

Zur Analyse wurde noch zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockne Substanz verlor bei 15 mm und 76° über  $P_2O_5$  nicht mehr an Gewicht.

0.1403 g Sbst.: 0.2840 g  $CO_2$ , 0.0576 g  $H_2O$ . — 0.2161 g Sbst.: 13.7 ccm N (KOH 33 %) (23.5°, 758 mm).

$C_9H_9O_4N$  (195.08). Ber. C 55.36, H 4.65, N 7.18.

Gef. » 55.21, » 4.59, » 7.16.

Die Säure schmilzt beim schnellen Erhitzen gegen 172—173° (korr.) unter starker Gasentwicklung. Sie löst sich in ungefähr 15 Tln. kochendem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten in derben, wenig charakteristischen Formen. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther. Sie ist ihrer Acetylverbindung so ähnlich, daß sie leicht damit verwechselt werden kann. Es empfiehlt sich deshalb, zur Unterscheidung den Schmelzpunkt einer Mischung zu nehmen, der trotz der Zersetzung stark deprimiert ist, oder den Stickstoff quantitativ zu bestimmen.

#### 349. H. Lecher: Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Phosphorpentoxyd. I.

[Aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. August 1913.)

In den letzten Heften<sup>1)</sup> dieser Zeitschrift haben H. Leuchs und Mitarbeiter zwei Mitteilungen veröffentlicht, in welchen sie den katalytischen Einfluß einer Phosphorverbindung auf die Abspaltung von Chlorwasserstoff<sup>2)</sup> aus gewissen Säurechloriden erwähnen. Diese Phosphorverbindung ist nach den genannten Autoren vielleicht Metaphosphorsäure oder ein gemischtes Anhydrid aus dieser und der organischen Säure.

Seit einiger Zeit bin ich damit beschäftigt, Reaktionen zu untersuchen, die in der Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Phosphorpentoxyd als Katalysator bestehen. Da möglicherweise ein Zusammenhang zwischen den von Leuchs und den von mir beobachteten Katalysen vorhanden ist, sehe ich mich zu der folgenden vorläufigen Mitteilung veranlaßt.

<sup>1)</sup> B. 46, 2203 u. 2421 [1913].

<sup>2)</sup> Einen wohl analogen Fall haben S. Grucarevic und V. Merz (B. 6, 1240 [1873]) beschrieben.

Phosphorpentoxyd bewirkt vielfach katalytisch die Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Diese katalytische Wirkung tritt in den bisher beobachteten Fällen etwa zwischen 140 und 200° schon bei Zusatz einer geringen Menge Phosphorsäureanhydrid ein.

Zur Untersuchung habe ich zunächst als typischen Fall einer Kondensation durch Halogenwasserstoff-Abspaltung die Keton-Synthese aus Säurechlorid und aromatischem Kohlenwasserstoff herangezogen. Als geeignetes Beispiel wählte ich die Darstellung der Naphthyl-phenyl-ketone, weil hier das reagierende Gemisch von Benzoylchlorid und Naphthalin bereits unter seinem Siedepunkte bei Anwesenheit von Phosphorpentoxyd Chlorwasserstoff abspaltet, und so die Verwendung von Autoklaven vermieden wird.

Erwärmt man Benzoylchlorid mit überschüssigem Naphthalin auf 180—200°, so tritt keine Reaktion ein. Setzt man aber eine geringe Menge Phosphorpentoxyd zu, so erfolgt bei der erwähnten Temperatur lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach deren Beendigung läßt sich aus dem Reaktionsprodukt ein Gemisch von viel  $\alpha$ - und weniger  $\beta$ -Naphthyl-phenyl-keton in einer Ausbeute von 90 % der Theorie isolieren.

Hierbei zeigt sich, daß man bereits mit kleinen Mengen Phosphorpentoxyd große Mengen Chlorwasserstoff abspalten kann. Eine größere Quantität Phosphorsäureanhydrid wirkt ungünstig auf den Reaktionsverlauf.

Dieser Umstand, daß bei der Phosphorpentoxyd-Synthese nur ganz geringe Mengen des wohlfeilen Katalysators nötig sind, bedeutet einen Vorzug gegenüber dem Aluminiumchlorid, von dem recht beträchtliche Quantitäten gebraucht werden.

Ein Nachteil des neuen Katalysators ist dagegen die hohe Temperatur, bei welcher die Reaktionen eintreten. Reaktionsgemische, welche unter dieser Temperatur siedend, müssen ins Einschmelzrohr oder in den Autoklav. Der gebildete Halogenwasserstoff kann dann nur zeitweise entfernt werden und verzögert die Reaktion stark.

So erfolgt z. B. die Bildung von Benzophenon aus Benzoylchlorid und Benzol im Einschmelzrohr recht langsam.

Ob sich diese Reaktion durch Anwendung eines geeigneten Autoklaven und wiederholtes Entfernen des gebildeten Chlorwasserstoffes so beschleunigen läßt, daß sie eine brauchbare Darstellungsweise abgibt, sollen weitere Versuche zeigen.

Außer der Ketonsynthese wurden vorläufig noch folgende Fälle einer katalytischen Wirkung des Phosphorpentoxyds beobachtet:

Kocht man Benzylchlorid (Kp.<sub>760</sub> 179°) mit einer kleinen Menge Phosphorpentoxyd, so wird in kurzer Zeit alles Chlor als Chlor-

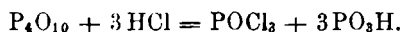
wasserstoff abgespalten. Es entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Triphenyl-chlor-methan zerfällt bekanntlich<sup>1)</sup> beim Erhitzen über 250° in Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, von denen bisher 9-Phenyl-fluoren und Triphenyl-methan isoliert wurden. Setzt man Phosphorpentoxyd zu, so erfolgt diese Zersetzung um etwa 100° tiefer. Auch hier entstehen 9-Phenyl-fluoren und viel Triphenyl-methan. Vielleicht gelingt es mir, unter diesen milderen Reaktionsbedingungen den Kohlenwasserstoff zu fassen, welcher der Antipode des Triphenylmethans, das diesem entsprechende Oxydationsprodukt, ist.

Das nötige Material über den Anwendungsbereich und die Verwertbarkeit des neuen Katalysators für wissenschaftliche und technische<sup>2)</sup> Zwecke sollen weitere Untersuchungen beibringen.

Um die katalytische Wirkung des Phosphorpentoxyds zu deuten, habe ich mir zunächst die Frage vorgelegt, ob denn das Phosphorsäureanhydrid selbst oder ein Umwandlungsprodukt desselben der wirksame Katalysator ist. Solche Umwandlungsprodukte könnten durch die Einwirkung von geringen Mengen spontan abgespaltenen Chlorwasserstoffs oder durch Einwirkung von Wasser entstehen.

G. H. Bailey und G. J. Fowler haben gefunden<sup>3)</sup>, daß Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur durch Chlorwasserstoff sehr langsam, aber vollständig nach folgender Gleichung gespalten wird:



Es lag daher die Möglichkeit vor, daß bei der hohen Temperatur meiner Versuche jene Reaktion rasch verlaufen und eines ihrer beiden Produkte der wirksame Katalysator sein könne.

Ich habe deshalb die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phosphorpentoxyd bei höheren Temperaturen untersucht, bei welchen die katalytische Halogenwasserstoff-Abspaltung sofort eintritt. Dabei fand ich, daß trockner Chlorwasserstoff bis 260° auf Phosphorpentoxyd in absehbarer Zeit nicht einwirkt.

Die angedeutete Spaltung kann daher bei meinen katalytischen Reaktionen keine Rolle spielen, womit festgestellt ist, daß Phosphoroxychlorid nicht der wirksame Katalysator ist.

<sup>1)</sup> W. Hemilian, B. 7, 1208 [1874]; 11, 837 [1878]; E. und O. Fischer, A. 194, 257 [1878]; B. 11, 612 [1878] u. a.

<sup>2)</sup> Das Verfahren ist zum Deutschen Reichspatent angemeldet.

<sup>3)</sup> Soc. 53, 755 [1888].

Die Metaphosphorsäure dagegen könnte natürlich auch durch Wasseraufnahme entstanden sein. Spuren von Wasser in den Reagenzien könnten ihre Bildung verursachen, auch ist sie wohl immer im käuflichen Phosphorsäureanhydrid in geringer Menge vorhanden.

Ich habe deshalb versucht, Benzoylchlorid und Naphthalin mit Metaphosphorsäure als Katalysator zum Keton zu kondensieren. Hierbei wurden genau die Versuchsbedingungen eingehalten, unter denen bei Anwendung von Phosphorpentoxyd glatte Ketonbildung eintritt. Aber die Metaphosphorsäure erwies sich als unwirksam, es fand keine Kondensation statt.

Damit ist bewiesen, daß Phosphorsäureanhydrid nicht etwa durch das Vorhandensein von Metaphosphorsäure katalytisch Halogenwasserstoff abspaltet.

Zu den Versuchen wurde »Phosphorsäureanhydrid« von der Firma Kahlbaum benutzt; sie sollen mit sublimiertem Phosphorpentoxyd wiederholt werden.

Endlich sei noch erwähnt, daß der wirksame Katalysator leicht wiedergewonnen werden kann, indem man alles Organische aus dem Reaktionsprodukte mit Benzol extrahiert. Man erhält so ein Gemisch von geringen Mengen Kohle und phosphorhaltiger Substanz, das an Wasser Metaphosphorsäure abgibt, wie Phosphorpentoxyd, und zu neuen Katalysen verwendet werden kann, wie frisches Phosphorpentoxyd.

### Experimenteller Teil.

#### 1. $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthyl-phenyl-keton aus Benzoylchlorid und Naphthalin.

14.0 g frisch destilliertes Benzoylchlorid, 25.6 g Naphthalin und 0.4 g Phosphorpentoxyd werden (im Ölbad) solange auf 180–200° erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört (etwa  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden). Die Flüssigkeit färbt sich beim Anheizen allmählich dunkelrot. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol ausgekocht, dann alles Benzol und überschüssige Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Der rote, schmierige Rückstand wird in Benzol gelöst, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 10 mm Druck geht hierbei etwa zwischen 230° und 235° ein schwach gelbes Öl über. Dieses ist ein fast reines Gemisch der beiden Ketone und krystallisiert nach Impfung völlig in prächtigen, großen Krystallen. Ausbeute 90 % der Theorie.

Zur Trennung wird zunächst zweimal aus überschüssigem Sprit umkrystallisiert und so  $\alpha$ -Keton erhalten. Die Mutterlaugen werden eingedampft und das zurückbleibende Gemisch nach der Methode von L. Rousset<sup>1)</sup> ge-

<sup>1)</sup> Bl. [3] 15, 71 [1896]. Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit des Pikrates vom  $\beta$ -Keton in Benzol.

trennt. Es wird im ganzen etwa viermal soviel  $\alpha$ -Keton (Schmp. 75.5°) als  $\beta$ -Keton (Schmp. 82°) erhalten.

## 2. Parallelversuch mit Metaphosphorsäure als Katalysator.

Ein zweiter Kolben wurde wie bei 1. beschickt; nur wurden anstelle der 0.4 g Phosphorpentoxyd 0.4 g Metaphosphorsäure (Phosphorsäure, glasig, in Stangen von Kahlbaum) zugesetzt. Beide Versuche wurden in demselben Ölbad solange auf 180—200° erhitzt, bis bei dem Phosphorpentoxyd-Versuch die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte. Bei dem Metaphosphorsäure-Versuch fand nur minimale Chlorwasserstoff-Entwicklung statt. Das Reaktionsgemisch hinterließ bei der Wasserdampf-Destillation nur 0.1 g Rückstand.

## 3. Wiedergewinnung des Katalysators.

Nach der Extraktion des Reaktionsproduktes von 1. mit Benzol hinterbleibt ein schwarzes Pulver. Dieses zersetzt noch lebhaft kochendes Benzylchlorid unter Chlorwasserstoff-Entwicklung. Bei dem Auslaugen mit Wasser hinterbleibt eine geringe Menge Kohle, in Lösung geht Metaphosphorsäure.

## 4. Benzophenon aus Benzoylchlorid und Benzol.

2.8 g Benzoylchlorid und 10.0 g Benzol wurden mit einer kleinen Menge Phosphorpentoxyd im Einschmelzrohr zunächst eine Stunde auf 180—200° erhitzt. Nach Herauslassen der geringen Menge Chlorwasserstoff wurde weitere 2 Stunden auf 180—200° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden viel unverändertes Benzoylchlorid und nur 1.2 g Benzophenon (Schmp. 48°) erhalten.

Bei einem anderen Versuch wurden 11.6 ccm Benzoylchlorid und 40 ccm Benzol mit Phosphorpentoxyd 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt. Auch hier war noch sehr viel Benzoylchlorid nicht umgesetzt; es wurden nur 3.8 g Benzophenon erhalten.

## 5. Phosphorpentoxyd und Chlorwasserstoff.

Der Chlorwasserstoff wurde durch einen großen, mit Chlorcalcium beschickten Trockenturm geführt und durch den Hals eines Fraktionierkolbens eingeleitet. Im Kolben befanden sich 20 g Phosphorsäureanhydrid. Bei dieser Anordnung müßte jede kleine Menge gebildeten Phosphoroxychlorids abdestillieren und so sichtbar werden. Das Paraffinbad wurde schließlich bis 260° erhitzt, ohne daß Phosphoroxychlorid abdestilliert wäre. Das Phosphorpentoxyd färbt sich nur gegenüber der Mündung des Gaseinleitungsrohres ganz schwach braun und beginnt bei 210° zu sublimieren. Irgend eine andere Veränderung war nicht zu bemerken.