

Über isomere Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure

von

Dr. Stephan Jaroschy.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Im Laufe einer zu anderen Zwecken unternommenen Untersuchung war ich veranlaßt, eine bisher unbekannte Trichlorbenzoylbenzoesäure darzustellen. Da gleichzeitig am hiesigen Institut die Arbeit: »Zur Kenntnis der aromatischen Keton-säureester«¹ in Angriff genommen wurde, in welcher die Isomerieverhältnisse der Ester der Benzoylbenzoesäure sowie chlorierter Benzoylbenzoesäuren studiert werden und die manche aufklärende Ergänzung zu den Arbeiten von Goldschmiedt und Lipschitz,² von Hans Meyer³ und anderen bringt, sah ich mich veranlaßt, ebenfalls Ester der genannten Säure darzustellen.

Ich lasse im folgenden die Resultate als Vervollständigung der studierten Esterreihe folgen und verweise, was das Prinzipielle anbelangt, auf die zitierte Arbeit von G. Egerer und H. Meyer.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Trichlorbenzoylbenzoesäure diente die 1,4-Dichlorphtalsäure. Aus der mir zur Verfügung stehenden technischen Dichlorphtalsäure, die ein Gemisch der drei Isomeren darstellt, wurde die 1,4-Säure durch

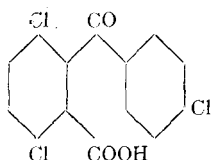
¹ G. Egerer und H. Meyer (siehe die Abhandlung p. 69).

² Goldschmiedt und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 25 (1904), p. 1171.

³ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 25 (1904), p. 475, 1177.

Kombination der beiden Verfahren von Graebe¹ und Villiger² gewonnen, und zwar zuerst über das Zink- und Calciumsalz nach Villiger und Verestern des gewonnenen Anhydrids nach Graebe.

Das Anhydrid der reinen Säure wird in der zehnfachen Menge Chlorbenzol in der Siedehitze gelöst und 2 Mol Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und das überschüssige Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wird mit starker Sodalösung zwei- bis dreimal im Dampfstrom ausgelaugt. Die jedesmal abfiltrierten Lösungen des Alkalisalzes werden vereinigt und mit Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Das meist ölig ausfallende Produkt wird unter Wasser bald fest und kann durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der unverändert gebliebenen Phtalsäure getrennt werden, die sich leicht in Wasser löst. Aus Eisessig, noch besser aus Toluol, krystallisiert die Säure in farblosen Plättchen vom Schmelzpunkt 157°. Sie erweist sich als Trichlorbenzoylbenzoesäure, der nach bekannten Analogien die Strukturformel



zuzuschreiben ist.

Bei der Titration in alkoholischer Lösung verbrauchten 1·051 g Säure 3·14 cm^3 $\frac{1}{n}$ KOH; daraus Molekulargewicht: gefunden 334·5, berechnet für $C_{14}H_7O_3Cl_3$ 329·5.

Chlorbestimmung:

0·1465 g Säure ergaben 0·1887 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_3Cl_3$
Cl.....	31·84	32·22

¹ Berl. Ber., XXXIII (1900), p. 2019.

² Berl. Ber., XLII (1909) p. 3529.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Säure die auch für die Pseudoester charakteristische Farbenreaktion.

Das der Säure entsprechende Anthrachinon wurde durch längeres Erhitzen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 150° hergestellt. Es erweist sich identisch sowohl mit dem von Egerer und Meyer aus Chlorphthalsäure und Dichlorbenzol, als auch mit einem durch Chlorieren von 1,4-Dichloranthrachinon- β -sulfosaurem Natrium¹ hergestellten Produkt. Zur Darstellung werden am besten 5 g Säure mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert, abfiltriert, mit Lauge gewaschen. Aus Eisessig rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 238°.

Folgende Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure wurden dargestellt und untersucht:

	Schmelzpunkt	Farbenreaktion mit H ₂ SO ₄		Darstellung
Methylester ..	90°	farblos	n	1. Schwefelsäure—Alkohol 2. Silbersalz—Jodmethyl 3. Umwandlung aus dem ψ -Ester
Methylester ..	153/4°	gelb	ψ	Thionylchlorid—Alkohol
Äthylester ..	105/6°	farblos	n	1. Schwefelsäure—Alkohol 2. Aus dem ψ -Ester
Äthylester ..	151°	gelb	ψ	Thionylchlorid—Alkohol

5 g Säure werden in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das trockene Salz wird mit einem geringen Überschuß von Jodmethyl $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt (die Reaktion geht schon teilweise in der Kälte vor sich). Beim Absaugen vom ausgeschiedenen Jodsilber erstarrt der Ester meist sofort. Aus Petroläther oder Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 90°.

¹ D. R. P. 214.714. Frdl. IX, 679.

0·156 g Ester ergaben 0·106 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_3Cl_3$
CH_3O	9·0	9·0

Der Ester zeigt mit H_2SO_4 keine Färbung. Der gleiche Ester wird auch durch vierstündiges Erhitzen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol am Rückflußkühler erhalten. Der Mischungsschmelzpunkt ergibt die Identität.

Der isomere Methylester wird erhalten durch Lösen des Säurechlorids in Methylalkohol, wobei zu beachten ist, daß das Chlorid nur ganz kurze Zeit mit dem Alkohol in Berührung bleiben darf, da andernfalls untrennbare Gemische beider Ester resultieren. Praktisch wird dies einfach durchgeführt, indem das Chlorid in Alkohol gebracht und die alkoholische Lösung sofort in bereitstehende Sodalösung gegossen wird.

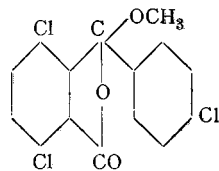
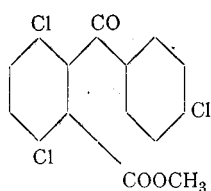
2 g Säure, in etwa 10 cm^3 Thionylchlorid gelöst, werden $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, das Thionylchlorid abdestilliert und das Chlorid wie oben angegeben verarbeitet. Aus der Sodalösung wird der Ester mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein Öl, das durch Reiben mit dem Glasstab in wenigen Minuten zum Erstarren gebracht werden kann. Aus Methylalkohol werden farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt $153/4^\circ$ erhalten. Der Ester gibt mit Schwefelsäure die charakteristische orangegelbe Farbenreaktion der Säure.

0·2018 g Ester ergaben 0·1415 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_9O_3Cl_3$
CH_3	9·3	9·0

Als Struktur wäre für die beiden Ester folgende anzusehen.

n (Schmelzpunkt 90°) ψ (Schmelzpunkt 153°)

Bei Versuchen zur Umwandlung der Ester zeigte sich, daß der ψ -Ester durch Befeuchten mit Thionylchlorid und 12- bis 15stündiges Kochen mit Methylalkohol in den n -Ester umgewandelt werden kann, was berechtigt, diesen Ester als den stabilen anzusehen und ihm obige Strukturformel zu geben. Immerhin scheint die Umwandlungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht eine kleinere zu werden, da selbst nach 15stündigem Kochen der Ester noch eine schwache Gelbfärbung mit Schwefelsäure gibt. Auch der etwas unscharfe Schmelzpunkt deutet noch auf Verunreinigung mit dem ψ -Ester, während bei Mono- und Dichlorbenzoylbenzoesäureestern die Umwandlung in 12 Stunden, in einzelnen Fällen in noch viel kürzerer Zeit vollkommen erreicht war.

Auf dieselbe Weise wurden die beiden isomeren Äthylester dargestellt, und zwar der normale durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol. Aus Äthylalkohol erhält man schöne Krystalle vom Schmelzpunkt $105/6^\circ$.

Der Pseudoester, mit Thionylchlorid und Alkohol dargestellt, erweist sich als weißes Krystallpulver vom Schmelzpunkt $150/51^\circ$. In ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure entsprechen beide den Methylestern. Desgleichen gelingt die Umwandlung des ψ -Esters in den normalen in gleicher Weise wie beim Methylester.

n -Ester: 0·128 g Substanz ergaben 0·084 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3Cl_3$
C_2H_5O	12·5	12·6

ϕ -Ester: 0·159 g Substanz ergaben 0·1036 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3Cl_3$
C_2H_5O	12·5	12·6

Herrn Prof. Dr. Hans Meyer, dem ich auch die Anregung zu dieser kleinen Untersuchung danke, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen verpflichtet.