

Wie nach den raum-chemischen Vorstellungen zu erwarten war, sind die hier angeführten hetero-bicyclischen Verbindungen, ihrer sphärischen Molekül-Ausdehnung entsprechend,

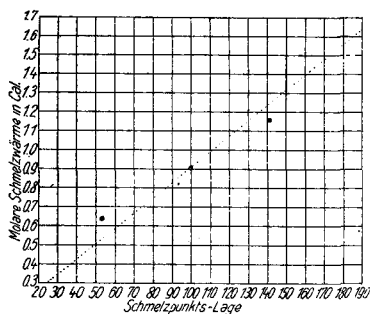


Fig. 1.

wasserstoffe und Ketone vom Typus Bicyclo-heptan-[1.2.2] und Bicyclo-octan-[2.2.2]. Nur ist der Neigungswinkel für die molaren Schmelzwärmen in Abhängigkeit zur Schmelzpunkts-Lage bei den vorhin angeführten Heterobicyclen etwas kleiner, doch folgen die molaren Schmelzwärmen dieser Verbindungen in sich derselben Gesetzmäßigkeit, bezogen auf die Schmelzpunkts-Lage, gleichgültig, ob das [1.2.2]- oder [2.2.2]-Ringsystem vorliegt. Es ist also auch darin vollkommene Analogie mit den Ketonen der carbo-cyclischen Verbindungen Bicyclo-heptan-[1.2.2] und Bicyclo-octan-[2.2.2] zu beobachten. Schließlich wäre noch hervorzuheben, daß die Hydrierung von Stickstoff-Doppelbindungen für die gesetzmäßige Abhängigkeit der molaren Schmelzwärme von der Schmelzpunkts-Lage ohne Belang ist; dieselbe Tatsache konnte schon bei den carbo-bicyclischen Verbindungen aufgefunden werden⁵⁾, bei welchen die Zahl und Lage der C—C-Doppelbindungen im Ringe die gesetzmäßige Abhängigkeit der molaren Schmelzwärme von der Schmelzpunkts-Lage nicht ändert.

266. A. Kirpal, A. Galuschka und E. Lassak: Über ψ -Chloride und ψ -Ester von *o*-Dicarbonsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 18. Juni 1935.)

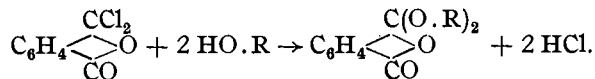
ψ -Ester von *o*-Dicarbonsäuren wurden erstmals von dem einen von uns¹⁾ aus den Chloriden der Hemipinsäure-ester dargestellt. Seither konnte eine Reihe anderer ψ -Ester gewonnen werden, von welchen jene der Tetrachlor-phthalsäure bereits beschrieben worden sind²⁾. Unser Bestreben war weiter darauf gerichtet, den Einfluß der Kern-Substitution auf die

⁵⁾ Pirseh, B. 68, 67 [1935].

¹⁾ Kirpal, Monatsh. Chem. 35, 677 [1914].

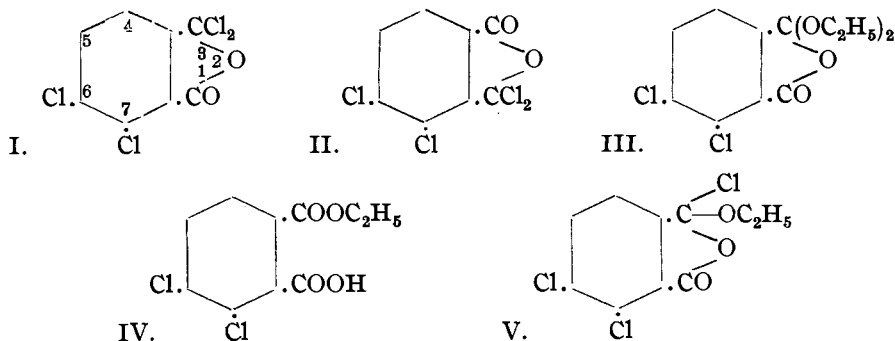
²⁾ Kirpal u. Kunze, B. 62, 2102 [1929].

Bildung der ψ -Formen zu studieren, vor allem aber die *asymm.* Ester der Phthalsäure aus deren ψ -Chlorid darzustellen:



Zum Unterschied von dem echten Chlorid der Phthalsäure reagiert dessen Isomer nur träge mit Alkoholen und kennzeichnet sich dadurch als Derivat des Phthalids. Unter den von uns angewendeten Versuchs-Bedingungen bedarf es zur völligen Umsetzung des ψ -Chlorids der Zeit von 58 Stdn. Bei der großen Empfindlichkeit der ψ -Ester gegen Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen, welche in alkohol. Lösung eine rasche Umlagerung zu den *norm.* Estern bewirken, mußte daher zum Abfangen der bei der Reaktion freiwerdenden Salzsäure ein absolut neutrales Mittel gefunden werden. Als solches bewährte sich gefällttes Calciumcarbonat vorzüglich; mit dessen Hilfe konnten die lange gesuchten ψ -Ester der Phthalsäure dargestellt und hiermit ein experimenteller Beweis für die Struktur des fraglichen Chlorids erbracht werden.

Der Einfluß der Kern-Substitution auf die Beständigkeit bzw. Umlagerungs-Fähigkeit der Phthalsäure-Derivate ist, wie wir feststellen konnten, ein beträchtlicher, mit zunehmendem Halogen-Gehalt wächst die Neigung zur Bildung der ψ -Formen. Während bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Anhydrid der Phthalsäure und 4-Chlor-phthalsäure die *norm.* Chloride entstehen und die ψ -Chloride nur nach der Methode von Ott³⁾ zugänglich sind, bilden sich, unter gleichen Bedingungen, bei den höher substituierten Phthalsäuren die ψ -Chloride, die nur bei anhaltendem Erhitzen auf ihren Sdp. teilweise in die echten Säure-chloride umgelagert werden können. So entsteht beispielsweise aus dem Anhydrid der 3,4-Dichlor-phthalsäure mit PCl_5 ausschließlich das *asymm.* Chlorid, für dessen Struktur zwei Möglichkeiten bestehen. Sofern bei der Reaktion ein direkter Ersatz des Sauerstoffs einer Carbonylgruppe durch 2 Cl-Atome erfolgt, war nach den Regeln der sterischen Hinderung Formel I die gegebene; sie konnte durch Überführen in den ψ -Diäthylester III bewiesen werden, welcher sich durch wäßrigen Alkohol zu dem sauren Ester IV partiell verseifen läßt und andererseits aus dem ψ -Chlorid V durch vorsichtige Behandlung mit absol. Alkohol wieder entsteht.



³⁾ A. 392, 245 [1912].

Wir sind der Ansicht, daß auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phthalsäure-anhydrid primär das ψ -Chlorid entstehen dürfte, welches dann im Gebiete der Reaktions-Temperatur eine Umlagerung in das *norm.* Chlorid erfährt.

Mit zunehmendem Halogen-Gehalt wird die Reaktions-Fähigkeit der ψ -Chloride erhöht; ferner scheint auch die relative Stellung der Kern-Substituenten auf deren Eigenschaften von Einfluß zu sein.

Beschreibung der Versuche.

Phthalsäure- ψ -dimethylester.

2 g *asymm.* Phthalylchlorid wurden mit 4 g gefälltem, trockenem Calciumcarbonat und 20 ccm absol. Methylalkohol in einem Gefäß mit Gasentbindungs-Röhrchen 58 Stdn. bei 15—20° geschüttelt; hierauf wurde der Alkohol, ohne das emulgierte Calciumcarbonat zu entfernen, im scharfen Luft-Strom in einer Waschflasche abgeblasen und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das unter Eis-Kühlung beim Anreiben krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde auf eine gekühlte Tonplatte gepreßt und nach dem Trocknen aus Petroläther (Sdp. 60—70°) wiederholt umkrystallisiert. Lange, seidenglanzende Nadeln, Schmp. 53°. Beim Erhitzen erfolgt schon unterhalb des Siedepunktes eine Umlagerung in den öligen *symm.* Ester. Durch wasser-haltigen Alkohol wird der ψ -Ester partiell zum sauren Methylester verseift. Mit Jodwasserstoffsäure spaltet er schon bei 15—20° Halogenalkyl ab.

Zur Methoxyl-Bestimmung wurde die eingewogene Substanz mit einem stark gekühlten Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Essigsäure-anhydrid im Kochkölbchen versetzt, um vorzeitiges Entweichen von Jodmethyl hintan zu halten. — 0.1205 g Sbst. 0.2880 g AgJ. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. OCH_3 31.95. Gef. OCH_3 31.55.

asymm. 3.6-Dichlor-phthalylchlorid.

Das ψ -Chlorid der 3.6-Dichlor-phthalsäure hat Le Royer⁴⁾ nach der Methode von Graebe dargestellt, ohne es indes rein zu erhalten und ohne die Struktur-Frage zu behandeln. Wir haben 20 g des Säure-anhydrides mit 20 g PCl_5 6 Stdn. im Rohr auf 200° erhitzt; nach dem Erkalten schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes in großen, farblosen Tafeln ab. Nach sorgfältigem Abdestillieren des POCl_3 wurde der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 122°.

0.2540 g Sbst.: 0.5358 g AgCl. — $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$. Ber. Cl 52.18. Gef. Cl 52.28.

symm. 3.6-Dichlor-phthalylchlorid.

Beim Erhitzen auf seinen Sdp. lagert sich das ψ -Chlorid der 3.6-Dichlor-phthalsäure teilweise in das *symm.*, echte Säure-chlorid um. Zur Isolierung desselben wurde das Destillat mit niedrigsiedendem Petroläther bei 15—20° extrahiert. Der ungelöste Rückstand bestand größtenteils aus unveränderter Substanz, während das *symm.* Chlorid in Lösung gegangen war, aus welcher es nach dem Einengen unter Eis-Kühlung in farblosen Prismen krystallisierte, Schmp. 31°.

0.2301 g Sbst.: 0.4920 g AgCl. — $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$. Ber. Cl 52.18. Gef. Cl 52.80.

4) A. 238, 353 [1887].

In festem Zustand geht das *symm.* Chlorid allmählich in das isomere ψ -Chlorid über. In Lösung erfolgt die Umlagerung rascher, momentan auf Zusatz von Tierkohle. Eine gleichartige Beobachtung wurde schon bei den Chloriden der Tetrachlor-phthalsäure gemacht⁵⁾.

asymm. 3.6-Dichlor-phthalsäure-dimethylester.

Das 3.6-Dichlor-phthalsäure- ψ -chlorid reagiert ziemlich lebhaft mit Alkohol; der ψ -Ester kann auch ohne Zusatz eines Neutralisations-Mittels dargestellt werden, wofern er dem schädlichen Einfluß der Salzsäure durch Ausfällen mit Wasser rasch entzogen wird. 2 g des ψ -Chlorids wurden mit absol. Methylalkohol angerieben, rasch dekantiert und aus dem klaren Filtrat auf Zusatz von Wasser der ψ -Ester ausgefällt. Aus absol. Methylalkohol feine Nadelchen, Schmp. 134⁰.

0.2172 g Sbst.: 0.3842 g AgJ. — $C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. OCH_3 23.58. Gef. OCH_3 23.37.

symm. 3.6-Dichlor-phthalsäure-dimethylester: Aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl dargestellt, krystallisiert aus absol. Methylalkohol in Tafeln, Schmp. 82⁰.

0.2530 g Sbst.: 0.4487 g AgJ. — $C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. OCH_3 23.58. Gef. OCH_3 23.43.

3.3.6.7-Tetrachlor-phthalid (I).

Die Einwirkung von PCl_5 auf 3.4-Dichlor-phthalsäure-anhydrid führt auch hier ausschließlich zu dem ψ -Chlorid. Das Reaktionsprodukt wurde in bekannter Weise aufgearbeitet. Aus Benzol lange Nadeln, Schmp. 133⁰.

0.1776 g Sbst.: 0.3812 g AgCl. — $C_8H_2O_3Cl_4$. Ber. Cl 52.18. Gef. Cl 51.82.

3.3-Diäthoxy-6.7-dichlor-phthalid (III).

2 g 3.3.6.7-Tetrachlor-phthalid wurden mit 15 ccm absol. Alkohol und 3 g Calciumcarbonat 10 Stdn. geschüttelt; hierauf wurde der Alkohol abgelassen und der Rückstand mit Äther extrahiert. Beim Einengen der ätherischen Lösung scheidet sich der ψ -Ester in wasserklaren Tafelchen ab. Aus Petroläther farblose Prismen, Schmp. 79⁰.

Schmp. des *norm.* Diäthylesters, der über das Silbersalz dargestellt wurde, 80⁰. Misch-Schmp. 60⁰.

0.1002 g Sbst.: 0.1576 g AgJ.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$. Ber. OC_2H_5 30.92. Gef. OC_2H_5 30.15.

Der ψ -Diäthylester wird in alkohol. Lösung durch die Anwesenheit geringer Mengen Wasser zu dem sauren Ester IV verseift, letzterer entsteht daher als Nebenprodukt bei der Darstellung des ersteren. Er ist an Calcium gebunden und kann aus dem Salz durch Ansäuern gewonnen werden. Seine Struktur ergibt sich aus dem Verlauf der Veresterung der Säure mit Alkohol.

3.4-Dichlor-phthalsäure-1-äthylester: 2 g 3.4-Dichlor-phthalsäure wurden mit 10 ccm absol. Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten wurde der Ester mit Wasser ausgefällt, zur weiteren Reinigung in Soda gelöst und durch

⁵⁾ l. c.

Zusatz von verd. Salzsäure wieder abgeschieden. Aus verd. Alkohol zarte Nadelchen, Schmp. 184°.

0.1641 g Sbst.: 0.1408 g AgJ.

$C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. OC_2H_5 16.72. Gef. OC_2H_5 16.42.

Formel IV ist durch die Ester-Regel gegeben, um so mehr als durch partielle Verseifung des *norm.* Diäthylesters der isomere saure Ester entsteht.

3.4-Dichlor-phthalsäure-2-äthylester: Wurde sowohl durch partielle Verseifung einer alkohol. Lösung des *norm.* Diäthylesters mit Kaliumhydroxyd als auch durch Einwirkung von absol. Alkohol auf das Anhydrid der Säure gewonnen. Er krystallisiert aus verd. Alkohol in Prismen, Schmp. 164°.

0.2471 g Sbst.: 0.2101 g AgJ.

$C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. OC_2H_5 16.72. Gef. OC_2H_5 16.31.

3-Äthoxy-3.6.7-trichlor-phthalid (V).

2 g 3.4-Dichlor-phthalsäure-1-äthylester wurden mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 2 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung der Substanz erwärmt und hierauf das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Petroläther flache Prismen oder Tafeln, Schmp. 87°.

0.1870 g Sbst.: 0.2863 g AgCl.

$C_{10}H_7O_3Cl_3$. Ber. Cl 37.80. Gef. Cl 37.87.

Durch Behandeln des 3-Äthoxy-3.6.7-trichlor-phthalids mit absol. Alkohol bei Gegenwart von gefällttem Calciumcarbonat wurde der ψ -Diäthylester der 3.4-Dichlor-phthalsäure vom Schmp. 79° gewonnen.

Die weitere Anwendung der neuen Methode zur Darstellung von ψ -Ethern behalten wir uns vor.

267. Shigeru Tsunoo: Darstellung von Amino-oxy-propan-sulfonsäure und ihren Derivaten.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. medicin. Fakultät zu Nagasaki.]

(Eingegangen am 8. Juni 1935.)

Nach Darmstädter¹⁾ verbindet sich das Epichlorhydrin bei 100° mit saurem schwefelsauren Natrium zum Natriumsalz einer wohlcharakterisierten Sulfonsäure, welche er Chlormethylo-isäthionsäure nannte. Dabei wurde die Bindungsstelle der Sulfonsäure nicht sicher bestimmt. Die Tatsache, daß die durch Erhitzen der Chlorverbindung mit überschüssigem Ammoniak künstlich dargestellte Amino-oxy-sulfonsäure eine Biuret-Reaktion zeigt, deutet darauf hin, daß die Substanz nach Tomita²⁾ Anschauung im Molekül eine freie Atomgruppe $CH_2(NH_2).CH(OH)$ — hat. Dann muß der von Darmstädter dargestellte Chlorkörper als 1-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure angenommen werden.

¹⁾ Darmstädter, A. **145**, 125 [1868].

²⁾ Tomita, Ztschr. physiol. Chem. **201**, 38 [1931].