

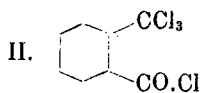
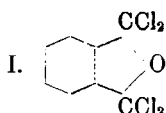
**238. Erwin Ott: Über die Konstitution und das Tautomerie-Gleichgewicht der beiden Phthalsäure-tetrachloride.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 29. April 1922.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das gewöhnliche Phthalylchlorid bei hoher Temperatur erhielt E. Vongerichten<sup>1)</sup> zwei krystallisierte Chloride von der Formel  $C_8H_4OCl_4$ , denen er den Namen Phthalsäure-tetrachloride gab. Diese beiden durch ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Verbindungen, deren Formen auf seine Veranlassung auch krystallographisch gemessen wurden, besitzen nach seinen Angaben die Schmp.  $88^\circ$  und  $47^\circ$ . Das hochschmelzende Tetrachlorid konnte er als »einziges« Reaktionsprodukt auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phthalid bei niedriger, d. h.  $120$ — $140^\circ$  nicht übersteigender Reaktionstemperatur erhalten.

Vongerichten stellte für die beiden Tetrachloride die Formeln I. und II.



auf; er läßt es unentschieden, wie diese beiden Formeln auf die beiden Isomeren zu verteilen sind, da er bei ihren Reaktionen keinerlei Anhaltspunkte für die Beurteilung der Konstitution auffand. Es gelang ihm nicht, eine Umwandlung der beiden Formen in einander zu bewirken. Die Bildung der beiden Chloride aus dem Phthalylchlorid gab ihm aber Veranlassung, für dieses die Lacton-Formel anzunehmen.

Ad. Claus und R. Hoch<sup>2)</sup> erhielten beim Behandeln von Phthalsäure-anhydrid mit Phosphorpentachlorid nach den von Vongerichten angegebenen Versuchsbedingungen »ausschließlich« das hochschmelzende Tetrachlorid und geben an, daß sie die Krystalle der bei  $47^\circ$  schmelzenden isomeren Verbindung bei ihren Versuchen keinnmal beobachten konnten.

Ebenso haben auch R. Anschütz und seine Schüler<sup>3)</sup> weder bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phthalylchlorid

<sup>1)</sup> B. 13, 417 [1880].      <sup>2)</sup> B. 19, 1187 [1886].

<sup>3)</sup> A. J. Kiel, Dissertat., S. 49 [Bonn 1896]; R. Kaltwinkel, Dissertat., S. 26, 59 [Bonn 1914]; V. v. Richters Organische Chemie, neu bearb. von R. Anschütz, 11. Aufl., II. Bd., S. 345 [Bonn 1913].

noch auf Phthalid das niedrig schmelzende Tetrachlorid erhalten können.

Bei Gelegenheit einer zu Vergleichszwecken ausgeführten Darstellung des hochschmelzenden Tetrachlorids hat E. Ott<sup>1)</sup> angegeben, daß dieses Chlorid durch mehrfaches Destillieren unter Atmosphärendruck in die niedrig schmelzende Modifikation verwandelt wird, ohne daß aber die Umlagerung je ganz vollständig gewesen wäre. Aus den im Abschnitt über das Tautomerie-Gleichgewicht der beiden Tetrachloride (S. 2116) mitgeteilten Messungen ergibt sich, daß bei allen Bildungsweisen des hochschmelzenden Tetrachlorids stets auch die niedrig schmelzende Form entstehen muß, da in allen Fällen Reaktionstemperaturen erforderlich sind, die 100° überschreiten. Warum die stets erhebliche Bildung des niedrig schmelzenden Tetrachlorids bisher immer übersehen wurde, ist schwer zu entscheiden. Bei der im Versuchsteil angegebenen Darstellungsmethode aus dem Phthalid, bei welcher von keinem der früheren Autoren die Entstehung der niedrig schmelzenden Form erwähnt wird, wurde 1/8 der Gesamtausbeute als niedrig schmelzendes Tetrachlorid erhalten, obwohl die Versuchsbedingungen mit Absicht möglichst ungünstig für die Bildung dieser Form gewählt worden sind.

#### Konstitution.

A. Haller und A. Guyot<sup>2)</sup> haben auf Grund der Reaktion des hochschmelzenden Tetrachlorids mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und der dabei beobachteten Produkte diesem Chlorid die acyclische Formel II. zuerteilt. Die Unbrauchbarkeit einer durch Aluminiumchlorid bewirkten Reaktion zur Konstitutionsaufklärung in solchen Fällen bedarf keiner weiteren Begründung mehr, seit die umlagernden Eigenschaften dieser Verbindung am Beispiel zahlreicher 1.2-Dicarbonsäurechloride nachgewiesen worden sind<sup>3)</sup>.

Aber auch R. Anschütz und seine Schüler haben sich auf Grund der von ihnen aufgefundenen Zwischenprodukte, Phthalidchlorid ( $\omega$ -Monochlor-*o*-toluylsäurechlorid) und  $\omega$ -Dichlor-*o*-toluylsäurechlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phthalid und der, wie sie glauben, glatten Verwandlung des Dichlor-toluylsäurechlorids in das hochschmelzende Tetrachlorid der

<sup>1)</sup> A. 392, 276 [1912].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 17, 873 [1897]; C. r. 121, 102 [1895] (B. 28, Ref. 771 [1895]).

<sup>3)</sup> A. 392, 246 [1912].

Ansicht von Haller und Guyot angeschlossen und erklären es für »widersinnig, in dem Chlorid vom Schmp.  $88^{\circ}$  ein Lacton anzunehmen«<sup>1)</sup>. Wie vorsichtig man bei der Anwendung chemischer Umsetzungen zur Konstitutionsermittlung in solchen Fällen sein muß, hat die Geschichte des Succinyl- und Phthalylchlorids gelehrt<sup>2)</sup>. Der vorliegende Fall der beiden Phthalsäure-tetrachloride liefert ein neues Beispiel dafür, denn dem hochschmelzenden Tetrachlorid kommt mit Bestimmtheit die Formel I. eines Lactons zu.

Die Grundsätze, nach denen im vorliegenden Fall zur Konstitutionsbestimmung zu verfahren ist, sind bereits bei der Untersuchung von 1,2-Dicarbonensäurechloriden eingehend dargelegt worden: Neben der in einigen Fällen geeigneten Bestimmung der Molekularvolumina<sup>3)</sup> und Molekularrefractionen<sup>4)</sup> und den Absorptionsspektren im ultravioletten Teil des Spektrums<sup>5)</sup> war es vor allem die sehr verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der beiden tautomeren Formen beim Umsatz mit Alkoholen und organischen Basen, die einerseits entscheidenden Einfluß auf die Begründung der Lacton-Formeln hatte, andererseits aber eine bequeme und schnell ausführbare Methode zur Unterscheidung der lactoiden reaktionsträgen von den echten reaktionsfähigen Säurechloriden ergab. Am bequemsten war das verschiedenartige Verhalten bei der Anilid-Bildung zu beobachten, indem bei geeigneten Verdünnungen in homogenen Lösungen nur echte Säurechloride eine sofortige Fällung des gesamten Anilin-Chlorhydrats liefern, während die Lösungen der lactoiden Chloride in den ersten Minuten nach dem Mischen mit der Anilin-Lösung vollkommen klar bleiben und erst ganz allmählich eine Trübung und Ausfällung von Anilin-Chlorhydrat stattfindet. Diese Methode hat bisher bei keinem der untersuchten Beispiele versagt und auch im vorliegenden Fall wieder mit Sicherheit die Erkennung der Konstitution ermöglicht: Versetzt man Benzol-Lösungen der beiden Tetrachloride mit einer Benzol-Lösung von 2 Mol. Anilin, so daß nach dem Vermischen die Tetrachloride mo-

1) Kattwinkel, Dissertat., S. 28 [Bonn 1914].

2) Eine Schilderung der geschichtlichen Entwicklung dieser Konstitutionsfrage findet sich in »E. Ott: Neuere Untersuchungen über Lactone (1907–1915), Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge Ahrens-Herz 26, 14–23 [Stuttgart 1920].«

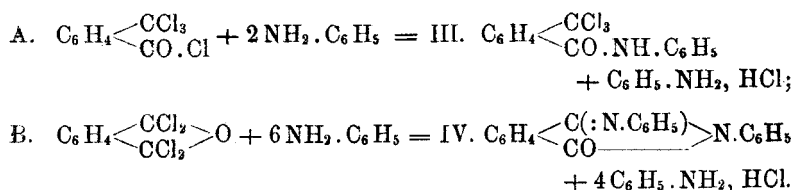
3) A. 392, 246, 251 [1912].

4) K. v. Auwers und M. Schmidt, B. 46, 457 [1913].

5) J. Scheiber, B. 46, 2368, 2370 [1913].

lare Konzentration (257.87 g im Liter) besitzen, so reagiert nur das niedrig schmelzende Tetrachlorid unter Selbsterwärmung augenblicklich mit der Base, wobei sich die Lösung nach wenigen Sekunden in einen dicken, weißen Brei verwandelt. Die Lösung des hochschmelzenden Tetrachlorids bleibt längere Zeit vollkommen klar und trübt sich erst ganz allmählich; nach 12 Stdn. haben sich bei 15° kaum wägbare Flocken ausgeschieden, die Vollendung der Ausscheidung des Anilin-Chlorhydrats, das unter diesen Umständen schön krystallisiert, erfordert bei diesen Versuchsbedingungen die Zeit von mehreren Wochen.

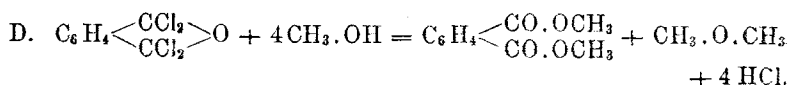
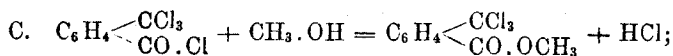
Während aber die beiden *o*-Phthalylchloride trotz der sehr verschiedenen Reaktionszeiten ein und dasselbe Dianilid lieferten, was dem in allen bisher untersuchten Beispielen von 1.2-Dicarbonensäurechloriden festgestellten Reaktionsverlauf durchaus entspricht, ist der Reaktionsverlauf bei den beiden Tetrachloriden ein ganz verschiedener:



Das nach der Gleichung A. entstehende, bisher unbekannte Anilid der Benzotrichlorid-*o*-carbonsäure (III.) scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig mit dem Anilin-Chlorhydrat ab. Der mit Benzol und Äther ausgewaschene Niederschlag wird in der früher beschriebenen Weise nach dem Trocknen und Wägen durch Waschen mit Wasser von Anilin-Chlorhydrat befreit, wonach eine zweite Wägung die Menge des letzteren ergibt. Da der Umsatz in der genannten molaren Lösung nach 1/2-stündigem Stehen stets vollständig war, während bei der Reaktion des Lactons nach Gleichung B. in dieser Zeit noch keine Trübung eintritt, eignet sich diese Fällungsreaktion zur quantitativen Bestimmung des niedrig schmelzenden Tetrachlorids in Gemischen mit dem Lacton, wovon zur Bestimmung der Zusammensetzung der Gemische bei der Untersuchung des Tautomerie-Gleichgewichtes Gebrauch gemacht wurde (vergl. 3. Abschnitt). Bei der Reaktion B. des Lactons können Zwischenprodukte der Reaktion nicht nachgewiesen werden, der Austausch der vier Chloratome vollzieht sich gleichzeitig, und der Reaktionsverlauf entspricht auch bei Zimmertemperatur vollkommen dem

schon von Vongerichten bei erhöhter Temperatur festgestellt, durch die Gleichung B. wiedergegebenen. Da aber das bei der Gleichung A. entstehende Anilid beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin in das Phthaldianil (IV.) der Gleichung B. verwandelt wird, glaubte Vongerichten, der den Umsatz nur bei erhöhter Temperatur und ohne Verdünnungsmittel ausführte, annehmen zu müssen, beide Tetrachloride reagierten in derselben Weise gegenüber Anilin, und es lasse sich kein Anhaltspunkt für die Erkennung der Konstitution dabei gewinnen.

Auch bei der Reaktion mit Methylalkohol in  $n/2$ -methylalkoholischer Lösung ist der Reaktionsverlauf im Gegensatz zu den bisher untersuchten Beispielen von 1,2-Dicarbonsäurechloriden bei den beiden Tetrachloriden gänzlich verschieden:



Bei dem echten Säurechlorid ist die Reaktion nach etwa 6 Stdn. beendet, wobei nur das eine Chloratom der Säurechloridgruppe in Reaktion tritt, während die drei Chloratome der Benzotrichloridgruppe unter diesen Versuchsbedingungen nicht an der Reaktion teilnehmen, was dem Verhalten des Benzotrichlorids wie auch der  $\omega$ -Mono- und -Dichlor-toluylsäurechloride  $CH_2Cl.C_6H_4.CO.Cl$  und  $CHCl_2.C_6H_4.CO.Cl$  vollkommen entspricht. Beim Lacton ist die Reaktion nach etwa 24 Stdn. beendet, wobei aber **alle vier** Chloratome, wie es der Formel entspricht, vollkommen gleichartig in Reaktion getreten sind. Infolge dieser relativ großen Reaktionsgeschwindigkeit des Lactons und der nur geringen des echten Säurechlorids gegenüber Methylalkohol ist eine quantitative Bestimmung des Säurechlorids neben dem Lacton durch Titration der gebildeten Chlorwasserstoffsäure hier nicht möglich. Von der oben erwähnten Tatsache, daß beim niedrig schmelzenden Phthalyltetrachlorid die Reaktion der Säurechloridgruppe mit Methylalkohol in  $n/2$ -Lösung eine Reaktionszeit von 6 Stdn. erfordert, während bei allen bisher geprüften echten 1,2-Dicarbonsäurechloriden sogar in  $n/5$ -Lösung die Reaktion mit unmeßbar großer Geschwindigkeit verläuft, soll im folgenden Abschnitt noch ausführlicher die Rede sein.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten, vor allem gegenüber Anilin, hat also bei den beiden Tetrachloriden der Phthalsäure, wie in allen bisher untersuchten früheren

Fällen eine sichere Erkennung der Konstitution ermöglicht. Im Gegensatz zu den früher untersuchten Beispielen von 1.2-Dicarbonsäurechloriden kommt hier noch ein ganz andersartiger Verlauf der Reaktion sowohl gegen Anilin als auch gegen Methylalkohol der Konstitutionsermittlung zu Hilfe. Es ist daher zu erwarten, daß die Heranziehung der allgemeinen rein physikalischen Methoden der Konstitutionsermittlung, wie die Bestimmung von Refraktion und Absorption, wie in den früheren Fällen nur eine Bestätigung der gewonnenen Ergebnisse bringen kann. Da aber durch diese Methoden ein ganz anderes Prinzip der Konstitutionsermittlung zur Geltung kommt, vermögen sie doch eine wertvolle Ergänzung der auf dem anderen Wege durchgeführten Konstitutionsbestimmung zu liefern und die Sicherheit der Beweisführung zu erhöhen. Von den genannten Methoden erscheint für den vorliegenden Fall am geeignetsten die Messung der Lichtabsorption, da die Bestimmung der Refraktion wegen der hohen Schmelzpunkte der beiden Chloride bekanntlich Schwierigkeiten bereitet.

Die durch die Kurven 2 und 4 in Figur 1 wiedergegebenen Absorptionsspektren der beiden Phthalsäure-tetrachloride im Ultraviolett lassen den zu erwartenden Unterschied in besonders überzeugender Weise hervortreten, der Vergleich mit den Absorptionen der beiden *o*-Phthalylchloride, deren Kurven 1 und 3 neu bestimmt<sup>1)</sup> wurden, erhöht die Sicherheit der Beweisführung weiter in erwünschter Weise.

Bei der Beurteilung der Absorptionen ist zunächst darauf hinzuweisen, daß im Benzotrichlorid-*o*-carbonsäurechlorid (niedrig schmelzenden Phthalsäure-tetrachlorid) eine Carbonyl-Doppelbindung vorhanden ist, die im  $\omega, \omega'$ -Tetrachlor-phthalan (hochschmelzenden Phthalsäure-tetrachlorid) durch den Lacton-Ringschluß verschwunden ist. Das echte Säurechlorid (Kurve 2) muß also als die ungesättigtere Verbindung die stärkere Absorption besitzen, was aus dem Vergleich der beiden Kurven 2 und 4 ganz unzweideutig hervorgeht. Bei den beiden *o*-Phthalsäuredichloriden (1 und 3) ist ein Unterschied in demselben Sinne zu beobachten. Die Differenz im Absorptionsvermögen ist hier aber längst nicht so bedeutend wie bei den beiden Tetrachloriden, denn in diesem Fall ist auch beim Lacton noch eine Carbonyl-Doppelbindung vorhanden. Die Verringerung der ungesättigten Na-

---

<sup>1)</sup> Frühere Bestimmung in ätherischer Lösung vergl. J. Scheiber, B. 46, 2370 [1913].

tur des gewöhnlichen *o*-Phthalylchlorids beim Übergang in das Lacton unter Verlust der einen von zwei Carbonylgruppen ist daher nicht von so starkem Einfluß auf die Verminderung der Lichtabsorption wie das völlige Verschwinden der einzigen Carbonylgruppe beim Beispiel der beiden Tetrachloride.

Es ist ferner aus dem nahen Zusammenliegen der Absorptionskurven des lactoiden (*äsymm.*) Phthalylchlorids (3) und des *acycl.* Tetrachlorids (2) zu entnehmen, daß ihre Carbonyl-Doppelbindungen in bezug auf ihre ungesättigte Natur einander sehr nahe stehen und daher auch ungefähr gleiches Additionsvermögen besitzen sollten. Daß dies in der Tat der Fall ist, findet seinen Ausdruck in dem nahen Zusammenliegen auch der Konstanten ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten, die gegenüber Methylalkohol zu 0.0048 und 0.003 gefunden wurden<sup>1)</sup>. Dem etwas stärker absorbierenden Tetrachlorid entspricht auch die etwas höhere Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit.

#### Über die Reaktionsfähigkeit der Säurechloride und ihre Abhängigkeit von der Konstitution<sup>2)</sup>.

Im vorangehenden Abschnitt ist erwähnt worden, daß sich die Säurechloridgruppe des Benzotrichlorid-*o*-carbonsäurechlorids von den Säurechloridgruppen aller bisher untersuchten 1.2-Dicarbonsäurechloride durch eine ganz auffallende Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl gegenüber Anilin als auch gegenüber Methylalkohol unterscheidet. Im letzteren Fall waren, wie schon erwähnt, etwa 6 Stdn. bis zur Vollendung der Reaktion in  $n_2$ -Lösung erforderlich. Um über die zu vermutende sterische Hinderung durch die *ortho*-ständige Trichlor-methylgruppe Klarheit zu erhalten, wurde zum Vergleich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Säurechloridgruppe im Benzoylchlorid, dem *o*-Toluylsäurechlorid und den zuerst von R. Anschütz und seinen Schülern beschriebenen  $\omega$ -Mono- und -Dichlor-toluylsäurechloriden gegenüber Anilin und Methylalkohol bestimmt, wobei sehr merkwürdige Beobachtungen gemacht wurden: Auch das Benzoylchlorid zeigt gegenüber den aliphatischen Säurechloriden und allen bisher untersuchten echten 1.2-Dicarbonsäurechloriden (also auch dem *symm.* *o*-Phthalylchlorid) eine ganz

<sup>1)</sup> Die Konstante 0.003 des *äsymm.* Phthalylchlorids wurde aus der früher bestimmten Kurve (A. 392, 281 [1912]) berechnet.

<sup>2)</sup> Experimentell mitbearbeitet von Wilhelm Schumacher (Dissertat. Münster 1921).

auffallende Verminderung der Reaktionsfähigkeit bei der Einwirkung der genannten Reagenzien in homogener Lösung. So

Fig 1.

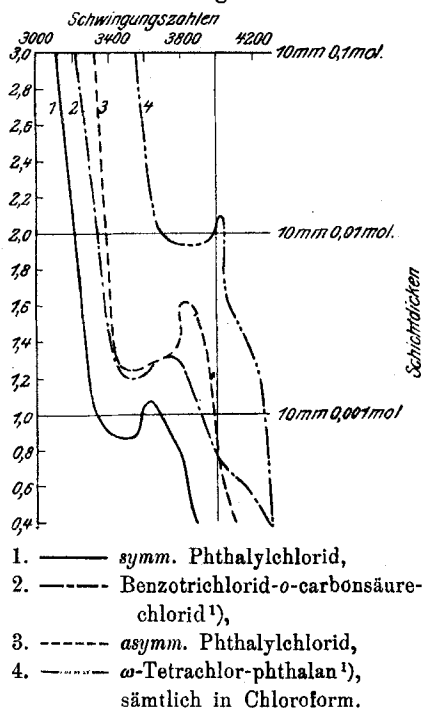
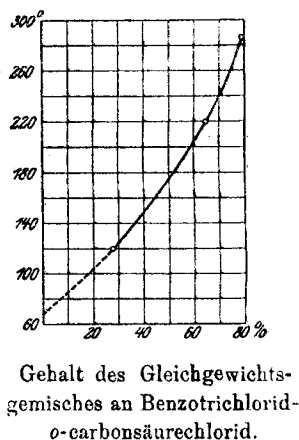


Fig. 2.



erfordert die Bildung des Benzoesäure-methylesters aus dem Chlorid in  $n/2$ -methylalkoholischer Lösung bei 15° mehr als  $1/2$  Stde. bis zu ihrer Beendigung, die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit des Chlorids gegenüber Methylalkohol wurde zu 0.05 bestimmt. Die Einführung der Methylgruppe in *ortho*-Stellung bewirkt aber keine weitere Verminderung der Reaktionsfähigkeit, sondern steigert dieselbe ganz im Gegenteil bis an die Grenze der Meßbarkeit: Die Konstante des *o*-Toluylsäurechlorids gegenüber Methylalkohol ergab sich bei 15° zu 0.2—0.3. Die Ein-

<sup>1)</sup> Bei der Nomenclatur der beiden Phthalsäure-tetrachloride wurde die bei den 1,2-Dicarbonsäurechloriden gebräuchliche Bezeichnungsweise »symm.« und »asymm.« zur Unterscheidung vermieden, weil man gewohnt ist, unter dem Namen »symm.« Chlorid das acyclische, unter dem »asymm.« das Lacton zu verstehen, während hier das Lacton symm. das acyclische Chlorid asymm. gebaut ist. Ich möchte daher zur Vermeidung von Verwechslungen vorschlagen, die Bezeichnungen »symm.« und »asymm.« hier nicht anzuwenden.



führung von ein und zwei Chloratomen in die Seitenkette des *o*-Toluylsäurechlorids bewirkt keine Verminderung seiner Reaktionsfähigkeit, mit der Substitution auch des dritten Wasserstoffatoms der Seitenkette durch Chlor aber fällt die Reaktionsgeschwindigkeit ganz unvermittelt weit unter die des Benzoylchlorids, die Konstante des  $\omega$ -Trichlor-*o*-toluylsäurechlorids (niedrig schmelzenden Phthalsäure-tetrachlorids) gegenüber Methylalkohol bei 15° wurde zu 0.0048 bestimmt, sie beträgt also nur noch  $\frac{1}{10}$  von der des Benzoylchlorids (0.05) und nur  $\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{60}$  von den Konstanten des *o*-Toluylsäurechlorids und seiner  $\omega$ -Mono- und -Dichloroderivate. Auch im Verhalten gegenüber Anilin treten diese Unterschiede in entsprechender Weise hervor, weshalb zur sofortigen Ausfällung des  $\omega$ -Trichlor-*o*-toluylsäurechlorids eine Erhöhung der Konzentration bis zur *n*-Lösung erforderlich war, während in den früheren Fällen die echten Säurechloride schon in  $\frac{n}{50}$ -Lösungen sofort vollständig mit der Base in Reaktion traten.

#### Über das Tautomerie-Gleichgewicht der beiden Phthalsäure-tetrachloride.

Wie bereits erwähnt worden ist, stellt sich zwischen den beiden Phthalsäure-tetrachloriden ein Tautomerie-Gleichgewicht ein, sobald eines der beiden Chloride geschmolzen wird. Die Lage des Gleichgewichts ist eine Funktion der Temperatur. Wie ebenfalls schon mitgeteilt worden ist, läßt sich in Gemischen der beiden Chloride die niedrig schmelzende, reaktionsfähige Form in molarer Benzollösung durch Fällung mit Anilin quantitativ bestimmen, wobei das ausgefällte Anilin-Chlorhydrat in der bereits früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> die Bestimmungsform bildet. Dieser Anteil am Gleichgewichtsgemisch wurde für die Temperaturen 120°, 220° und den korr. Sdp.<sub>760</sub> 286.5° vom reinen Lacton ausgehend ermittelt; auf der Abszisse der graphischen Darstellung in Figur 2 sind daher die Mengen an Benzotrichlorid-*o*-carbonsäurechlorid, in Prozenten ausgedrückt, auf der Ordinate die Temperaturen aufgetragen worden.

Aus dem Verlauf der so erhaltenen Kurve ergibt sich zunächst, daß beide Formen nach Belieben bloß durch die Veränderung der Temperatur ineinander umgewandelt werden können, das Lacton jedoch im Höchstfall bis zu 80 % in das niedrig schmelzende acyclische Säurechlorid übergehen kann, was dem früher<sup>2)</sup> mitge-

<sup>1)</sup> A. 392, 282 [1912].

<sup>2)</sup> A. 392, 276 [1912].

teilten Versuchsergebnis entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Einstellung der Gleichgewichte ist aber stets, auch bei den hohen Temperaturen, eine deutlich meßbare, bei den tieferen Temperaturen sogar eine recht geringe. Ganz entsprechendes ist in der früheren Mitteilung über die Umlagerung der 1,2-Dicarbon-säurechloride mehrfach erwähnt worden<sup>1)</sup>. Alle bisher in der Literatur beschriebenen Tautomeriefälle beruhen auf dem Wandern von Wasserstoff-Atomen. Soweit hier Messungen oder Hinweise auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der tautomeren Umlagerungen vorliegen, sind aber diese Geschwindigkeiten stets ganz erheblich größere als beim Wandern von Halogen-Atomen. Infolgedessen tritt die Einstellung der Gleichgewichte beim tautomeren Wandern von Wasserstoff-Atomen schon in Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur ein, wofür die Untersuchungen über den Acetessigester, Diacet-bernsteinester, vor allem aber die infolge der damit verbundenen Änderung des optischen Drehungsvermögens so gut zu verfolgenden Vorgänge der Mutarotation bei Oxo-Cyclo-Desmotropie genügend Beispiele gebracht haben<sup>2)</sup>. Die tautomere Wanderung von Halogen-Atomen erfolgt, der größeren Masse der Atome durchaus entsprechend, also stets viel langsamer, Umlagerungen in Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sind daher hier nicht nachgewiesen worden. Aus dem Verlauf der Gleichgewichtskurve ergibt sich, daß bei Temperaturen unterhalb von 70° das Gebiet der Existenzfähigkeit des acyclischen Tetrachlorids aufhören muß. Diese Folgerung findet eine Bestätigung insofern, als sich zwar das ganz reine, vor katalytischen Einflüssen (Feuchtigkeit und damit verbundene Chlorwasserstoff-Bildung) bewahrte Chlorid vom Schmp. 43° im kristallisierten Zustand ganz unverändert aufbewahren läßt (der Schmp. war nach 1/2-jähriger Aufbewahrung unverändert), im geschmolzenen Zustand bei 57.5° aber allmählich sich umlagert. Die Umlagerungsgeschwindigkeit der acyclischen Form in das Lacton ist aber eine sehr geringe, ganz außerordentlich viel geringer als der umgekehrte Übergang des Lactons in das acyclische Chlorid. Nach 4-wöchigem ununterbrochenen Erhitzen einer eingeschmolzenen Probe von Chlorid vom Schmp. 43° im Dampf von siedendem Aceton auf 57.5° war erst eine geringe Depression des Schmelzpunktes festzustellen, indem das Präparat nun von etwa 38° ab

<sup>1)</sup> A. 392, 252, 253, 258, 270, 275 [1912].

<sup>2)</sup> Zusammenstellung in V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Band I, Teil II, S. 915, 1137, 1212 [2. Aufl., Leipzig 1913].

sinterte und bei etwa  $40^{\circ}$  schmolz, so daß die nach dem Kurvenverlauf zu erwartende gänzliche Umlagerung nicht abgewartet und daher nicht nachgeprüft werden konnte. Auch bei  $115^{\circ}$  ist der Übergang der reinen acyclischen Form in das Lacton noch sehr langsam, er war nach 7 Wochen ununterbrochenen Erwärmens einer eingeschmolzenen Probe durch siedenden Eisessig ( $115^{\circ}$ ) noch nicht annähernd beendet, sondern erst bis zu einem Gehalt von noch 42.88% (korr.) an acyclischem Chlorid fortgeschritten, während die Kurve ein Zurückgehen bis auf etwa 23% verlangt, welches Gleichgewicht vom Lacton ausgehend bei  $115^{\circ}$  nach kurzem Schmelzen erreicht werden kann (gefunden 22.66%). Aus dieser Beobachtung geht die außerordentliche Langsamkeit des tautomeren Wanderns von Halogen-Atomen gegenüber der Leichtbeweglichkeit der Wasserstoff-Atome am deutlichsten hervor.

Im Gegensatz hierzu war der umgekehrte Übergang des Lactons in das acyclische Chlorid schon bei Temperaturen von  $120^{\circ}$ , ganz besonders aber bei  $220^{\circ}$  schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde. in der Hauptsache den Gleichgewichtslagen entsprechend beendet, bei weiterem Erhitzen ging die Umlagerung (jetzt allerdings ebenfalls sehr langsam) nur noch wenig weiter. Es ist wahrscheinlich, daß dieser große Unterschied der Umlagerungsgeschwindigkeiten z. T. auf katalytische Einflüsse zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu dem viel beständigeren, unzersetzt zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzenden acyclischen Chlorid, färbt sich nämlich das Lacton beim Schmelzen stets mehr oder weniger rötlich-violett, bei Anwendung höherer Temperaturen, z. B.  $220^{\circ}$ , beobachtet man dabei das Auftreten von Chlorwasserstoff und Phosgen. Letzteres ist schon früher als ganz besonders charakteristisches Spaltungsstück bei der Zersetzung lactoider Säuredichloride bezeichnet worden<sup>1)</sup>, weil sich seine Bildung auf das beste mit dem bei  $\beta$ -Lactonen als charakteristisches Spaltungsstück auftretenden Kohlendioxyd in Parallele setzen läßt.

Eine weitere Bestätigung erhält diese Annahme katalytischer Einflüsse, indem beobachtet wurde, daß beim Erhitzen von Gemischen der beiden Tautomeren, auch das acyclische Chlorid gelegentlich mit großer Reaktionsgeschwindigkeit in das Lacton übergehen kann: 155 g Lacton wurden geschmolzen und  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $220^{\circ}$  erhitzt, dann schnell im Vakuum von 12 mm überdestilliert, worauf eine durch Anilin-Fällung ausgeführte Bestimmung des

<sup>1)</sup> A. 392, 253, 261 [1912]

acyclischen Anteils 64.13 % (korr.)<sup>1)</sup> ergab, was annähernd dem der Gleichgewichtslage bei 220° (64.82 %) entspricht. Das Gemisch wurde nun wiederum 1 Stde. auf 220° erhitzt und im Vakuum schnell überdestilliert, worauf eine Bestimmung des acyclischen Anteils nur noch 50.16 % (korr.) ergab, was sich schon der Gleichgewichtslage bei der Siedetemperatur (138—145°) des Chlorid-Gemisches im Vakuum nähert (35—40 % an acyclischem Chlorid). Es wurde nun das Gemisch wieder 16 Std. auf 220° erhitzt und, ohne zu destillieren, eine Probe entnommen, deren Gehalt an acyclischem Chlorid wieder normal zu 64.34 % (korr.) gefunden wurde. Es wurde alsdann 72 Std. auf 220° erhitzt, wonach sich trotz schneller Destillation im Vakuum das Gleichgewicht nicht wieder verschob, indem eine Bestimmung im Destillat den Wert 64.82 % (korr.) für den Gehalt an acyclischem Tetrachlorid ergab, der nun als der Höchstwert der beobachteten bei der Konstruktion der angegebenen Kurve Verwendung fand für die bei 220° geltende Gleichgewichtslage.

Es ist aus diesem Beispiel sowohl die Laune katalytischer Einflüsse und die Bedeutung, welche der Übergang in den Dampfzustand für die Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit des Säurechlorids in das Lacton besitzt, als auch das Verfahren, das zur Bestimmung der Kurvenpunkte Anwendung fand, sowie die dabei beobachtete Übereinstimmung der gemessenen Werte untereinander zu ersehen. In ganz entsprechender Weise wurde bei einem durch kurzes Sieden unter Atmosphärendruck hergestellten Gemisch ohne Destillation 72.04 % (korr.) acyclischer Anteil, nach zweimaliger Vakuumdestillation nur noch 43.73 % (korr.) gefunden, was sich noch mehr als im ersten Fall (mit nur einmaliger Vakuum-Destillation) der Gleichgewichtslage (35—40 %) beim Siedepunkt im Vakuum annähert. Nach darauffolgendem 1/2-stünd. Sieden unter Atmosphärendruck und Entnahme einer Probe aus der kochenden Mischung mittels einer Pipette ergab sich der bei der Kurve verwendete Wert von 78.04 % (korr.) für 286.5°, dem korr. Siedepunkt bei 760 mm.

Zur praktischen Nutzenanwendung für die möglichst vollständige präparative Umwandlung des leicht zugänglichen Lactons in das bisher in größeren Mengen gar nicht zugängliche acyclische Chlorid ergibt sich aus den geschilderten Beobachtungen und Messungen folgender einfacher Weg:

<sup>1)</sup> Über die durch den konstanten analytischen Fehler der Methode notwendig gemachte Erhöhung der direkt gemessenen Werte um 3 % vom gewogenen Anilin-Chlorhydrat vergl. auch S. 2125.

Das Lacton wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $220^{\circ}$  erhitzt und schnell im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe überdestilliert. Das sich beim Wiedererhitzen fast nicht mehr zersetzende Tautomeren-Gemisch wird nun  $\frac{1}{2}$  Stde. im Sieden unter Atmosphärendruck erhalten und durch Eingießen in eine große Porzellanschale möglichst schnell abgekühlt. Durch fraktionierte Krystallisation aus niedrig (bis  $50^{\circ}$ ) siedendem Petroläther kann nun das Hauptprodukt, das acyclische Chlorid, leicht rein gewonnen werden. Zur leichteren Reinigung empfiehlt es sich aber, auf die Gefahr einer Wiedermulagerung hin, das Rohchlorid bei möglichst niedriger Temperatur, also im Hochvakuum unterhalb von 1 mm Druck, zu fraktionieren<sup>1)</sup>. Zuerst geht dabei das im Gemisch noch vorhandene, im Destillat sogleich erstarrende Lacton über, dann folgt das flüssig bleibende acyclische Chlorid. Es gelingt so, erstens ein farblos wasserklares, zur weiteren Reinigung durch Krystallisation sehr geeignetes Rohchlorid zu erhalten, dann aber den Gehalt an acyclischem Chlorid in den höheren Fraktionen noch beträchtlich über die Gleichgewichtslage von 78.04% beim Siedepunkt zu steigern, nämlich bis auf 86.5%. Diese Zahl wurde in guter Übereinstimmung bei mehreren Fraktionierungen konstant gefunden und scheint damit den Höchstwert der möglichen Anreicherung des Tautomeren-Gemisches an acyclischer Form auf thermischem Wege darzustellen, ihre Konstanz weist zugleich auf irgend eine physikalische Ursache (z. B. ein konstant siedendes Gemisch) hin.

Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren mit dem Quarzspektrographen und der Auswertung der Messungen wurde ich in geschickter Weise von Hrn. Dr. Wilhelm Manecke, Mitarbeiter von Hrn. Prof. Ley, der in liebenswürdigster Weise die Benutzung seiner Apparaturen gestattet, unterstützt, wofür ich meinen besten Dank aussprechen möchte. Der Anteil meines Mitarbeiters Dr. Wilhelm Schumacher an der Konstitutionsermittlung geht aus seiner Dissertation hervor und ist auch in dieser Mitteilung durch Fußnoten kenntlich gemacht worden. Auch ihm möchte ich für seine eifrige und geschickte Unterstützung danken.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der beiden Tetrachloride aus Phthalid.

377 g des nach dem schönen Verfahren von Reißert<sup>2)</sup> sehr leicht zugänglichen Phthalids wurden mit etwa 1800 g Phosphorpentachlorid (ber. 1776 g, der anzuwendende Überschuß ergibt sich jeweils aus dem Gehalt des Chlorids an Verunreinigungen durch Phosphortri- und -oxychlorid) im Wasserbad am absteigenden Kühler solange auf  $100^{\circ}$  erwärmt, bis kein Phosphortrichlorid mehr abdestillierte, und dann an der Wasserstrahl-Pumpe durch Abdestillieren bis zu einer Badtemperatur von  $100^{\circ}$  von

<sup>1)</sup> Die Destillation wird dabei, durch Anwendung der bekannter Apparate und Methoden, zum Wechseln der Vorlagen nicht unterbrochen.

<sup>2)</sup> B 46, 1489 [1913].

Phosphoroxychlorid betreit. Bei der darauffolgenden Vakuum-De-  
stillation wurden 3 Fraktionen aufgefangan: Aus dem geringen,  
bei 15 mm Druck bis 135° übergehenden Vorlauf wird das hier  
mit übergehende, noch unveränderte Phosphorpentachlorid durch  
Eiswasser zerstört, wobei 10 g hochschmelzendes Tetrachlorid zu-  
rückblieben. Die erste von 140–150° übergehende Fraktion, 268 g,  
erstarrte bis auf etwa 21 g, die möglichst durch Absaugen abge-  
trennt wurden, die zweite bei der gleichen Temperatur übergehende  
Fraktion von 378 g erstarrte bis auf ebenfalls durch Absaugen ab-  
zutrennende 64 g. Durch einmalige Krystallisation der festen An-  
teile wurden 358 g rohes hochschmelzendes Chlorid (49.3%  
der Theorie oder 54.6% des erhaltenen Gesamtchlorids) erhalten.  
Die nicht mehr krystallisierbaren Endmutterlaugen von den Petrol-  
äther-Krystallisationen wurden mit den abgesaugten flüssigen An-  
teilen vereinigt und im Hochvakuum (>1 mm) Druck fraktioniert.  
Die ersten Fraktionen erstarren teilweise und liefern noch Lac-  
ton, das der obigen Gesamtausbeute schon beigerechnet ist; die  
mittleren Fraktionen blieben flüssig und enthalten nicht krystalli-  
sierende, unvollständig chlorierte Zwischenprodukte; die höchste  
Fraktion erstarrte beim Impfen mit niedrig schmelzendem  
Chlorid zu einem bereits recht reinen Rohchlorid, das nach dem  
Absaugen und Abpressen bereits bei 42° schmolz, und aus dem sich  
durch zweimalige Krystallisation aus Petroläther ganz reines Tetra-  
chlorid vom Schmp. 43° gewinnen ließ. Die Gesamtausbeute an die-  
sem betrug etwa 50 g (7% der Theorie).

Die Darstellung dieses niedrig schmelzenden Chlorids durch  
Umlagerung aus reinem Lacton ist bereits bei dem Abschnitt  
über das Tautomerie-Gleichgewicht erwähnt worden.

Die (unkorr.) Schmelzpunkte der beiden Tetrachloride wur-  
den nach häufiger fraktionierter Krystallisation aus Petroläther, die  
bis zur Konstanz der Schmelzpunkte fortgesetzt worden war, zu  
85–86° und 43° bestimmt, sind also etwas niedriger als die von  
Vongerichten angegebenen 88° und 47°. Der Schmelzpunkt des  
höherschmelzenden Lactons ist ebensowenig wie der des *asym.*  
Phthalylchlorids (88–89°) vollkommen scharf, was mit der bei  
dieser Temperatur bereits einsetzenden Umlagerung in die *acycli-*  
schen Formen zusammenhängt, der des *acycl.* Tetrachlorids 43°  
ist dagegen sehr scharf infolge der bei dieser Temperatur noch sehr  
geringen Umlagerungsgeschwindigkeit.

Die Siedepunkte der beiden reinen Formen sind auch bei  
0.2 mm Druck nicht scharf. Das Lacton geht dabei zwischen  
90 und 105°, das *acycl.* Säurechlorid zwischen 115 und 120°

über. Aus den sehr unscharfen Schmp. 65—80° des destillierten Lactons und 25—30° des destillierten *acycl.* Tetrachlorids geht hervor, daß dabei stets ein Teil umgelagert worden ist, vor allem natürlich bei der Destillation des Lactons.

## Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten.

### I. Benzoylchlorid.

#### 1. Gegenüber Anilin in Benzol-Lösung<sup>1)</sup>.

Konzentrationen	$n/5$		$n/10$		$n/25$		$n/50$	
Zeit in Min. . .	0	1—2	1	15	2	30—45	2	120—180
Umsatz in % . .	92.5	96.2	54.6	95.3	55.4	95.4	32.9	97.1

Die Bestimmungsform bildete in der früher beschriebenen Weise<sup>2)</sup> das ausgefällte Anilin-Chlorhydrat, wobei die erhaltenen Werte stets um etwa 3% zu niedrig ausfallen, was bei den in der Tabelle angegebenen nicht korrigiert wurde. Die früher gemessenen 1,2-Dicarbonsäurechloride reagierten alle schon in  $n/50$ -Lösungen momentan vollständig, aliphatische Chloride, wie das Acetylchlorid, auch noch in  $n/100$ -Lösung.

#### 2. Gegenüber Methylalkohol in $n/2$ -methylalkoholischer Lösung bei 15°.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Zeit in Min. . .	1½	4½	9	12¼	19	24	30	(110)
Umsatz in % . .	40.6	(53.0)	77.2	84.15	(89.6)	96.0	97.5	100

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden aus der durch zeitweise Kühlung möglichst auf 15° gehaltenen Lösung zu den genannten Zeiten 2 ccm herauspipettiert und mit etwa 20 ccm Wasser und 10 ccm Chloroform (zum Aufnehmen des Ester-Chlorid-Gemisches) versetzt. Die Titration der gebildeten Salzsäure als Maß für den eingetretenen Umsatz wurde alsdann unter Anwendung von  $n/10$ -Barytlauge mit Phenol-phthalein ausgeführt, bis die eintretende Rotfärbung beim Umschütteln einige Sekunden bestehen blieb. Die Berechnung der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, da die Menge des Methylalkohols konstant gesetzt werden kann. Als Beginn der Reaktion kann bei der Berechnung nicht der Zeitpunkt des Mischens verwendet werden, weil beim Zusatz des Methylalkohols zu dem im Maßkolben abgewogenen Chlorid die Konzentration zunächst größer ist, besonders bei der Anwendung der kristallisierten Chloride, bei denen das Auffüllen bis zur Marke erst nach beendeter Auflösung erfolgen kann, und auch weil beim Mischen bzw. Auflösen ein Konstanthalten der Temperatur nicht möglich

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. von W. Schumacher [Münster 1922].

<sup>2)</sup> A. 392, 282 [1912].

ist. Die erste Titration wird also bei der Berechnung als Beginn der Reaktion betrachtet, der davor liegende Teil der Reaktion ( $1\frac{1}{2}$  Min.) ist stets mit erheblich größerer Geschwindigkeit erfolgt. Durch Kombination der Messungen 1–3, 1–4, 1–6, 1–7 (unter Vernachlässigung der zu stark herausfallenden Werte der Messungen 2 und 5) ergeben sich für die Konstante des Benzoylchlorids die Werte: 0.0554, 0.0534, 0.0522, 0.0484, im Mittel also wird  $C = 0.0523$ . In derselben Weise wurden die nachfolgenden Messungen der anderen Chloride ausgeführt.

## II. *o*-Toluylsäurechlorid.

Gegenüber Methylalkohol in  $n/2$ -Lösung bei  $15^\circ$ .

Zeit in Min. . .	etwa 3	6	10.5	(15.5)
Umsatz in % . .	96.1	98.5	99.0	100

Infolge der sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit und kaum konstant zu haltenden Temperatur sind genauere Bestimmungen unter diesen Versuchsbedingungen nicht möglich, aus der oben stehenden Messung und einer zweiten ergibt sich  $C$  zu 0.2–0.3.

## III. $\omega$ -Dichlor-*o*-toluylsäurechlorid.

Das Chlorid wurde nach den Angaben von R. Kattwinkel<sup>1)</sup> durch Chlorierung von Toluylsäurechlorid bei  $150^\circ$  dargestellt. Die sorgfältig fraktionierte Mittelfraktion vom Sdp.  $125.5$ – $133.5$ – $134^\circ$  erstarrte beim Aufbewahren zum größten Teil, Schmp.  $29^\circ$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Methylalkohol bei  $15^\circ$  ist ebenso groß wie beim *o*-Toluylsäurechlorid:

Zeit in Min. . . .	2	$5\frac{3}{4}$	(10)
Umsatz in % . . .	93.6	99	100

## VI. $\omega$ -Trichlor-*o*-toluylsäurechlorid (Schmp. $43^\circ$ )

(niedrig schmelzendes Phthalsäure-tetrachlorid).

### 1. Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Methylalkohol in $n/2$ -Lösung bei $15^\circ$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zeit in Min. . .	10	20	30	50	80	110	170	250	360	(480)
Umsatz in % . .	21.8	(28.7)	(35.6)	48.5	(67.3)	75.2	88.1	94.05	98.0	100

Durch Kombination der Messungen 1–4, 1–6, 1–7, 1–8, 1–9 unter Vernachlässigung der zu stark abweichenden Werte von 2, 3, 5 ergeben sich für die Konstante die Zahlen 0.00454, 0.00499, 0.00511, 0.00466, 0.00456, das Mittel dieser Werte ergibt für  $C = 0.00477$ .

Bei längerem Stehen, z. B. nach 23 und 44 Stdn., nimmt die Salzsäuremenge nicht mehr zu, indem die Gruppe  $-CCl_3$  nicht an der Reaktion teilnimmt.

<sup>1)</sup> Dissertat., S. 37 [Bonn 1914].



Das Reaktionsprodukt, der Methylester der  $\omega$ -Trichlor-*o*-toluylsäure (Benzotrichlorid-*o*-carbonsäure) wird durch Eindampfen der methylalkoholischen Lösung im Vakuum erhalten. Er siedet unter 1 mm Druck bei 125° (korr.).

0.3150 g Sbst.: 0.4845 g CO<sub>2</sub>, 0.1331 g H<sub>2</sub>O. -- 0.2112 g Sbst.: 0.1161 g AgCl. — 0.3458 g Sbst. (Vorlauf): 0.5833 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 39.76, H 2.92, Cl 44.06.

Gef. » 41.95, » 4.72, » 42.18 (41.71).

Der bei der Analyse zu niedrig gefundene Halogen-Gehalt, dem ein zu hoher Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt entspricht, deutet auf die Anwesenheit einer halogen-armen oder halogen-freien Verunreinigung, vermutlich Phthalsäure-dimethylester, hin.

Aus dem reinen Lacton vom Schmp. 85–86° wird bei der genau in der gleichen Weise in  $n_{\frac{1}{2}}$ -methylalkoholischer Lösung durchgeführten Reaktion ganz reiner Phthalsäure-dimethylester erhalten, der nach der Vakuum-Destillation durch Elementaranalysen<sup>1)</sup> sicher identifiziert wurde:

0.2576 g Sbst.: 0.5826 g CO<sub>2</sub>, 0.1192 g H<sub>2</sub>O. -- 0.2812 g Sbst.: 0.6105 g CO<sub>2</sub>, 0.1262 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.83, H 5.15.

Gef. » 61.68, 62.03, » 5.19, 4.98.

## 2. Reaktion mit Anilin.

2.5787 g reines Chlorid vom Schmp. 43° werden in 3 ccn Benzol gelöst, wobei eine Lösung entsteht, deren Volumen ungefähr 5 ccn beträgt. Fügt man hierzu die berechnete Anilin-Menge (2 Mol. = 1.86 g) in Form von 5 ccn einer Benzol-Lösung, die 37.5 g Anilin in 100 ccn enthält, so reagiert in der so entstandenen, etwa molaren Lösung des Chlorids (Mol.-Gew. 257.87), dieses augenblicklich unter starker Erwärmung, indem alles zu einem dicken weißen Brei erstarrt. Eine in genau gleicher Weise angesetzte Lösung des tautomeren Lactons vom Schmp. 85–86° bleibt, wie schon erwähnt, etwa 1 Stde. vollkommen klar, erst dann beginnt eine feine Trübung sichtbar zu werden.

Nach  $\frac{1}{2}$ - bis 1-stündigem Stehen wurde der Brei mit Benzol verrieben, im Gooch-Tiegel abgesaugt, zuletzt mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach Feststellung des Gewichtes wird das Anilin-Chlorhydrat durch Auswaschen mit Wasser von den großen Mengen mit ausgeschiedenen Anilids getrennt und das im Gooch-Tiegel bleibende Anilid, nach dem Trocknen im Exsiccator oder im Vakuum bei 40–50°, zu-

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. cand. chem. Paul Kaja.

rückgewogen. Die so ermittelte Menge des Anilin-Chlorhydrates betrug 1.2596 g, was 97.2% der berechneten Menge entspricht.

Bei der Anwendung dieser Bestimmung auf Gemische bei den Messungen der Gleichgewichte wurden, wenn nicht im Vakuum alles ohne Fraktionierung überdestilliert wurde, aus der Mischung, ohne das Erwärmen zu unterbrechen, knapp 2 ccm herauspipettiert und in ein tarirtes Erlenmeyer-Kölbchen einfließen lassen, wodurch eine plötzliche Abkühlung gewährleistet und eine Veränderung des Gleichgewichts sicher verhindert wird. Die Bestimmung des Säurechlorid-Anteils gestaltet sich dann nach der Wägung der Chlorid-Menge genau, wie oben für das reine Chlorid angegeben. Da die Werte, wie auch bei allen früheren Bestimmungen bei Dicarbonsäurechloriden, stets im Durchschnitt um 3% zu tief liegen, wurde zur Korrektur dem so gefundenen Anilin-Chlorhydrat 3% hinzugeaddiert; diese korrigierten Werte, deren Höchstfehler  $\pm 1\%$  wohl nicht überschreiten, wurden der Feststellung der Gleichgewichtskurve (Fig. 2) auf S. 2115 zugrunde gelegt.

Das bei den Bestimmungen im Gooch-Tiegel zurückbleibende Anilid der  $\omega$ -Trichlor-*o*-toluylsäure (Benzotrichlorid-*o*-carbonsäure) ist analysenrein. Es kann aus kochendem Benzol umkrystallisiert werden. Es schmilzt unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung bei 165—170°

0.1372 g Sbst.: 5.0 ccm N (17°, 765 mm — 0.1595 g Sbst. nach Carius: 0.2171 g AgCl. — 0.1028 g Sbst.: 0.1402 g AgCl.

$C_{14}H_{10}ONCl_3$ . Ber. N 4.45, Cl 33.86

Gef. » 4.32, » 33.66, 33.71.

#### Bestimmung der Gleichgewichtslage bei 120°.

Zur Ergänzung der auf S. 2118—2119 gegebenen Bestimmung der Kurvenpunkte 220 und 286.5° sei hier noch die Bestimmung der Lage des Tautomerie-Gleichgewichts bei 120° mitgeteilt:

87 g reines Lacton wurden, zur Entfernung von Zersetzungsprodukten (HCl), unter Evakuierung auf 15 mm, im Bad von 120° geschmolzen und die rotviolette Flüssigkeit zur Reinigung nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Schmelzen bei 120° schnell vollständig im Hochvakuum (Sdp. 95—125°) überdestilliert. Ein in das erstarrende Destillat eintauchendes Thermometer sinkt von 66° bis auf 40° (vollständiges Erstarren).

2.6017 g des wieder geschmolzenen Destillates, in 3 ccm Benzol gelöst, gaben, mit 5 ccm 38-volumproz. Anilin-Lösung in Benzol versetzt, nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen 0.3440 g Anilin-Chlorhydrat. Korrektur  $+ 3\%$  0.3440  $+ 0.0103 = 0.3543$  g. Das entspricht einem Gehalt von 27.11% an reaktionsfähigem Tetrachlorid.

Das Destillat wurde weitere 15 Stunden auf 120° erhitzt, 5.2925 g herauspipettierten Gemisches gaben 0.7103 g Anilin-Chlorhydrat. Korrektur  $+ 3\%$   $= 0.7103 + 0.0213 = 0.7316$  g. Gehalt an acyclischem Chlorid daraus 27.52%, dieser Wert wurde als Kurvenpunkt für die Temperatur von 120° verwendet.