

Wasserbade wird es ziemlich rasch hydrolysiert. Die Flüssigkeit reduziert dann Fehlingsche Lösung, und beim Übersättigen mit Ammoniak fällt ein amorpher, farbloser Niederschlag aus, der sich wie Guanin verhält. Denn beim Verdampfen mit rauchender Salpetersäure gab er einen gelben Rückstand, der sich mit Kalilauge erst rot, dann beim Erhitzen purpurn und schließlich blau färbte. Wir halten es aber für nötig, diese Versuche noch zu ergänzen, um die Substanz definitiv als Guanin-*d*-glucosid zu kennzeichnen.

32. Eduard Kopetschni und Ladislaus Karczag: Über die Darstellung von Salicylsäure-chlorid.

(Eingegangen am 3. Januar 1914.)

Die Darstellung von Salicylsäurechlorid war bisher trotz des Interesses, das dieses beansprucht, nicht gelungen. Die Ursache lag darin, daß bei Einwirkung von Chlorierungsmitteln auf Salicylsäure nicht bloß die Carboxylgruppe, sondern auch das Phenol-Hydroxyl in Reaktion trat. So konnte R. Anschütz¹⁾ in eingehenden Untersuchungen zeigen, daß Salicylsäure, mit Phosphortrichlorid in Reaktion gebracht, Salicylphosphorigsäure-monochlorid (I), mit Phosphorpentachlorid²⁾ *o*-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäure-dichlorid (II) liefert:



In ähnlicher Weise reagieren *m*- und *p*-Oxy-benzoesäure sowie substituierte Salicylsäuren, mit Ausnahme solcher, die in *ortho*-Stellung zum Phenol-Hydroxyl substituiert sind. Hier konnte Anschütz³⁾ allgemein feststellen, daß bei Einführung von Halogenatomen sowie Nitro- oder Methyl-Gruppen das Phenol-Hydroxyl gegen den Angriff des Phosphorpentachlorids geschützt wird und die freien Oxy-säurechloride erhalten werden.

H. Meyer⁴⁾ untersuchte die Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxy-benzoesäuren und erhielt aus *m*-Oxy-benzoesäure das zugehörige Chlorid, während die *p*-Säure nicht angegriffen wurde. Salicylsäure reagierte mit dem Thionylchlorid nur sehr langsam und gab erst bei mehrstündigem Kochen ein leicht zersetzliches Öl, das H. Meyer als einen Schwefligsäureester des Salicylsäurechlorids von unbekannter Konstitution bezeichnete. Salicylsäurechlorid konnte er nicht isolieren.

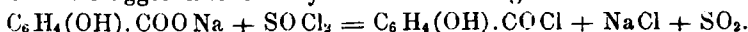
1) A. 239, 301 [1887]. 2) A. 228, 308 [1885]; 239, 314 [1887].

3) B. 30, 221 [1897]; vergl. auch D. R.-P. 89596, Friedländer IV, 156.

4) M. 22, 415 [1901].

Nach den Angaben der chemischen Fabrik von Heyden¹⁾ gelingt es, Salicylsäurechlorid darzustellen, wenn man *p*-Toluolsulfoclorid in benzolischer Lösung mit salicylsaurem Natrium zum Sieden erhitzt. Eine Nacharbeitung ergab jedoch, daß hierbei kein Salicylsäurechlorid entsteht; wir konnten selbst nach mehrstündigem Kochen die beiden Ausgangsmaterialien fast unverändert zurückgewinnen.

Gelegentlich von Versuchen zur Darstellung des Salicylsäurechlorids machten wir nun die Beobachtung, daß salicylsaures Natrium durch Thionylchlorid rasch in eine durchscheinende, opalisierende Masse verwandelt wird, deren Untersuchung ergab, daß sich hier das langgesuchte Salicylsäurechlorid gebildet hatte:



Analog reagieren auch die andren Salze der Salicylsäure, wobei es auffallend erscheint, daß die nebenbei gebildeten Metallchloride sich meist nicht ausscheiden, sondern unter Bildung oft schön irisierender Gallerten anscheinend in kolloidalem²⁾ Zustand verbleiben. Zur Trennung von den Metallchloriden kann man das Salicylsäurechlorid entweder mit einem Lösungsmittel wie Ligroin, Schwefelkohlenstoff usw. extrahieren oder direkt im Vakuum abdestillieren.

20 g Thionylchlorid werden in Eis abgekühlt und 16 g Natriumsalicylat in etwa 3 Portionen unter Schütteln eingetragen. Es entweicht schweflige Säure und das Salicylat verwandelt sich in eine dicke gallertige Masse. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis diese vollkommen homogen und durchscheinend wird, wobei sich eine bläuliche Opaleszenz bemerkbar macht. Hierauf entfernt man das überschüssige Thionylchlorid durch schwaches Erwärmen im Vakuum. Erhitzt man nun weiter, so beginnt das Salicylsäurechlorid bei einem Druck von 12 mm und einer Ölbad-Temperatur von 90—95° überzugehen. Die Destillation erfolgt nur sehr langsam, zweckmäßig steigert man die Temperatur schließlich auf 110—115°. Die Ausbeute ist schwankend und beträgt durchschnittlich nur etwa 6 g = 38% der Theorie.

0.3226 g Sbst.: 0.2978 g AgCl. — 0.3103 g Sbst.: 0.2857 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 22.62. Gef. Cl 22.82, 22.76.

Das Salicylsäurechlorid bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. In Eis abgekühlt, erstarrt es zu strahlig angeordneten weißen Nadeln, die bei 17.5—18° schmelzen. In reinem Zustand scheint es beständig zu sein³⁾.

Wie bereits erwähnt, erzielt man nach dem beschriebenen Verfahren bloß eine Ausbeute von etwa 30—40%. Der Grund hierfür liegt nicht in einer unvollständigen Umsetzung der Ausgangsmaterialien,

¹⁾ D. R.-P. 123052; vgl. C. 1901, II, 518. ²⁾ Bio. Z. 56, 117 [1913].

³⁾ Präparate, in zugeschmolzenen Röhren 1 Monat aufbewahrt, zeigten weder Druck, noch hatte sich der Schmelzpunkt geändert.

sondern hat seine Ursache in einer teilweisen Zersetzung des Salicylsäurechlorides bei der Destillation.

12 g frisch dargestelltes Salicylsäurechlorid wurden bei einem Vakuum von 11–12 mm und einer Ölbadtemperatur von 95–100° destilliert. Sdp. 86–87°. Ausbeute: 5.7 g = 47.5% der Theorie.

Bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe wird das Salicylsäurechlorid also bereits zur Hälfte unter Salzsäure-Abspaltung und Bildung von Kondensationsprodukten zersetzt. Im Gegensatz hierzu kann es bei einem Vakuum von $\frac{1}{2}$ –1 mm unzersetzt destilliert werden (Ölbadtemperatur 75°; Sdp. 59°). Verwendet man daher bei der Darstellung des Salicylsäurechlorides ebenfalls ein Hochvakuum, so erhält man es in einer Ausbeute von 70% der Theorie.

Noch bessere Ausbeuten erzielt man, wenn das Salicylsäurechlorid vom gebildeten Kochsalz durch Extraktion getrennt wird. Zu diesem Zweck behandelt man die vom überschüssigen Thionylchlorid im Vakuum befreite Reaktionsmasse bei gewöhnlicher Temperatur zweckmäßig mit niedrig siedendem Ligroin, da dieses das gallertige Kochsalz in eine amorphe, absaugbare Form überführt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das Salicylsäurechlorid zurück. Bei Verwendung wasserfreien Ligroins und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit erzielt man Ausbeuten von 80–90% der Theorie. So dargestellte Präparate schmelzen bei 0–10°, ein Reinheitsgrad, der für viele Zwecke ausreichend sein dürfte. Allerdings beobachteten wir bei solchen, in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrten Präparaten manchmal eine spontane, heftige Selbstzersetzung¹⁾. Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß die Isolierung des Salicylsäurechlorides nicht immer nötig sein dürfte und gegebenenfalls direkt das Gemisch von Kochsalz und Säurechlorid verwendet werden kann.

Ähnlich wie mit Natriumsalicylat, reagiert Thionylchlorid auch mit Salzen anderer Monoxyssäuren. Es wurden so das bisher noch unbekannte *p*-Oxy-benzoylchlorid, sowie Glykolsäure-chlorid dargestellt, über welche noch berichtet werden soll. Allgemein dürfte bei Chlorierungen mit Thionylchlorid der Ersatz der freien Säuren durch ihre Salze in all den Fällen in Betracht zu ziehen sein, bei denen empfindliche Substanzen vorliegen, die unter dem Einfluß des Thionylchlorids leicht weitere Veränderungen erleiden.

Charlottenburg, Techn.-Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

¹⁾ Vielleicht spielen hier Verunreinigungen des Thionylchlorids eine Rolle; dazu vergl. M. 34, 561 [1913]; B. 41, 2003 [1908].