

367. Fritz Ullmann und Hermann Kipper:
Ueber Methoxy-chlor-benzoësäure.

(5. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.)

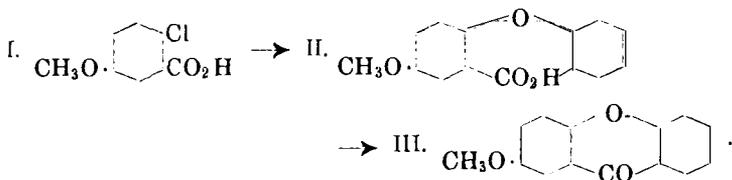
[Mitth. aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ wurde gezeigt, dass das Chloratom der *o*-Chlorbenzoësäure sich sehr leicht gegen den Phenol-Thiophenol-, Arylamin- und Arylsulfinsäure-Rest austauschen lässt, bei Gegenwart geringer Mengen von Kupfer. Die katalytische Wirkung des Kupfers ist besonders eingehend bei der Einwirkung von *o*-Chlorbenzoësäure auf Anilin untersucht, und wird an anderer Stelle ausführlich darüber berichtet werden.

Wie das weitere Studium dieser Reaction gezeigt hat, beschränkt sich diese Beweglichkeit des Chloratoms nicht nur auf die *o*-Chlorbenzoësäure, sondern auch alle bis jetzt untersuchten Derivate²⁾ dieser Säure tauschen das Chlor, unter Verwendung von Kupfer als Katalysator, gegen die verschiedenen Reste aus.

So liefert z. B. die aus *m*-Kresol leicht darstellbare Chlormethoxybenzoësäure (I) bei der Condensation mit Phenol die Methoxyphenylsalicylsäure (II). Das daraus darstellbare Methoxyxanthon (III) ist identisch mit der aus *o*-Chlorbenzoësäure und dem Monomethyläther des Hydrochinons gewonnenen Substanz³⁾.



Lässt man Dimethylamin oder Piperidin auf die Säure einwirken, so erhält man eine stickstofffreie Substanz, nämlich die Methoxysalicylsäure.

¹⁾ F. Ullmann, diese Berichte 36, 2382 [1903]; 37, 2001 [1904]; F. Ullmann und A. Lehner, diese Berichte 38, 729 [1905]; I. Goldberg, diese Berichte 37, 4526 [1904]. Vergl. auch die voranstehende Arbeit.

²⁾ In Gemeinschaft mit Hrn. C. Wagner habe ich die 4-Nitro-2-chlorbenzoësäure, sowie die 2,4-Dichlorbenzoësäure dargestellt und mit Aminen und Phenolen condensirt.

F. Ullmann.

³⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

Experimenteller Theil.

Die für die folgenden Versuche nöthige 6-Chlor-3-methoxybenzoesäure wurde nach den Angaben von Peratoner und Condorelli¹⁾ aus *m*-Kresol dargestellt.

Die Chlorirung des *m*-Kresols wurde bei 35—45° vorgenommen unter Benutzung des für die Herstellung von Dimethylsulfat²⁾ angegebenen Apparates. Die Ausbeute betrug 96 pCt. der Theorie.

Das gebildete 6-Chlor-3-kresol wurde hierauf mittels Dimethylsulfat in bekannter Weise methylyrt und dann in 1-procentiger Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Hierbei erhält man annähernd 45 pCt. Chlormethoxybenzoesäure, während 50 pCt. Chlormethoxykresol unverändert zurückgewonnen werden.



Vorstehende Säure bildet sich in guter Ausbeute, wenn man 2 g Chlormethoxybenzoesäure mit 2 g Piperidin, 6 ccm Wasser und ungefähr 0.05 g Kupfer unter Druck während vier Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der schwach braun gefärbte Röhreninhalt vom unveränderten Kupfer abfiltrirt und die gebildete Methoxysalicylsäure als schwach gelb gefärbte Krystallmasse (1.5 g = 84 pCt. der Theorie) ausgefällt. Das Rohproduct schmilzt bei 126°; nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es in schönen, grossen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen bei 141° und sind völlig identisch mit der von Körner und Bertoni³⁾, sowie von Kostanecki und Tambor⁴⁾ auf andere Weise dargestellten Säure.

0.1277 g Subst.: 0.2673 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.08, » 4.87.

Verwendet man an Stelle von Piperidin, Dimethylamin (3 Mol.) und erhitzt während 5—6 Stunden auf 135—140°, so erhält man ebenfalls Methoxysalicylsäure (75 pCt. Ausbeute), die nach dem Reinigen bei 141° schmilzt.

0.1200 g Subst.: 0.2503 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.88, » 4.50.

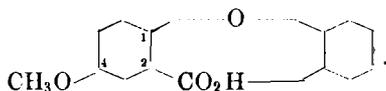
o-Chlorbenzoesäure giebt beim Behandeln mit Piperidin bei Gegenwart von Kupfer ausschliesslich Salicylsäure. Dieselbe bildet sich

¹⁾ Gazz. chim. 28, I, 2:3 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. 327, 106 [1903].

³⁾ Diese Berichte 14, 1997 [1881]. ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 920 [1895].

übrigens auch beim Erhitzen von *o*-Brombenzoësäure mit Ammoniak unter Druck in geringer Menge¹⁾.

(5-Methoxy-Phenylsalicylsäure)(4-Methoxy-Diphenyläther-2-carbonsäure),



Diese Säure bildet sich in vorzüglicher Ausbeute aus Chlormethoxybenzoësäure und Phenol.

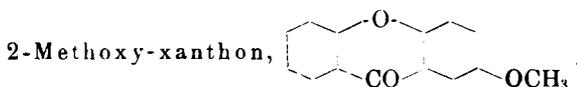
Man löst 0.5 g Natrium in ungefähr 10 cem Methylalkohol auf, fügt 1.9 g Phenol und 1.9 g Chlormethoxybenzoësäure sowie eine Spur Kupfer hinzu, erwärmt unter Rückfluss, bis völlige Lösung eingetreten ist, und destillirt dann den Alkohol ab. Der Rückstand wird mit eingesenktem Thermometer im Oelbade erhitzt. Bei 120–130° beginnt die Reaction unter Rothfärbung, bei 170–180° fängt die Masse an fest zu werden, und durch kurzes Erhitzen auf 190° wird die Condensation zu Erde geführt. Die schwach violett gefärbte krystallinische Schmelze wird in Wasser gelöst, das Kupfer abfiltrirt und schliesslich durch Zusatz von Salzsäure die Methoxyphenylsalicylsäure als schwach graue Krystallmasse ausgefällt. (2.4 g = 96 pCt. der Theorie.) Das Rohproduct enthält noch Spuren von Phenol und wird durch Krystallisation aus Alkohol in farblosen, bei 156° schmelzenden Blättchen erhalten.

0.1377 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.85, H 4.91.

Gef. » 68.94, » 4.86.

Die Säure ist wenig löslich in Wasser, wird von Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, von Ligroïn schwer gelöst.



Uebergiesst man 1 g roher Methoxyphenylsalicylsäure mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure, so löst sich die Säure mit gelber Farbe auf. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schlägt die Färbung in Rothbraun um, wird allmählich dunkler, nach 20 Minuten fluorescirt die Schwefelsäure schön grün, und die Condensation ist beendet. Das Methoxyxanthon wird mit Wasser ausgefällt und mit Alkali gewaschen. Man erhält 0.75 g (83 pCt. der Theorie) Rohproduct, das bei 130° schmilzt. Durch Krystallisation aus 50-proc. Alkohol steigt der Schmelzpunkt nur auf 131°, und man erhält fast farblose, sternförmig gruppirte Nadeln.

0.1320 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.23, H 4.42.

Gef. » 74.58, » 4.34.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2189 [1892].

Das so gewonnene 2-Methoxyxanthon löst sich gut in Alkohol, Benzol und Eisessig auf. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Das Product ist also völlig identisch mit der von Dreher und Kostanecki¹⁾ durch Alkylierung von 2-Oxyxanthon, sowie von Frl. Zlokassoff und dem Einen von uns²⁾ aus *o*-Chlorbenzoëssäure und Hydrochinonmethyläther dargestellten Substanz.

Löst man 2 g 2-Methoxyxanthon in 7 ccm Xylol auf und fügt 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu, so färbt sich die Lösung orangeroth, und es entweicht Chlormethyl. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade hat die Entwicklung aufgehört; man zersetzt dann das erkaltete Reactionsproduct mit Eiswasser, treibt das Xylol mit Dampf ab und filtrirt das zurückbleibende 2-Oxyxanthon (1.7 g = 94 pCt. der Theorie) ab. Das Rohproduct schmilzt bei 230°, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol werden schwach gelbe, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 240° schmelzen. Kostanecki³⁾ giebt 231° an.

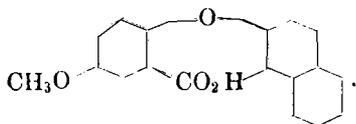
0.1222 g Subst.: 0.3311 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₁₃H₈O₃. Ber. C 73.58, H 3.77.

Gef. » 73.88, » 3.77.

Das 2-Oxyxanthon löst sich gut in siedendem Benzol und Alkohol auf. In Ligroin und Wasser ist es nicht löslich. Stark verdünnte, wässrige Natronlauge löst mit gelber Farbe, auf Zusatz von mehr Lauge scheidet sich das sehr schwer lösliche Natriumsalz in gelben Nadeln aus.

5-Methoxy- β Naphthyl-
salicylsäure,



Die Säure entsteht genau nach der bei der Methoxyphenylsalicylsäure angegebenen Methode unter Verwendung von 0.5 g Natrium (2 Mol.), 10 ccm Methylalkohol, 1.9 g Methoxychlorbenzoëssäure (1 Mol.), 2.9 g β -Naphtol (2 Mol.) und einer geringen Menge Kupfer. Die Reaction beginnt bei 120°, die Temperatur steigt rasch von 150° auf 180°, und durch kurzes Erhitzen auf 200° wird die Condensation zu Ende geführt. Die krystallinisch erstarrte Schmelze wird in dünner Sodalösung aufgenommen, unverbrauchtes Naphtol mit Aether extrahirt und die Methoxynaphthylsalicylsäure mit Salzsäure ausgefällt. Das

¹⁾ Diese Berichte 26, 77 [1893].

²⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Diese Berichte 25, 1649 [1892].

Rohproduct 2.2 g (80 pCt. der Theorie) schmilzt bei 155°, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form schöner, farbloser, sternförmig gruppirter Nadeln, die bei 160° schmelzen.

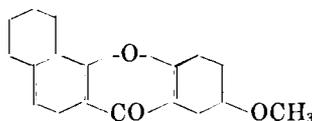
0.1357 g Sbst.: 0.3678 g CO₂, 0.0529 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.47, H 4.75.

Gef. » 73.91, » 4.36.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Ligroin, wird von Benzol, Alkohol und Eisessig gut aufgenommen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braun und fluorescirt grün.

2-Methoxy-Naphtoxanthon,



Man löst 0.75 g Methoxynaphtylsalicylsäure in 10 ccm Benzol, fügt 0.5 g Phosphorpentachlorid hinzu und nach beendigter Salzsäureentwicklung 1.5 g Aluminiumchlorid. Die Lösung färbt sich dunkelroth, es entweicht Salzsäure, und nach ³/₄-stündigem Erwärmen zersetzt man vorsichtig mit Eiswasser. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibt das Condensationsproduct als gelbliche Masse, die mit Natronlauge ausgekocht wird, wobei sehr wenig in Lösung geht. Der Rückstand (0.55 g) schmilzt bei 240°, und nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 256° schmelzen.

0.1336 g Sbst.: 0.3822 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₃. Ber. C 78.26, N 4.32.

Gef. » 78.02, » 4.32.

Das Methoxynaphtoxanthon ist in der Siedehitze leicht löslich in Alkohol und Eisessig und wird von Aether und Benzol gut aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure wird gelb gefärbt und fluorescirt dann schön grün.

Vermeehrt man etwas die Menge des Aluminiumchlorides und verlängert die Erhitzungsdauer, so erhält man direct das 2-Oxy-naphtoxanthon. Das Reactionsproduct löst sich in diesem Falle völlig in der Natronlauge mit gelber Farbe auf und wird durch Zusatz von Säure als schwach gelber, krystallinischer Niederschlag wieder ausgeschieden. Derselbe schmilzt bei 280°, und nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man schwach bräunliche Nadeln, die zwischen 287° und 290° schmelzen.

0.1206 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.0438 g H₂O.

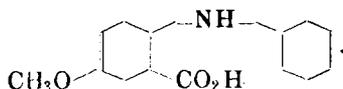
C₁₇H₁₀O₃. Ber. C 77.88, H 3.81.

Gef. » 77.88, » 4.06.

Das 2-Oxynaphtoxanthon löst sich gut in Alkohol und Eisessig mit schwach gelber Farbe auf. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist gelb gefärbt; überschüssige Lauge fällt das schwer lösliche Natriumsalz in schönen, gelben Nadeln aus.

Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

4-Methoxy-1-diphenylamin-2-carbonsäure,

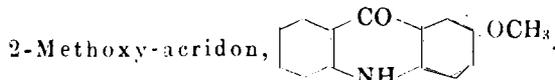


Vorstehende Säure bildet sich in einer Ausbeute von 54 pCt. der Theorie, wenn man methoxychlorbenzoesäures Kalium mit Anilin und etwas Kupfer erhitzt. Löst man aber 1 g Kaliumsalz in 5 ccm Amylalkohol auf, fügt 2–3 g Anilin, 1 g Kaliumcarbonat und ungefähr 0.05 g Kupfer hinzu, kocht während 1–2 Stunden unter Rückfluss, treibt die flüchtigen Bestandtheile mit Dampf ab, fügt zur filtrirten Lösung Salzsäure hinzu, so scheidet sich die Methoxydiphenylamin-carbonsäure (1.1 g = 80 pCt. der Theorie) ab. Dieselben schmelzen bei 153° und nach der Krystallisation aus Benzol bei 158°.

1.1482 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 1.1167 g Sbst.: 6.2 ccm N (25°, 731 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.
Gef. » 69.24, » 5.25, » 5.68.

Die Methoxydiphenylamin-carbonsäure bildet schöne, gelbe Nadeln, die leicht in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, schwierig von Benzol und sehr wenig von Ligroin in der Siedehitze gelöst werden. Die Lösungen in Alkalien sind fast farblos.



Beim Erwärmen von 0.6 g vorstehender Säure mit 4 ccm concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade färbt sich die Säure erst blau, dann grün und schliesslich braun. Nach ungefähr einer halben Stunde ist die Condensation beendet, und man versetzt die schön grün fluorescirende Lösung vorsichtig mit Wasser, saugt das ausgeschiedene gelbe Methoxyacridon ab, und kocht es mit Ammoniak aus. Das Rohproduct (0.5 g = 90 pCt.) schmilzt bei 255°, und durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure erhält man gelbe Nadeln, die bei 282–284° schmelzen.

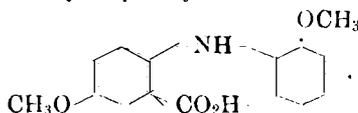
0.0374 g Sbst.: 0.2390 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.0932 g Sbst.: 5.3 ccm N (25°, 735 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.66, H 4.88, N 6.22.

Gef. » 74.57, » 4.68, » 6.14.

Das 2-Methoxyacridon löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Benzol und Toluol nehmen die Substanz schwierig auf; die Lösungen fluoresciren schön blau.

4.2'-Dimethoxy-diphenylamin-2-carbonsäure,



Durch zwei- bis drei-stündiges Erhitzen eines Gemenges von 15 ccm Amylalkohol, 2 g Methoxychlorbenzoesäure, 3.6 g *o*-Anisidin, 2 g Kaliumcarbonat und ungefähr 0.1 g Kupfer erhält man eine braunrothe Masse. Nachdem die flüchtigen Bestandtheile mit Dampf abgeblasen wurden, scheidet sich aus der filtrirten, wässrigen Lösung die Dimethoxydiphenylamin-carbonsäure auf Zusatz von Salzsäure, in gelbgrünen Nadeln aus (2.1 g). Das Rohproduct schmilzt bei 175°. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man schöne, glänzende, gelbe, prismatische Nadeln, die bei 192° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, werden sehr schwer von Ligroïn, gut von Alkohol, Eisessig und Benzol, in der Siedehitze mit gelber Farbe gelöst. Englische Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung braun und fluorescirt grün.

0.1363 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 735 mm).

C₁₅H₁₅O₄N. Ber. C 65.93, H 5.49, N 5.12.

Gef. » 65.63, » 5.25, » 5.34.

Verwendet man zur Condensation β -Naphtylamin, so entsteht die 4-Methoxyphenyl-naphtylamin-2-carbonsäure. Dieselbe bildet gelbe Nadeln, welche bei 171° schmelzen, gut in Alkohol, Benzol, Eisessig mit gelber Farbe löslich sind, von Ligroïn schwer und von Wasser nicht gelöst werden.

0.1232 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 5.9 ccm N (25°, 732 mm).

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.78.

Gef. » 73.36, » 4.78, » 4.44.