

306. Johannes Scheiber:

Über das asymmetrische Phthalylchlorid.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

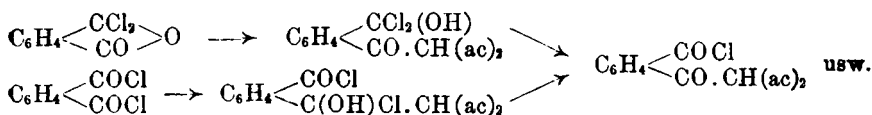
(Eingegangen am 9. Juli 1913.)

Vor einiger Zeit¹⁾ ist eingehender dargelegt, daß die unsymmetrische Formulierung des Phthalylchlorids weder durch chemische noch physikalische Gründe gestützt werde. Bald danach ist dann von E. Ott²⁾ eine isomere Form des Phthalylchlorids gewonnen, die als die unsymmetrische erkannt worden ist. Damit ist der Beweis für die symmetrische Struktur des gewöhnlichen, bislang allein bekannten Chlorids, definitiv erbracht.

Gelegentlich der Erörterungen über die Zuverlässigkeit der chemischen »Beweise« für die lactoide Natur des gewöhnlichen Phthalylchlorids ist insbesondere dessen Verhalten gegenüber Verbindungen vom Typ des Natrium-Acetessigesters und gegenüber Ammoniak eingehender berücksichtigt worden. Es erschien deshalb nicht unwesentlich, das Verhalten des neuen, asymmetrischen Chlorids gegenüber diesen Agenzien zu prüfen. Ferner lag nahe, die ultraviolette Absorption des neuen Chlorids zu ermitteln, da ja eine solche Messung beim gewöhnlichen Chlorid dessen symmetrische Natur wahrscheinlich gemacht hatte.

Hr. Dr. E. Ott hatte die Liebenswürdigkeit, Versuche der ange deuteten Art mit dem neuen Chlorid zu gestatten, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei. Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen ist Hr. cand. Schnabel³⁾ beteiligt gewesen.

Die Untersuchung hat ergeben, daß im Verhalten des gewöhnlichen und des neuen Chlorids gegenüber Natrium-Acetessigester usw. kein Unterschied besteht: die Umsetzungen erfolgen mit gleicher Leichtigkeit und führen unter Innehaltung korrespondierender Versuchsbedingungen zu gleichen Reaktionsprodukten. Die Erklärung hierfür ist darin zu sehen, daß die Natriumverbindung den lactoiden Chloridkomplex in erster Phase aufspaltet. Hierbei entsteht dann ein analoges Umsetzungs-Zwischenprodukt, wie es für die mit symmetrischem Chlorid ablaufenden Reaktionen auch angenommen werden muß:



¹⁾ J. Scheiber, A. 389, 121—168 [1912]; J. Scheiber und M. Knothe, B. 45, 2252 [1912].

²⁾ A. 392, 245—285 [1912].

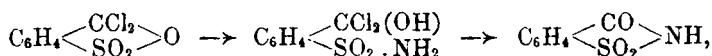
³⁾ Vergl. dessen demnächst erscheinende Dissertation.

Daß Annahme der intermediären Bildung von Komplexen $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C[:C(ac)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$ unzulässig ist, wurde schon früher betont¹⁾. Auch wäre nicht einzusehen, warum solche Verbindungen nicht stabil sein sollten. Ihre tatsächliche Nichtentstehung aus sicherlich unsymmetrischem Chlorid ist deshalb ziemlich beweisend für die oben gegebene Deutung der Reaktion.

Ganz allgemein lehrt das Versuchsergebnis, daß Umsetzungen mit Verbindungen wie Natrium-Acetessigester usw. über die Struktur eines Säurechlorids vom Typ des Phthalylchlorids keinen Aufschluß zu geben vermögen.

Mit Ammoniak lieferte das neue Chlorid ausschließlich *o*-Cyanbenzoesäure. Es verhielt sich in dieser Hinsicht also wie das gewöhnliche Chlorid²⁾. Ein Unterschied bestand nur hinsichtlich der Umsetzungs-Geschwindigkeit, die beim neuen Chlorid ganz erheblich geringer war³⁾.

Die Entstehung von *o*-Cyanbenzoesäure aus beiden Chloriden ist insofern überraschend, als die beiden *o*-Sulfobenzoesäurechloride sich gerade gegenüber Ammoniak verschiedenartig verhalten⁴⁾. Das normale⁵⁾ dieser beiden Chloride liefert nämlich fast ausschließlich *o*-Cyanbenzol-sulfosäure, das lactoide hingegen lediglich Benzoesäuresulfinid. Man konnte deshalb erwarten, daß asymmetrisches Phthalylchlorid mindestens vorwiegend in Phthalimid übergehen würde; von diesem Stoff entstand aber auch keine Spur. Das Ergebnis ist nur so zu deuten, daß die Stabilität der Komplexe $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle O$ und $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$ verschiedenartig ist. Beim ersteren spaltet Ammoniak im Sinne des Schemas:



beim letzteren hingegen kommt den Chloratomen eine Funktion zu, welche an die von Halogen in den Alkylhaloiden erinnert. Ebenso

¹⁾ J. Scheiber, A. **389**, 126 [1912].

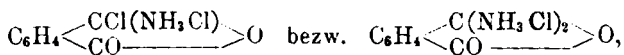
²⁾ B. **45**, 2252, 2398 [1912]; daselbst auch die frühere Literatur.

³⁾ Analoges hat E. Ott, A. **392**, 282 [1912] hinsichtlich des Verhaltens der beiden Chloride gegenüber Anilin festgestellt.

⁴⁾ List und Stein, B. **31**, 1650 [1898]; Remsen, Am. **18**, 806 [1896]; **30**, 247 ff. [1903].

⁵⁾ Bezüglich Feststellung der Struktur der beiden *o*-Sulfobenzoesäurechloride vergl. B. **45**, 2252 [1912].

wie z. B. Jodmethyl mit Ammoniak Methylammoniumjodid liefert, entstehen hier Produkte



die unter Salzsäure-Abspaltung in Isophthalimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C:NH} \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$, übergehen, dessen sofortige Umlagerung zu *o*-Cyan-benzoesäure durch Ammoniak ja bekannt ist¹⁾.

Es hat sich demnach ergeben, daß auch die Reaktion mit Ammoniak nicht zur Entscheidung zwischen symmetrischer und asymmetrischer Struktur eines Säuredichlorids dienen kann²⁾. Weiterhin folgt die Unsicherheit selbst anscheinend gut begründeter Analogien. Dies ergibt sich übrigens auch daraus, daß die beiden Phthalylchloride in einander überführbar sind³⁾, während die beiden *o*-Sulfobenzoesäurechloride diese Fähigkeit nicht besitzen⁴⁾.

Was endlich das Resultat der ultravioletten Absorptionsmessung angeht, so hat es den Erwartungen entsprochen: das neue Chlorid absorbiert schwächer als die Phthalsäure bzw. deren Ester. Es verhält sich also in dieser Hinsicht wie das stabile *o*-Sulfobenzoesäurechlorid⁵⁾, mit dem es ja außerdem die größere Reaktionsträgheit und den höheren Schmelzpunkt im Vergleich zum Isomeren gemeinsam hat. In der Feststellung der ultravioletten Absorption dürfte also ein Mittel zur Verfügung stehen, welches sicherer als chemische Untersuchungen über die wahre Natur eines Säuredichlorids Aufschluß zu geben vermag.

Experimentelles.

a) Darstellung des asymmetrischen Phthalylchlorids.

In geringer Abänderung des von Ott⁶⁾ angegebenen Verfahrens wurde operiert wie folgt: Eine Mischung äquimolekularer Mengen Kahlbaumschen Phthalylchlorids und fein zerriebenen Aluminiumchlorids (AlCl_3) wurde etwa eine halbe Stunde lang⁷⁾ im Wasserbad erhitzt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt, das Rohchlorid abgesaugt, auf Ton getrocknet und dann in Äther gelöst, in welchem Chlorcalcium suspendiert war. Nach einigem Stehen wurde klar filtriert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der fein zerriebene Rückstand wurde dann mit Petroläther extra-

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 84 [1892]; 12, 21 [1893].

²⁾ s. a. J. Scheiber und M. Knothe, B. 45, 2255 [1912].

³⁾ E. Ott, A. 392, 275 [1912].

⁴⁾ List und Stein, B. 31, 1652 und 1655 [1898].

⁵⁾ Scheiber und Knothe, B. 45, 2258 [1912].

⁶⁾ A. 392, 274 [1912].

⁷⁾ Längeres Erhitzen verbesserte die Ausbeuten nicht besonders.

hiert, der Extrakt eingedunstet und das Rohchlorid aus warmem Ligroin umkristallisiert. Hierbei resultierten die wohlausgebildeten Krystalle der neuen Substanz, die von geringen Mengen beigemischten Anhydrids leicht zu trennen waren. Die Ausbeute an bei 89° schmelzender Substanz war eine gute.

b) Verhalten gegen Natrium-Acetessigester.

Umsatz der Komponenten im Molekularverhältnis 1:2 führte zu den beiden Phthalyl-acetessigestern von den Schmp. 124° (Hauptprodukt) und 96—97°. Ein Ansatz im Verhältnis 1:3 lieferte Phthalyl-oxy-acetessigester, Schmp. 112°, und Phthalyl-diacetessigester. Äußerlich glichen die Umsetzungen denen des gewöhnlichen Phthalylchlorids durchaus, so daß auf die diesbezüglichen Beschreibungen¹⁾ verwiesen werden kann. Betont sei, daß andere als die angegebenen Reaktionsprodukte nicht aufzufinden waren.

c) Verhalten gegen Natrium-Benzoylacetone.

Die im Molekularverhältnis 1:2 geprüfte Reaktion verlief genau wie für symmetrisches Chlorid angegeben²⁾. Als einziges Reaktionsprodukt wurde das bei 175° schmelzende Phthalyl-benzoylacetone erhalten.

d) Verhalten gegen Natrium-Acetylacetone.

Auch in diesem Fall war kein Unterschied gegenüber einem mit symmetrischem Chlorid angesetzten Versuch zu konstatieren³⁾. Unter Anwendung von 10 g Chlorid (Molekularverhältnis 1:2) wurden 4.5 g Phthalyl-acetylacetone vom Schmp. 129° und 2.9 g Acetyl-diketohydrinden vom Schmp. 110° erhalten.

e) Verhalten gegen Natrium-Cyan-essigester⁴⁾.

Diese Reaktion wurde für die Molekularverhältnisse 1:1 und 1:2 untersucht. Im ersteren Fall wurden die beiden Phthalyl-cyan-essigester mit den Schmp. 190—192° und 140—141° aufgefunden. Die ätherische Lösung enthielt außerdem unverändertes Chlorid. Der Ansatz 1:2 lieferte geringere Mengen der Monoderivate, dafür aber viel Phthalyl-di-cyanessigester Schmp. 158—160°.

f) Verhalten gegen Ammoniak.

5 g gepulvertes Chlorid wurden mit 50 ccm 7-proz. Ammoniak bei 0° 2½ Stunde lang turbiniert. Nach dieser Zeit wurden 1.5 g unzersetztes Chlorid wiedergefunden (beobachteter Schmp. 86°). Das

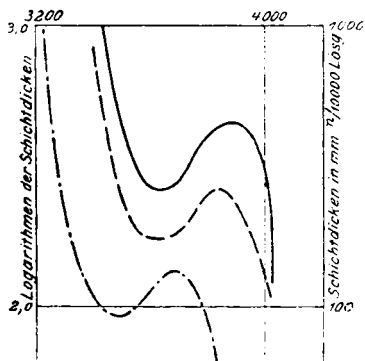
¹⁾ Vergl. z. B. A. 389, 163 [1912].

²⁾ C. Bülow und B. Koch, B. 37, 577 [1904].

³⁾ C. Bülow und M. Deseniss, B. 37, 4379 [1904]; 39, 2275 [1906]; J. Scheiber, A. 389, 162 [1912].

⁴⁾ P. Th. Müller, A. ch. [7] 1, 477 ff. [1894].

Filtrat gab beim Ansäuern eine reichliche Fällung, die sich restlos in Natriumcarbonat löste und direkt bei 180° schmolz, dabei eine Umwandlung in ein höher schmelzendes Produkt erleidend. Es lag also



— Asymmetrisches Chlorid in Äther und Hexan
 --- Phthalsäureester
 - · - Symmetrisches Chlorid } in Äther

o-Cyan-benzoesäure vor, für die ja der Übergang in Phthalimid beim Schmelzen charakteristisch ist. Ihre Menge betrug nach dem Umkrystallisieren 2.3 g, während die Theorie 2.5 g verlangt. Phthalimid wurde nicht aufgefunden.

g) Absorptionsmessung.

Die Feststellung der ultravioletten Absorption geschah mit Hilfe der früher¹⁾ skizzierten Apparatur. Benutzt wurden D_{1000} -Lösungen in Hexan und Äther. Das in üblicher Weise dargestellte Ergebnis findet sich in

der Figurentafel. Zum Vergleich sind die schon früher²⁾ mitgeteilten Absorptionsbefunde für Phthalsäureester und gewöhnliches Phthalylchlorid mit eingezeichnet.

307. Carl Bülow und Peter Neber: Über die Darstellung und die Umsetzungen des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenyl-hydrazid-säure)-chlorids.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Durch die Spaltungsmethode mittels Chlor kann man aus dem fettaromatischen [Anilin-azo]-acetessigester und seinem Säureamid zum »[α -Chlor- α -(2.4-dichlor-phenyl-hydrazon)]-glyoxylsäure-ester« und dem ihm entsprechenden Amid kommen³⁾.

¹⁾ B. 44, 2411 Anm. 3 [1911].

²⁾ A. 389, 166—168 [1912].

³⁾ Bülow und Neber, B. 45, 3732 [1912]; B. 46, 2032 [1913].