

Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1901.)

Vor kurzem habe ich gezeigt,¹ dass die bisher unzugänglichen Chloride der Pyridincarbonsäuren leicht entstehen, wenn als chlorierendes Agens Thionylchlorid verwendet wird. Die Erfolge, welche mit dieser Methode erzielt wurden, haben mich veranlasst, die Verwendbarkeit des Schwefligsäurechlorids an den verschiedensten Gruppen organischer Carbonsäuren zu erproben, und ist in folgendem ein Theil der erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Allgemeines über Chlorierungen mit SOCl_2 .

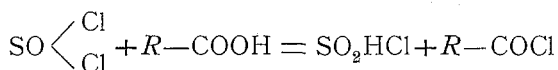
Während die Einführung des Thionylrestes in organische Verbindungen wiederholt, namentlich von Michaelis und dessen Schülern, unternommen wurde,² und auch zur Darstellung von Nitrilen und Allophansäureestern die wasser-, beziehungsweise alkoholabspaltende Kraft dieser Substanz Verwendung gefunden hat,³ sind seltsamerweise — obwohl der

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

² D. R. P. Kl. 22, 59062. — Ber., 22, 2228; 23, 3480; 24, 745, 757; 27, 2540; 28, 1012; 30, 1009; 31, 2179. — Ferner Ber., 20, 1952; 23, 1845. — Ann., 143, 266; 270, 114; 274, 173. — Gaz., 20, 362. — Soc., 1889, I, 48 u. s. f.

³ Ber., 26, 2171. — Ann., 274, 312. — C. r., 119, 337.

Mangel an einer bequemen Methode zur Darstellung reiner Säurechloride sich oftmals fühlbar gemacht hat und der glatte Zerfall des Schwefligsäurechlorids:



in seine beiden gasförmigen Componenten die vielfach schwierige Trennung der mit Hilfe der Phosphorchloride erhaltenen Reactionsproducte unnöthig gemacht hätte — nur in zwei vereinzelt Fälle Versuche ausgeführt worden, das bei dem Zerfalle von Thionylchlorid nascierende Chlor zu verwerten.

Im Jahre 1883 haben nämlich Heumann und Köchlin¹ Butyryl-, Benzoyl-, Cinnamyl- und Toluolsulfochlorid mittels SOCl_2 gewonnen, und Auger² gelangte auf dieselbe Art zum Malonylchlorid.

Hat sonach das Thionylchlorid auch bis jetzt keine allgemeinere Verwendung als Chlorierungsmittel gewonnen, so ist, nach den Erfahrungen, die ich in den verschiedensten Körperclassen gemacht habe, seine Hilfe selbst in den heikelsten Fällen von größtem Werte, denn es vereinigt in sich alle erdenklichen Vorzüge.

Erstens, wie schon erwähnt, hinterlässt es keinerlei feste oder flüssige Rückstände; zweitens ermöglicht seine große Reactionsfähigkeit alle Operationen in offenen Gefäßen bei einer unter 80° liegenden Temperatur auszuführen; drittens besitzt das Chlorid ein außerordentliches Lösungsvermögen für organische Substanzen und gewährt dadurch die Sicherheit einer raschen und innigen Mischung der Reagentien. Ferner macht seine Fähigkeit, das Wasser zu zersetzen, ein Trocknen der zu verarbeitenden Säuren völlig unnöthig; es bildet keine Chlorsubstitutionsproducte am Kohlenstoff und kann schließlich, wie sich später angedeutet findet, in vielen Fällen zu Constitutionsbestimmungen verwertet werden.

¹ Ber., 16, 1627.

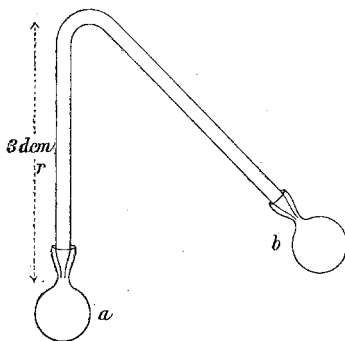
² Ann. chim. phys., VI, 22, 347. Negative Resultate bei Versuchen mittels SOCl_2 Oxalsäure- und Ameisensäurechlorid darzustellen, erwähnt Moneau Bull. soc. chim. [3], 11, 1066.

Ausführung der Chlorierungen mittels SOCl_2 .

Da das bei 78° siedende Thionylchlorid sehr aggressive Eigenschaften besitzt,¹ müssen alle Operationen unter einem gut ziehenden Herde vorgenommen werden. Kautschukverbindungen sind zu vermeiden, hingegen halten gute Korkstopfen den SOCl_2 -Dämpfen ziemlich lange stand.

Für Versuche im Kleinen hat sich die in meiner schon citierten Mittheilung skizzierte Versuchsanordnung bewährt. Will man das überschüssige Thionylchlorid wiedergewinnen, oder nimmt man größere Substanzmengen in Arbeit, so bedient man sich zweckmäßig des in der Figur dargestellten kleinen Apparates.

In dem etwa 100 cm^3 fassenden, genügend starkwandigen Kölbchen *a* befindet sich die zu chlorierende Substanz, sowie das Thionylchlorid. Der verticale Schenkel des etwa 30 cm^3 hohen Rohres *r* dient als Rückflusskühler. Das Rohr ist in das Rundkölbchen gut eingeschliffen, seine beiden Enden laufen ein wenig conisch zu.



Nach Beendigung der Reaction wird das überschüssige SOCl_2 in das dem ersteren völlig gleiche Kölbchen *b* hinüberdestilliert. Vermittels dieses Kölbchens kann man den ganzen Apparat nach dem Erkalten luftdicht verschließen und so das gebildete Säurechlorid beliebig lange unzersetzt aufbewahren. Die letzten Reste SOCl_2 müssen natürlich im Vacuum entfernt werden. Man setzt zu diesem Zwecke einen durchbohrten Kork auf das Kölbchen, welcher einen Geißler'schen Hahn trägt, und verbindet mit der Pumpe. Das Erhitzen wird zweckmäßig im Schwefelsäurebade vorgenommen. Im allgemeinen verläuft die Reaction am besten bei der Siede-

¹ Es verursacht nach Walden, Zeitschr. anorg. Ch., 25, 210 Anm. »Anschwellen und heftige Entzündung der Augenlider, sowie der Nasenschleimhäute und Nasenflügel«. Bei vorsichtigem Arbeiten verspürt man indessen von derartigen Belästigungen gar nichts.

temperatur des Thionylchlorids (Badtemperatur 90 bis 100°), bei gewissen empfindlichen Körpern indes, wie den aromatischen Oxysäuren, darf die Temperatur diese Grenze nicht erreichen. Die anzuwendende Menge des Thionylchlorids wählt man im allgemeinen so, dass auf einen Gewichtstheil Säure 5 bis 10 Theile SOCl_2 zugesetzt werden.

Gewöhnlich ist dann der Endpunkt der Reaction an der vollständigen Auflösung der Substanz zu erkennen. Die organischen Säurechloride sind fast ausnahmslos auch in kaltem Thionylchlorid leicht löslich. Scheidet sich daher nach dem Erkalten wieder etwas aus, so ist das meist ein Zeichen für einen andersartigen Reactionsverlauf. (Anhydridbildung bei Dicarbonsäuren, oder Entziehung von Krystallwasser bei resistenten Säuren, Bildung von Polyanhydriden bei überhitzten aromatischen Oxysäuren.)

Thionylchlorid kann nur über Glaswolle filtriert werden.

Verhalten der einzelnen Gruppen von Carbonsäuren gegen Thionylchlorid.

I. Gesättigte Säuren der Fettreihe.

Es wurde je eine niedere, eine hohe und eine substituierte Fettsäure gewählt, die alle leicht und quantitativ in ihr betreffendes Chlorid verwandelt wurden.

1. *n*-Capronsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ reagiert schon bei Zimmertemperatur äußerst lebhaft mit Thionylchlorid. Das entstandene, schwach gefärbte Chlorid wurde destilliert und der bei 145 bis 155° übergehende Hauptantheil mit Methylalkohol versetzt. Der Capronsäureester wurde so als angenehm riechendes, farbloses Öl vom Siedepunkte 148 bis 150°¹ erhalten. Mit wässrigem NH_3 setzt sich der Ester langsam um. Capronamid Schmelzpunkt 99°.

2. Bromessigsäure CH_2BrCOOH löst sich im SOCl_2 schon in der Kälte. Das bei 125 bis 135° übergehende Chlorid lieferte den bei 140 bis 144° siedenden Methylester, aus dem in schlechter Ausbeute das Amid (Schmelzpunkt 90°²) erhalten

¹ Gartenmeister, Ann., 233, 278: 149·6°.

² Buchner, Papendieck, Ber., 25, 1160: 91°.

wurde. Das Chlorid, direct mit wässrigem NH_3 zusammengebracht, lieferte selbst bei Kühlung auf -10° bloß BrNH_4 und Salmiak und keine Spur von Amid.

3. Arachinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ lieferte ein bei 65° schmelzendes, unangenehm ranzig riechendes Chlorid,¹ aus dem der Methylester (Schmelzpunkt 55° ²) und das Amid³ (Schmelzpunkt 108°) gewonnen werden konnten. Arachinsäure siedet, nebenbei bemerkt, unter schwacher Zersetzung bei 328° (uncorr.).

II. Als Beispiele von ungesättigten Fettsäuren

wurden Undecylensäure und Brassidinsäure gewählt.

4. α -Undecylensäure $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{COOH}$. Das syrupöse Chlorid wurde durch Eingießen in wässriges NH_3 in das unangenehm riechende Amid (Schmelzpunkt 87° , Krafft und Tritschler⁴ 87°) und mittels Methylalkohol in den Ester (Siedepunkt nach Siwolobof 250°) verwandelt.

5. Brassidinsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$. Das Brassidinsäurechlorid scheint in reinem Zustande noch nicht isoliert worden zu sein. Es bildet farblose, bei 14° schmelzende Krystalle. Mit Methylalkohol übergossen, reagiert es in gelinder Wärme unter HCl-Entwicklung; da aber der entstehende Ester schwer löslich ist, so bleibt das unter dem Alkohol befindliche Öl scheinbar unverändert. Durch Kochen mit viel CH_3OH bringt man indes das Reactionsproduct leicht in Lösung und erhält dann nach dem Erkalten den Methylester völlig rein in großen glänzenden Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 34 bis 35° .

Eine Elementaranalyse dieses noch nicht beschriebenen Derivates lieferte die erwarteten Werte:

0·2069 g gaben 0·5948 g CO_2 und 0·225 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	78·4	78·4
H	12·5	12·1

Methoxyl wurde qualitativ nachgewiesen.

¹ Tassinari, Ber. 11, 2031: 66—67.

² Caldwell, Ann. 101, 97: 54—54 5°.

³ Conform den Angaben von Baczewski, Monatshefte für Chemie, 17, 545 (1896).

⁴ Ber., 33, 3581 (1901).

Es erschien nothwendig, auf die Bildung des Brassidinsäurechlorids, beziehungsweise des Esters näher einzugehen, weil Reimer und Will¹ angeben, aus Brassidinsäure mit PCl_3 das Anhydrid als beim Erkalten erstarrendes Öl, das aus Alkohol in glänzenden, bei 28 bis 29° schmelzenden Tafeln erhalten werden kann, dargestellt zu haben. Diese und offenbar auch die analogen Angaben über Erucasäureanhydrid sind irrtümlich. Wie ich mich überzeugt habe, entsteht auch mit PCl_3 das Chlorid und aus diesem der bei 34 bis 35° schmelzende Methylester. Auch der Äthylester, der nach Reimer und Will bei 29 bis 30° schmilzt, wurde so dargestellt und zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus Alkohol umkrystallisierte »Anhydrid«.

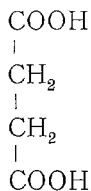
Brassidinsäureanhydrid und ebenso Erucasäureanhydrid sind demnach aus der Literatur zu streichen.

III. Gesättigte zweibasische Säuren der Fettreihe.

6. Oxalsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ Auf die krystallwasserhaltige Säure

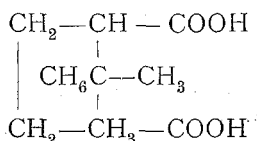
wirkt SOCl_2 ausschließlich wasserentziehend.

7. Bernsteinsäure



löst sich beim andauernden Kochen in Thionylchlorid auf. Nach dem Erkalten krystallisiert vollkommen reines Anhydrid vom Schmelzpunkte 119°. Succinylchlorid scheint sich auch nicht spurenweise zu bilden.

8. Camphersäure



¹ Ber., 19, 3320 (1886).

löst sich rasch in kochendem SOCl_2 . Nach dem Erkalten krystallisiert reines Camphersäureanhydrid in großen farblosen Tafeln aus, das, mit Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 215 bis 217° zeigt.

9. Korksäure $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{COOH})_2$ liefert glatt das syrupöse Chlorid $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$, aus dem der Dimethylester, ein in der Wärme äpfelartig riechendes Öl vom Siedepunkte 268° , gewonnen wurde. Mit concentrirtem wässerigen NH_3 liefert das Chlorid in heftiger Reaction das Korksäurediamid. Schmelzpunkt 216° (Etaix, Ann. Chim. phys. [7] 9, 356: 216°).¹ Aus viel heißem Wasser erhält man hübsche Krystalle.

10. Sebacinsäure $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COOH})_2$. Das in quantitativer Ausbeute entstehende Sebacylchlorid liefert mit Methylalkohol einen öligen Ester, der nach dem Waschen mit Soda zu prachtvollen, mehrere Centimeter langen, dicken Krystallplatten erstarrt, die den constanten Schmelzpunkt 36° zeigten. Neison,² der diese Substanz auf ziemlich complicierte Weise aus der Säure mittels H_2SO_4 und Methylalkohol erhalten hat, gibt den Schmelzpunkt 38° an. In wässerig-alkoholischem NH_3 gelöst, wandelt sich der Ester nach mehreren Tagen vollständig in das Diamid um, das in voluminösen farblosen Flocken und kleinen Krystallwärtchen sich ausscheidet. Schmelzpunkt 210° .³

IV. Ungesättigte Dicarbonsäuren der Fettreihe.

11. Maleinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ wird von siedendem

Thionylchlorid sehr rasch gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiert reines Maleinsäureanhydrid in langen feinen Nadeln aus. Schmelzpunkt 53° .

12. Fumarsäure $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ || \\ \text{HOCC}-\text{H} \end{array}$ Selbst nach 18stündigem Kochen war von 1 g Fumarsäure noch nicht alles in

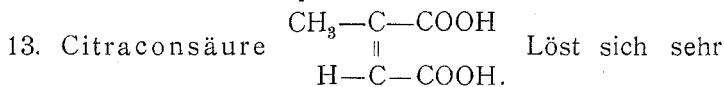
Lösung gegangen. Die über Glaswolle filtrirte Flüssigkeit

¹ Aschan hat seither (Ber., 31, 2350) dieses Amid nochmals als neu beschrieben.

² Soc., 1876, I, 314.

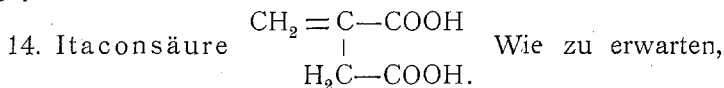
³ Krafft und Pookan, Ber., 25, 2252 fanden den Schmelzpunkt 208°

erwies sich nach dem Verjagen des SOCl_2 als reines Fumarsäurechlorid, das beim Versetzen mit Methylalkohol auf vorsichtigen Wasserzusatz den Dimethylester sofort ganz rein in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 102° lieferte.



rasch in Thionylchlorid. Das nach dem Abdestillieren des SOCl_2 als farbloser Syrup zurückbleibende Öl wurde als Citraconsäureanhydrid durch Überführen in Mesaconanilsäure nach dem Verfahren von Anschütz und Reuter¹ identifiziert. Der in Äther gelöste Syrup wurde mit einer ätherischen Anilininlösung zusammengebracht, das ausfallende, schwere, sandige Krystallpulver mit Äther gewaschen, in Soda gelöst, filtriert und mit verdünnter HCl wieder gefällt. Das so gewonnene, rein weiße Product wurde gut gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet. Schmelzpunkt 163° unter Zersetzung.²

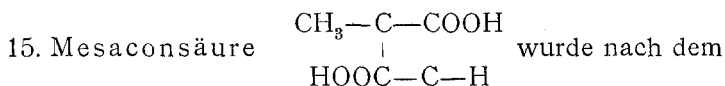
Nach Anschütz bleibt das Citraconsäureanhydrid selbst bei niedriger Temperatur flüssig, kann aber durch Impfen mit einer Spur Itaconsäureanhydrid zum Erstarren gebracht werden. Dieses sehr bemerkenswerte Verhalten zeigte auch mein Präparat. Drei Stunden lang auf -15 bis -18° abgekühlt und intensiv mit einem scharfkantigen Glasstabe gerieben, blieb es ebenso wie nach absichtlicher Verunreinigung mit Kohlenpulver flüssig, erstarrte aber nach der Berührung mit einer minimalen Spur reinen Itaconsäureanhydrids sofort vollständig zu großen farblosen Krystallamellen vom Schmelzpunkte 7 bis 8° .



liefert auch diese Säure glatt und quantitativ das Anhydrid, das nach dem Abpressen auf Thon und einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Chloroform farb- und geruchlos war und den richtigen Schmelzpunkt 68° zeigte.

¹ Ann., 254, 135.

² Dies ist, wie ich mich überzeugt habe, bei mäßig raschem Erhitzen der Schmelzpunkt der Mesaconanilsäure. Die Literaturangaben schwanken von 153 bis 175° .

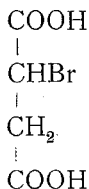


vortrefflichen Verfahren von Fittig¹ aus Citraconsäure gewonnen. Je 3 g Citraconsäure wurden durch möglichst wenig Äther in der Wärme in Lösung gebracht, die vierfache Menge Chloroform zugefügt und nach dem Eintragen von einem Tropfen Brom dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Die Mесаconsäure begann sofort sich auszuscheiden. Nach einer Stunde wurde abgesaugt und das vollkommen weiße Krystallpulver, das schon den richtigen Schmelzpunkt 202° zeigte, mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute reichlich 1·8 g.

Mesaconsäure löst sich langsam, aber immerhin beträchtlich rascher als Fumarsäure in SOCl_2 und wird dabei quantitativ in das Dichlorid übergeführt. Der daraus dargestellte Dimethylester wurde als farbloses, angenehm würzig riechendes Öl gewonnen. Perkin,² welcher den Ester aus mittels Phosphorchlorid gewonnenen Mесаconsäurechlorids darstellte, erhielt ein chlorhaltiges Product, das bei circa 210° sott und selbst durch Erhitzen mit Zink- oder Cu-Spänen nicht vollkommen zu reinigen war. Das mittelst SOCl_2 gewonnene Chlorid lieferte den Ester nach dem Schütteln mit Soda vollkommen chlorfrei und vom richtigen Siedepunkte 200 bis 201°.

Substituierte Bernsteinsäuren.

16. Monobrombernsteinsäure

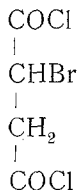


wird von Thionylchlorid beim andauernden Kochen aufgelöst. Das syrupöse Reactionsproduct besitzt einen intensiven, die Schleimhäute reizenden Geruch; es bleibt bei -18° flüssig

¹ Ann., 304, 149.

² Ber. 14, 2542.

und ist nicht unzersetzt destillierbar. Es ist schwerer als Wasser, in dem es sich langsam zu Brombernsteinsäure löst. Auch von Kalilauge wird dieser Körper, der das Chlorid



darstellt, erst in der Wärme rasch angegriffen.

Mit Methylalkohol übergossen, verwandelt sich dieser Körper unter heftiger Reaction, die durch Kühlung zu mäßigen ist, in den Brombersteinsäuredimethylester, der durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Ausschütteln mit Chloroform als farbloses dickflüssiges Öl isoliert werden kann. Beachtenswert ist die außerordentlich große Empfindlichkeit dieses Esters gegen Alkalien. Man braucht ihn nur in Methylalkohol zu lösen und mit so viel Sodalösung (1:10) zu versetzen, dass Trübung durch Carbonatausscheidung beginnt, um in wenigen Minuten, bei Zimmertemperatur, den Brombersteinsäureester quantitativ in Fumarsäureester und Brom(-Natrium) zerlegt zu sehen. Der entstandene Fumarsäureester krystallisiert auf Wasserzusatz in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkte 102° aus.

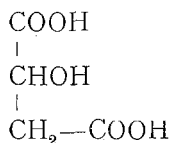
Ein quantitativ durchgeführter Spaltungsversuch, bei dem die aus einer ungewogenen Menge Brombersteinsäureester erhaltliche Fumarsäureestermenge einerseits — durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther etc. —, die Menge des entstandenen Bromnatriums andererseits — durch Titration mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃ — bestimmt wurde, ergab nachstehendes Resultat:

Fumarsäureester gefunden	1·23 g.
BrNa gefunden	0·845 g.
Entsprechend BrH	0·661 g.
Berechnet BrH auf die Menge des gefundenen Fumarsäureesters	0·691 g.

Daraus folgt, dass der untersuchte Brombersteinsäureester zu circa 95·6% rein war.

17. Dibrombernsteinsäure löst sich außerordentlich schwer und anscheinend nur unter weitgehender Veränderung des Molecüls in SOCl_2 . Das Studium der Reactionsproducte ist noch nicht abgeschlossen.

18. Äpfelsäure

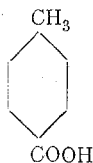


löst sich rasch in kochendem Thionylchlorid. Das Reactionsproduct, das als Schwefligsäureester des Äpfelsäurechlorids anzusprechen ist, gibt mit Alkohol und Wasser unter lebhafter Entbindung von SO_2 den freien Äpfelsäureester, der mittels CHCl_3 isoliert wurde.

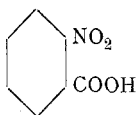
Säuren der Benzolreihe.

1. Aromatische Monocarbonsäuren.

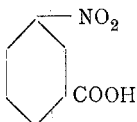
19. Paratoluylsäure



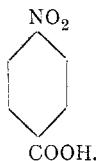
löst sich rasch in kochendem SOCl_2 . Das Reactionsproduct erwies sich durch den bei 225 bis 227° liegenden Siedepunkt als reines Toluylchlorid. Der daraus gewonnene, intensiv riechende Methylester blieb wochenlang flüssig, erstarrte aber schließlich vollständig zu langen, farblosen, spröden Nadeln vom Schmelzpunkte 34° (Fischli, Ber., 12, 615: 32° ; Keilas, Zeitschr. phys., 24, 245: 34 bis 35°). Der Ester löst sich beim andauernden Schütteln in wässrig-alkoholischem Ammoniak. Nach dem Concentrieren der Lösung krystallisiert das Amid $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONH}_2$ in langen Nadeln aus. Schmelzpunkt 156° . Die Literaturangaben für den Schmelzpunkt des *p*-Toluylamids schwanken von 151° bis 158 — 159° .

20. *o*-Nitrobenzoesäure

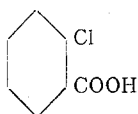
liefert glatt das flüssige Chlorid und daraus den Methylester, sowie das bei 176° schmelzende Amid (Bischoff, Siebert, Ann., 239, 109: 176°).

21. *m*-Nitrobenzoesäure

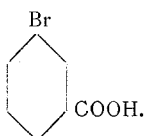
gab ein beim Abkühlen erstarrendes Chlorid, das den Schmelzpunkt 35° zeigte (Hugh, Ber., 7, 1267: 35°) und daraus den aus wässrigem Methylalkohol in schönen Nadeln krystallisierenden Methylester. Schmelzpunkt 78° (Kellas, Zeitschr. phys., 24, 245: 78 bis 79°). Es ist bemerkenswert, dass dieser Ester, den Kellas selbst durch sorgfältige Reinigung nicht ungefärbt erhalten konnte, sofort ganz farblos ausfiel. Amid: lange Nadeln, Schmelzpunkt 142° (aus Wasser).

22. *p*-Nitrobenzoesäure

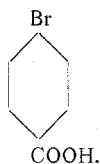
Während die beiden Isomeren in wenigen Minuten chloriert wurden, erfolgt bei der Para-Verbindung die Umsetzung nur sehr langsam, im Verlaufe mehrerer Stunden. Es gelingt aber schließlich doch, die Säure vollständig in das bei 75° schmelzende Chlorid zu verwandeln. Der Methylester wurde in großen glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkte 96° erhalten, die einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche besaßen. Amid: feine, kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 200° (Beilstein, Reichenbach, Ann., 132, 143: 197 bis 198°).

23. *o*-Chlorbenzoesäure

reagiert leicht mit SOCl_2 . Chlorid: Siedepunkt 235° (Emmerling, Ber., 8, 880: 235 bis 238°). Der Methyl ester konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Das Amid schmolz bei 140° (Kekulé, Ann., 117, 157: 139°).

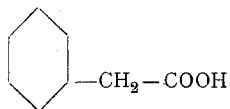
24. *m*-Brombenzoesäure

Das leicht erhältliche, flüssige Chlorid gieng constant bei 240° über. Methyl ester: Große Tafeln, aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 31° (Meyer, Ador, Ann., 159, 14: 31 bis 32°).

25. *p*-Brombenzoesäure

Diese Säure war die erste Substanz, bei welcher mir die Chlorierung mittels SOCl_2 nicht gelang. Selbst nach vielen Stunden war nur ein kleiner Theil der Säure in Lösung gegangen, doch hatte sich dieselbe unverändert gelöst und wurde nach dem Verjagen des Thionylchlorids mit dem richtigen Schmelzpunkte 251° zurückerhalten.

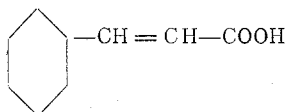
26. Phenyllessigsäure



gibt leicht das flüssige Chlorid. Siedepunkt 180 bis 183° , unter geringer Zersetzung. Methyl ester: Siedepunkt 218 bis 220° .

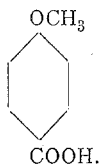
Das Amid, durch mehrtägiges Stehen des Esters mit wässerigem NH_3 in schönen Blättchen erhalten, schmolz bei 155° (Weddige, Journ. prakt., [2], 7, 100: 154 bis 155°).

27. Zimmtsäure



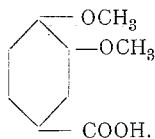
liefert ein krystallisierendes Chlorid. Schmelzpunkt 36° . Entgegen den Literaturangaben destilliert dasselbe nahezu unzersetzt bei 251 bis 253° . Der Methylester erstarrte beim Abkühlen zu einem schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen, Schmelzpunkt 37° . Das Amid wurde aus Wasser in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 147° gewonnen.

28. Anissäure



Das Chlorid bildet lange, farblose, nahezu geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkte 24° (Schoonjans, Bull. Acad. roy. Belgique [3], 33, 810: 22°). Der Methylester zeigte den Schmelzpunkt 46° (Ladenburg, Fitz, Ann. 141, 152: 45 bis 46°).

29. Veratrumsäure



Das Veratrylchlorid ist noch nicht beschrieben. Es bildet farblose große Krystalle, die bei 70° schmelzen und fast unzersetzt bei 275° destillieren. Es ist in den indifferenten Lösungsmitteln leicht löslich. Es wird von Wasser selbst in der Wärme nur langsam angegriffen. Zur Analyse wurde das Chlorid mit warmer Sodalösung zersetzt, nach dem Erkalten mit HNO_3 angesäuert, die ausgeschiedene, vollkommen weiße Veratrumsäure abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und mit $\frac{1}{10}$ AgNO_3 unter Zusatz von neutralem Kaliumchromat titriert.

0·252 g verbrauchten $12\cdot6\text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{ AgNO}_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17·7	17·7

Methoxylbestimmung: 0·1588 g lieferten 0·380 AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	30·9	31·6

Durch Kochen mit Methylalkohol wurde der bereits wiederholt beschriebene Ester erhalten. Lange, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 59°, aus wässrigem Methylalkohol.

Methoxylbestimmung: 0·1241 g gaben 0·4455 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	47·4	47·4

Das Chlorid löst sich in concentrirtem wässrigem NH₃ erst in der Wärme. Beim starken Eindampfen werden nach dem Erkalten feine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 164° erhalten, die das Veratrumsäureamid darstellen.

In heißem Wasser ist der neue Körper leicht löslich. Wird selbst von alkoholischem Kali nur sehr langsam verseift.

Methoxylbestimmung: 0·155 g gaben 0·3935 g AgJ.

In 100 Theilen:

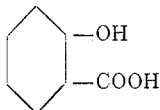
	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	34·3	33·5

Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Oxybenzoesäuren.

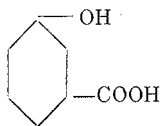
Die Untersuchung der aromatischen Oxysäuren bot ein besonderes Interesse, da bekanntlich die Darstellung von Chloriden dieser Substanzen vermittle der üblichen Methoden nur in bestimmten Ausnahmefällen möglich ist. Im folgenden ist zuerst das experimentelle Material gegeben.

30. Salicylsäure



löst sich in SOCl_2 bei mäßigem Erwärmen leicht auf. Lässt man nun erkalten, so krystallisiert der größte Theil der Säure unverändert in schönen Krystallen aus. Erhält man aber die Lösung längere Zeit im Sieden, so bleibt dann die Flüssigkeit auch nach dem Erkalten klar, und saugt man den Überschuss des Thionylchlorids bei circa 40° im Vacuum ab, so hinterbleibt ein dickflüssiger Rückstand, der schon bei mäßigem Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung (HCl , SO_2) in ein Gemisch von Salicylsäureanhydriden übergeht. Dieser Syrup, der aller Wahrscheinlichkeit nach den Schwefligsäureester des Salicylsäurechlorids darstellt, wird von concentrirtem NH_3 in Salicylsäureamid, von Alkohol in Salicylsäureester verwandelt.

Versuche, das lange gesuchte Salicylsäurechlorid in freiem Zustande zu isolieren, sind im Gange.

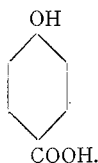
31. *m*-Oxybenzoesäure

reagiert sehr rasch mit SOCl_2 . Der aus dem syrupösen Reactionsproducte vermittels Methylalkohol isolierte Ester bildet nach dem Waschen mit Soda — wobei lebhaftes SO_2 -Entwickelung zu constatieren ist — ein farbloses Öl, das in der Kälte langsam erstarrt. Der Ester konnte aus keinem Lösungsmittel direct krystallisiert erhalten werden, doch erstarrten die aus Methylalkohol erhaltenen Öltröpfchen beim Impfen mit einer Spur des Rohproductes zu bei 57° schmelzenden Krystalldrusen. Da dieser Ester noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·153 g gaben 0·241 g AgJ.

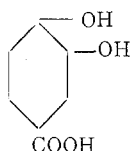
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	20·4	20·8

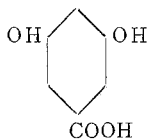
32. *p*-Oxybenzoesäure

Im Gegensatz zu den beiden Isomeren wird die Paraoxybenzoesäure von SOCl_2 selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen durchaus nicht angegriffen. Verwendet man die wasserhaltige Säure, so wird dieselbe in die krystallwasserfreie Verbindung verwandelt.

33. Protocatechusäure



wird dagegen wieder sehr leicht von Thionylchlorid angegriffen. Das Reactionsproduct scheint keine schweflige Säure gebunden zu enthalten. Der auf bekannte Weise daraus erhaltene Methyl-ester war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein. Schmelzpunkt 133° .

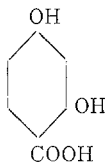
34. α -Resorcylsäure

gibt glatt ein syrupöses Chlorid. Der aus demselben erhältliche, noch nicht beschriebene Methylester wird aus Chloroform in farblosen Krystalldrusen vom Schmelzpunkte 60° erhalten. Er ist schwer löslich in siedendem Wasser, fällt beim Erkalten ölig aus und krystallisiert dann langsam in glänzenden Blättchen. Er besitzt einen resorcinähnlichen Geruch.

Methoxylbestimmung: 0.1135 g gaben 0.1654 g AgJ.

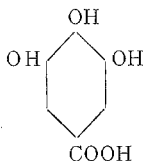
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	18.5	18.7

35. β -Resorcylsäure

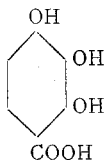
hingegen reagierte mit SOCl_2 selbst bei vielstündigem Kochen durchaus nicht.

36. Gallussäure



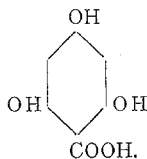
löst sich nach längerem Kochen glatt in Thionylchlorid. Das Reactionsproduct enthält keine SO_2 , dürfte daher das freie Gallussäurechlorid sein. Der mit Methylalkohol erhaltene Ester ist in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich, bildet feine Nadeln, die, entgegen der Angabe von Will (Ber., 21, 192), bei 195° ohne Zersetzung schmolzen. Der Äthylester schmilzt ebenfalls ohne Zersetzung bei 147° .

37. Pyrogallocarbonsäure



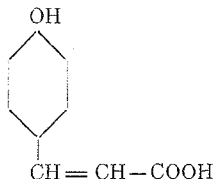
wird ebenfalls sehr leicht in das Chlorid verwandelt. Der Methyl-ester, aus wenig Wasser umkrystallisiert, zeigte den auch von Will (Ber., 21, 2023) angegebenen Schmelzpunkt 151 bis 152° .

38. Phloroglucincarbonsäure



Diese Säure zeigte sich nun wieder vollkommen resistent gegen Thionylchlorid, in dem sie selbst bei lange fortgesetztem Kochen völlig unlöslich ist.

39. Paracumarsäure

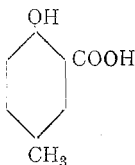


bildet ein gut krystallisierendes, aber leicht veränderliches Chlorid, das beim Stehen im Exsiccator in einen hochschmelzenden, chlorhaltigen, unlöslichen Körper übergeht. Der aus frisch bereitetem Chlorid dargestellte, noch nicht beschriebene Methylester bildet weiche, schwachgelb gefärbte Nadelchen (aus Methylalkohol). Schmelzpunkt 126° . Der Ester ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser nicht löslich.

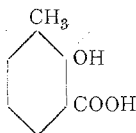
Methoxylbestimmung: 0.1902 g gaben 0.249 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden
CH_3O	17.6	17.3

40. α -Kresotinsäure

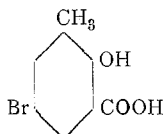
gibt beim vorsichtigen Digerieren mit $SOCl_2$, wobei man die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 70° steigen lassen darf, ein flüssiges, in der Kältemischung theilweise erstarrendes Chlorid, das noch viel SO_2 gebunden enthält. Mit Methylalkohol entsteht daraus der von Ihle¹ bereits beschriebene, bei 242° siedende, flüssige Ester, der vollkommen wie Gaultheriaöl riecht.

41. β -Kresotinsäure

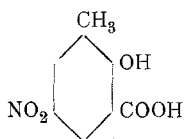
¹ J. pr. [2], 14, 454.

liefert ebenfalls ein äußerst zersetzliches Chlorid. Der daraus erhaltliche Äthylester siedet bei 244° (Pinner¹ 248°, Hübner 242 bis 243°). Das Amid² zeigt den Schmelzpunkt 112°.

42. Brom- β -Kresotinsäure



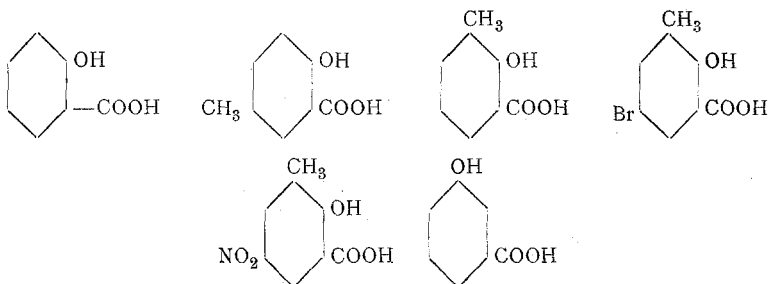
und 43. Nitro- β -Kresotinsäure



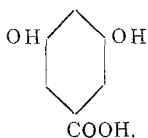
bilden ebenfalls krystallisierbare Chloride, deren Derivate im hiesigen Laboratorium von anderer Seite studiert werden.

Überblickt man die Resultate der vorstehenden Chlorierungsversuche aromatischer Säuren, so gelangt man zu folgenden Gesetzmäßigkeiten.

1. Es geben Chloride die *o*- und *m*-Oxysäuren ausnahmslos, und zwar sowohl die Monooxysäuren:



als auch die Polyoxysäure:

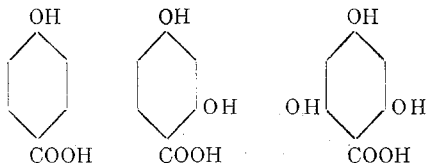


¹ Ber., 23, 2939.

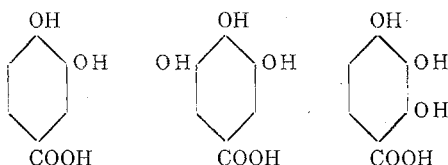
² Das β -Kresotinsäureamid findet sich schon in der Dissertation von R. Anspach (Bonn 1897) S. 19 beschrieben.

2. Von den *p*-Oxysäuren reagieren nur jene, welche in Orthostellung zum Hydroxyl substituiert sind.

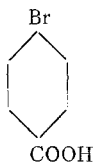
Es geben daher keine Chloride:



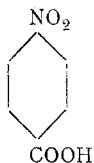
Leicht chlorierbar sind dagegen:



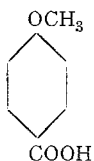
Bedenkt man nun, dass auch die Parabrombenzoesäure



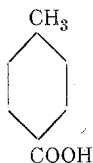
im Gegensatz zu ihren Isomeren sich gar nicht, die Paranitrobenzoesäure



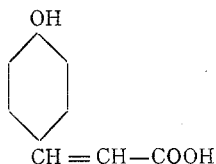
nur »verzögert« chlorieren lässt, so drängt sich die Vermuthung auf, dass die Anwesenheit einer negativen Gruppe in der Stellung 4 eine Besonderheit im Verhalten der aromatischen Säuren bedinge. Eine positive Substitution in der Parastellung verhindert, wie die Beispiele der Anissäure



und der Paratoluylsäure



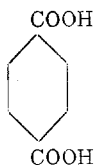
zeigen, die Reaction durchaus nicht, und ebensowenig unterbleibt die Chloridbildung, wenn die Distanz von OH und COOH noch vergrößert wird, wie in der Paracumarsäure:



Diese Frage nach der Besonderheit der 1. 4-Stellung wurde nun nach verschiedenen Seiten hin verfolgt.

Zunächst fand es sich, dass nicht nur Brom und Hydroxyl die Chloridbildung verhindern, sondern dass dieses Verhalten auch von der

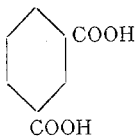
44. Terephtalsäure



gezeigt wird, die sich selbst beim tagelangen Kochen durchaus nicht in SOCl_2 löst.

Im Gegensatze dazu wird die

45. Isophtalsäure

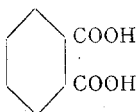


in relativ kurzer Zeit quantitativ in das gut krystallisierende, bei 40° schmelzende Dichlorid verwandelt, was auch deshalb bemerkenswert ist, weil nach Münchmeyer¹ die Darstellung

¹ Ber., 19, 1849.

des Isophthylchlorids mittels PCl_5 schwierig ist, und glatt nur im Rohre bei tagelangem Erhitzen auf 200° gelingt. Der aus dem Chloride dargestellte Dimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol bei 65° . Er wird leicht partiell verseift zu einem bei circa 126° schmelzenden sauren Ester. Das Amid zeigte den nicht sehr scharfen Schmelzpunkt 270 bis 272° .

46. Orthophtalsäure



wird, wie zu erwarten stand, glatt in ihr Anhydrid übergeführt.

Um weiters zu untersuchen, ob auch andere Orthosubstituenten als Hydroxyl die Chloridbildung ermöglichen, habe ich die Orthobromoxybenzoesäure und die Diorthodibromoxybenzoesäure dargestellt.

Darstellung der Bromoxybenzoesäuren.

Nach Hlasiwetz und Barth¹ ist die directe Bromierung der Paraoxybenzoesäure nicht durchführbar, da infolge Verdrängung der Carboxylgruppe als einziges Reactionsproduct Tribromphenol entsteht. Seither hat Hähle² die Monobromverbindung durch Bromieren bei Ausschluss von Wasser — Hlasiwetz und Barth hatten mit Bromwasser gearbeitet — erhalten und auch angegeben, dass beim Bromieren einer alkalischen Lösung von Oxybenzoesäureestern ein zweifach gebromtes Product erhalten werden könne. Bekanntlich sind übrigens die beiden Säuren auch auf anderem Wege, die Monobromoxybenzoesäure von Paal³ aus *m*-Brom-*p*-Oxybenzaldehyd, die Dibromsäure aus Dibromanissäure durch Destillation mit Kalk,⁴ sowie vermittels Jodwasserstoffsäure,⁵ endlich

¹ Ann., 134, 276.

² D. R. P. Kl. 12, Nr. 60637.

³ Ber., 28, 2411 [1895].

⁴ Balbiano, Gaz., 13, 69.

⁵ Alessi, Gaz., 15, 244.

aus dem zugehörigen Aldehyd durch Oxydation¹ gewonnen worden.

Darstellung der Monobromparaoxybenzoesäure. Die Bromierung erfolgte unter Anlehnung an das D. R. P. Kl. 12, 60637,² indem zu in viel Eisessig angerührter Oxybenzoesäure die berechnete Menge Brom, in Eisessig gelöst, langsam eintröpfen gelassen wurde. Die schließlich ganz klare, hellgelb gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft und dann die Bromoxybenzoesäure durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt. Zur Reinigung diente das Verfahren von Paal: Lösen der Säure in kaltem Essigäther und Fällen mit Ligroin. Da indes selbst die so gereinigte Säure, wie aus dem zu hohen Schmelzpunkte (170 bis 172°) zu ersehen war, noch etwas Dibromoxybenzoesäure enthielt, musste versucht werden, dieselbe auf Grund verschiedener Löslichkeit eines Derivates von der höher bromierten Verunreinigung zu befreien. Dies gelang durch fractioniertes Fällen des in Soda gelösten Methylesters nicht sehr gut; vollkommen aber auf Grund der Beobachtung, dass eine Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol durch Silbernitrat nicht gefällt wird, während die stärkere Dibromsäure einen schwerlöslichen, dicken Niederschlag des Silbersalzes gibt. Die rohe Säure wurde daher in verdünnt alkoholischer Lösung mit AgNO_3 versetzt, über Nacht im Dunkeln stehen gelassen, der ziemlich beträchtliche Niederschlag abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate das Silber gefällt, filtriert, zur Trockene eingedampft und nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So endlich gelang es, eine vollkommen reine, in hübschen Nadelchen krystallisierende Säure zu erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich höher, als Paal, nämlich bei 158° (Paal 148°).

Darstellung der Dibromoxybenzoesäure. Wesentlich leichter als die einfach bromierte Säure wird diese Substanz rein erhalten, indem zu der in siedendem Eisessig gelösten Paraoxybenzoesäure ohne besondere Vorsicht etwas mehr als die berechnete Menge Brom portionenweise zugefügt wird.

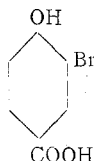
¹ Paal und Kromschröder, Ber., 28, 3234.

² Friedländer, Fortschr. der Theerfarbenfabr., III, 846.

Schon ehe alles Brom eingetragen ist, beginnt die bromierte Säure in langen Nadeln auszufallen. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 266° . Sowohl die Monobrom-, als auch die Dibromparaoxybenzoesäure zerfallen leicht beim Kochen mit verdünnter Phosphorsäure in Kohlensäure und das betreffende Bromphenol, das, mit den Wasserdämpfen übergehend, sofort ganz rein erhalten werden kann.

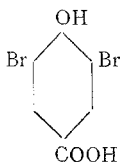
Einwirkung von SOCl_2 auf die gebromten Oxybenzoesäuren.

47. Monobromoxybenzoesäure



löst sich rasch unter lebhafter Gasentwicklung in siedendem Thionylchlorid. Der Methylester zeigte den Schmelzpunkt 107° , ebenso wie denselben Auwers und Reis¹ gefunden haben. Der Äthylester schmilzt bei 103° und destilliert bei 270 bis 274° unter geringer Zersetzung.

48. Dibromoxybenzoesäure



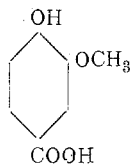
liefert ebenfalls leicht ein krystallisierendes Chlorid. Schmelzpunkt 118 bis 120° . Der Methylester zeigte den Schmelzpunkt 121° (Auwers und Reis: 125°).

Somit ermöglicht auch der Eintritt von Brom in Orthostellung die Chloridbildung der Paraoxybenzoesäure.

Von positiven Orthosubstituenten wurde bisher nur Methoxyl untersucht:

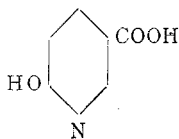
¹ Ber., 29, 2360.

49. Vanillinsäure



reagiert sehr lebhaft mit SOCl_2 , aber das Reactionsproduct ist nicht einheitlich. Irgend nennenswerte Mengen von Vanillinsäureester werden indessen nicht gebildet, wenn der zum Theil unlösliche Rückstand nach dem Absaugen des SOCl_2 mit Methylalkohol ausgekocht wird.

Um zu untersuchen, ob das eigenthümliche Verhalten des in 4 befindlichen negativen Restes an die Besonderheiten des Benzolkernes gebunden sei, wurde noch

50. α' -Oxynicotinsäure

untersucht. Dieselbe wird durch kurzes Kochen in Lösung gebracht und gibt ein dickflüssiges Chlorid, aus dem der noch nicht beschriebene Methylester dargestellt wurde. Dasselbe bildet, aus Aceton umkrystallisiert, hübsche, fast farblose Täfelchen vom Schmelzpunkte 164° .

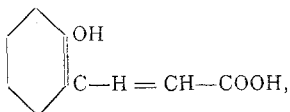
Methoxylbestimmung: 0.2144 g gaben 0.3212 g AgJ.

In 100 Theilen:

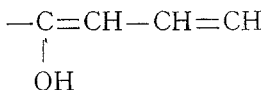
	Berechnet	Gefunden
$\text{CH}_3\text{O} \dots \dots \dots$	20.25	19.8

Man kann die Reactionsfähigkeit der α' -Oxynicotinsäure auf Rechnung des in Orthostellung zum Hydroxyl befindlichen Stickstoffs setzen, denn wie ein vorläufiger Versuch mit

51. Orthocumarsäure

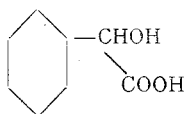


der in größerem Maßstabe und mit besonderen Cautelen wiederholt werden soll, ergab, reagiert diese Säure, bei der der kritische Complex

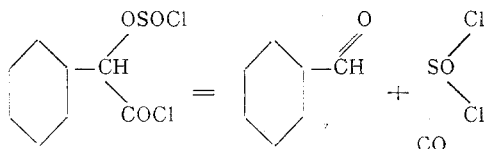


zur Hälfte außerhalb des Benzolkernes liegt, nicht in der Richtung der Chloridbildung; es entsteht vielmehr ein leichtschmelzbares, in Alkohol unlösliches Harz. Cumarin ist nicht nachweisbar.

Interesse verdient noch das Verhalten der
52. Mandelsäure



gegen schwefelsäurefreies Thionylchlorid. Dieselbe wird nämlich glatt unter Bildung von Benzaldehyd gespalten, eine Reaction, welche wohl so zu erklären ist, dass das mit negativen Gruppen übersättigte α -Kohlenstoffatom des zuerst gebildeten Schwefligsäureesters, beziehungsweise Chlorids Kohlenoxydgas und regeneriertes Thionylchlorid abspaltet:



Die Reaction zeigt sonach eine gewisse Analogie mit der Kohlensäureabspaltung, welche die Nitroessigsäure beim Freimachen aus ihren Estern oder Salzen erleidet.

Noch sei einer Beobachtung Erwähnung gethan, welche bei der Chlorierung gewisser flüssiger Säuren, die schon bei Zimmertemperatur mit SOCl_2 reagieren, gemacht wurde. Mischt man eine derartige Substanz (Milchsäure, Essigsäure) mit SOCl_2 , so tritt unter geringer anfänglicher Erwärmung sofort Gasentwicklung ein. Nach wenigen Secunden sinkt dann aber die Temperatur rapid, und man hat die merkwürdige Erscheinung,

dass eine mit lebhafter Gasentwicklung verbundene Reaction vor sich geht, während die Gefäßwände sich mit Eis bedecken. Ungefähr gleiche Mengen von SOCl_2 und Eisessig erwärmten sich z. B. von $+19^\circ$ auf $+22^\circ$, um sich gleich darauf bis auf -14° abzukühlen. Die Temperatur des in der Mischung befindlichen Thermometers blieb dann längere Zeit bei -12° , um erst nach mehr als einer halben Stunde wieder den Nullpunkt zu überschreiten.

Es sei daran erinnert, dass, wie Naquet und Longinine vor langer Zeit constatirten,¹ auch beim Zusammenbringen von Mandelsäure mit Acetylchlorid »ungeachtet der Heftigkeit der Einwirkung die Masse sich nicht in merklicher Weise erwärmte«, was, wie die Autoren nicht ganz deutlich erklärten, wohl darauf beruht, »dass die Chlorwasserstoffsäure mit Gewalt sich entwickelte und vermuthlich einen Theil des Productes mit sich fortriss«.

Offenbar hat die Erscheinung in der Schwerlöslichkeit der bei der Reaction massenhaft gebildeten Gase in der Reactionsflüssigkeit und in der Verdunstungskälte ihren Grund. Thionylchlorid und Wasser reagieren unter starker Erwärmung.

Ann., 139, 302 (1866).
