

484. A. Kirpal: Notiz zur Darstellung von Salicylsäure-chlorid.

(Eingegangen am 10. November 1930.)

Die elegante Methode von H. Meyer zur Darstellung von Säure-chloriden mit Thionylchlorid versagte bei Salicylsäure und manchen anderen substituierten Carbonsäuren. Salicylsäure reagierte mit Thionylchlorid bei mäßiger Temperatur äußerst träge, wird die Lösung längere Zeit zum Sieden erhitzt, tritt zwar völlige Umsetzung ein, das Reaktionsprodukt besteht jedoch, nach Ansicht von H. Meyer¹⁾, größtenteils aus einem Schwefligsäure-ester des Salicylsäure-chlorids. Da auch die übrigen Chlorierungsmittel bei der Salicylsäure infolge sekundärer Reaktionen nicht zum Ziele führen²⁾, wurden die Versuche von H. Meyer später von anderer Seite wieder aufgenommen. Es gelang Wolfenstein³⁾, durch Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels Salicylsäure-chlorid mit Thionylchlorid darzustellen. Bessere Resultate erzielten Kopetschni und Karczag⁴⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das Natriumsalz der Salicylsäure. Dieser Weg ist gangbar, leidet jedoch an dem Übelstand, daß das Reaktionsgemisch, zur Erzielung einer besseren Ausbeute, mit Ligroin extrahiert werden muß.

Meine Versuche waren dahin gerichtet, Salicylsäure-chlorid nach der Methode von H. Meyer unter gleichzeitigem Zusatz eines Katalysators in einer Operation darzustellen. Als äußerst wirksames Mittel zur Beschleunigung der Reaktion erwies sich wasser-freies Aluminiumchlorid. Der Zusatz geringer Mengen dieses Salzes genügt, um Salicylsäure mit Thionylchlorid schon bei einer Temperatur zur Umsetzung zu bringen, bei welcher sekundäre Reaktionen nicht eintreten.

Die Anwendung von Katalysatoren bei der Darstellung von Säure-chloriden ist schon von L. Mc Master und F. F. Ahmann⁵⁾ empfohlen worden. Meine Versuche wurden vor längerer Zeit, unabhängig von den Amerikanern, durchgeführt. Bei dem Interesse, welches Salicylsäure-chlorid beansprucht, schien es erwünscht, die gewonnenen Laboratoriums-Erfahrungen in der Literatur bekannt zu geben.

10 g Salicylsäure werden mit einer Lösung von 0.02 g Aluminiumchlorid in 7 ccm Thionylchlorid versetzt und das Gemisch bis zur völligen Lösung auf einer Temperatur von 45–50° erhalten; bei genügend feiner Verteilung der Salicylsäure ist die Reaktion nach 1½ Stdn. beendet. Nach Vertreiben des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum hinterbleibt eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter Eis-Kühlung krystallinisch erstarrt. Das Präparat zeigt ohne weitere Reinigung den für Salicylsäure-chlorid von Kopetschni und Karczag angegebenen Schmp. von 18°.

Prag, Deutsche Universität.

¹⁾ Monatsh. Chem. **22**, 415 [1901].

²⁾ R. Anschütz, A. **239**, 301 [1887], **228**, 308 [1885].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 38707. ⁴⁾ B. **47**, 235 [1914]; Dtsch. Reichs-Pat. 262883.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 145–149.