gewählt: Reiner Phthalaldehydsäure- ψ -methylester wurde mit alkoholischer Salzsäure behandelt; bei kurzem

¹⁾ Monatsh. Chem. **34**, 69 [1913].

²⁾ Gabriel, B. **49**, 1612 [1916]; Auwers, B. **52**, 584 [1919].

³⁾ A. **239**, 79 [1887].