

# Neue Beobachtungen über Chloridbildungen mittels Thionylechlorid

von

Dr. **Hans Meyer.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Bei systematisch durchgeführten Versuchen, mittels  $\text{SOCl}_2$  aromatische Carbonsäurechloride darzustellen, hat es sich gezeigt,<sup>1</sup> dass die Anwesenheit einer stark reactiven<sup>2</sup> Gruppe (OH, COOH) in Parastellung zum Carboxyl, die Reaction im allgemeinen vollkommen verhindert, während ein minder reactiver Substituent ( $\text{NO}_2$ , Br) die Chloridbildung zum mindesten stark verzögert. Tritt ein negativer Substituent in Orthostellung zu dem in 4 befindlichen Reste, so gelingt es wiederum leicht, die Chloridbildung durchzuführen.

Diese Regeln, welche an dem in der Mittheilung »Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung organischer Säurechloride« niedergelegten reichhaltigen experimentellen Materiale ausnahmslos erhärtet werden konnten, sind im folgenden nach verschiedenen Richtungen weiter geprüft und, wie gleich erwähnt werden soll, als ganz allgemein gültig befunden worden. Auch wurden Versuche mit anderen als den bisher untersuchten Gruppen von Säuren unternommen, ohne dass es im übrigen vorläufig möglich gewesen ist, die Grenzen

---

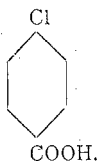
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 415 (1901).

<sup>2</sup> Im Sinne der treffenden Ausführungen von Vorländer, Ber., 34, 1633 (1901).

der Verwendbarkeit der so überaus dankbaren Methode abzustecken.

### 1. Chloridbildung bei Para-Halogen-Benzoesäuren.

#### *p*-Chlorbenzoesäure

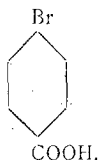


Während sich organische Säuren in der Regel selbst in kochendem  $\text{SOCl}_2$  nicht auflösen — das Klarwerden des Reaktionsgemisches dient ja gewöhnlich als Kriterium für die Beendigung der Chloridbildung — löst sich *p*-Chlorbenzoesäure (und ebenso die analog constituirte Br- und J-Verbindung) in heißem Thionylchlorid ziemlich reichlich auf, und beim Erkalten krystallisiert die unveränderte Säure in prächtigen Nadeln wieder aus. Setzt man indes das Kochen der Lösung noch längere Zeit fort, so gelingt es, nach und nach die Gesamtmenge der Chlorbenzoesäure umzuwandeln. Destilliert man nun das in großem Überschusse angewandte  $\text{SOCl}_2$  ab, so hinterbleibt völlig reines Chlordrazylsäurechlorid, das, andauernd auf  $-15^\circ$  abgekühlt, zu langen Krystallnadeln erstarrt, die bei  $14$  bis  $16^\circ$  (Dittrich:<sup>1</sup>  $16^\circ$ ) wieder schmelzen. Der mittels Methylalkohol erhaltene, intensiv riechende Methylester ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Er bildet lange farblose Nadeln, vom Schmelzpunkte  $43^\circ$  (Kellas:<sup>2</sup>  $43$  bis  $43.5^\circ$ ). Das Amid wurde sowohl direct aus dem Chloride, als auch durch tagelanges Stehenlassen mit concentrirtem wässerigen  $\text{NH}_3$  aus dem Ester gewonnen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigte es den von Van Scherpenzeel<sup>3</sup> verzeichneten Schmelzpunkt  $175^\circ$ .

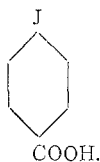
<sup>1</sup> Ann., 264, 175 (1891).

<sup>2</sup> Z. phys. Ch., 24, 245 (1897).

<sup>3</sup> Rec. Trav. Chim., 16, 114 (1897).

*p*-Brombenzoesäure

Weit schwerer als *p*-Nitrobenzoesäure und Chlordrazylsäure lässt sich diese Substanz chlorieren; bei dem gewöhnlich angewandten Mengenverhältnisse von  $\text{SOCl}_2$  und Säure konnte überhaupt keine merkliche Einwirkung erzielt werden.<sup>1</sup> Vermehrt man indes die Menge des Thionylchlorids um ein Bedeutendes (30 g  $\text{SOCl}_2$  auf 1 g  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) und trägt man die möglichst fein gepulverte Säure im Verlaufe von einigen Stunden in ganz kleinen Partien in das kochende Thionylchlorid ein, so bleibt die Flüssigkeit nach dem Erkalten klar und der von überschüssigem  $\text{SOCl}_2$  befreite krystallinische Rückstand besteht zum größten Theile aus Brombenzoylchlorid. Übergießt man denselben mit Methylalkohol und versetzt mit verdünnter Sodalösung, so krystallisiert der gebildete Ester in feinen farblosen Nadeln aus, die bei 74 bis 76° schmelzen und nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol völlig rein sind. Schmelzpunkt 79° (Kellas:<sup>2</sup> 79 bis 80°). Der nach Jackson und Rolfe<sup>3</sup> bereitete Phenylester wurde durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt 117°.

*p*-Jodbenzoesäure

Zur Darstellung dieser, bis jetzt ziemlich schwer zugänglichen Substanz kann man ähnlich verfahren wie Wachler<sup>4</sup> bei der Herstellung der entsprechenden Orthoverbindung.

<sup>1</sup> Siehe meine schon citierte Mittheilung, S. 427.

<sup>2</sup> Z. phys. Ch., 24, 245 (1897).

<sup>3</sup> Am. chem. Journ., 9, 86 (1887).

<sup>4</sup> B., 26, 1744 (1893).

15 g Paraamidobenzoensäure wurden mit 100  $cm^3$  verdünnter Schwefelsäure (1:5) verrieben, etwa 30 g Eis zugefügt und (unter Kühlung von außen) langsam so lange concen­trier­te Natriumnitritlösung zufließen gelassen, bis nach starkem Um­rühren die Flüssigkeit nahezu vollkommen klar geworden war. Dazu waren etwa 9 g Nitrit erforderlich. Die von ein wenig schwefelsaurer Amidobenzoensäure abfiltrierte Diazosäurelösung wurde nun in einer Schale mit einer Mischung von 30 g Jodkalium und 100  $cm^3$  Schwefelsäure (1:5) übergossen, wobei Dunkelfärbung und starkes Aufschäumen eintritt. Man rührt gut um und erhitzt den Schaleninhalt 3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten hat sich die Jodbenzoensäure als nunmehr fast farbloser Schaum und als Krystallpulver voll­kommen ausgeschieden. Man filtriert, wäscht andauernd mit Wasser und krystallisiert entweder aus verdünntem Methyl­alkohol um, oder besser sublimiert man die Säure im Rührer­schen Apparate. Schmelzpunkt: 265° (Beran:<sup>1</sup> 265 bis 266°).

*p*-Jodbenzoensäure reagiert mit Thionylchlorid viel leichter als die Bromverbindung. Das Chlorid krystallisiert in langen Nadeln, die sich rasch rosa färben, aber sonst ganz beständig sind. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher — bei 83° — als Hoffmann<sup>2</sup> (77 bis 78°). Der Methylester krystallisiert sehr schön aus schwach verdünntem Methylalkohol. Schmelz­punkt 114°, conform den Literaturangaben.<sup>3</sup> Das noch nicht beschriebene *p*-Jodbenzoensäureamid bildet ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol ziemlich leicht lösliches Krystallpulver, das bei 209° schmilzt.

## 2. Substituierte Terephtalsäuren.

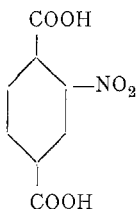
Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob die für 1,4-Oxycarbonsäuren aufgefundene Regel, »dass durch den Eintritt eines negativen Substituenten in Orthostellung zur OH-Gruppe die Reactionsfähigkeit wieder hergestellt wird«, auch für die

<sup>1</sup> B., 18, 137 (1885).

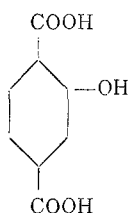
<sup>2</sup> Ann., 264, 167 (1891).

<sup>3</sup> Schmidt und Schultz, Ann., 207, 333. — Kelas, Z. phys. Ch., 24, 245 (1897).

1,4-Dicarbonsäuren Geltung besitze. Es wurden Versuche mit Nitroterephthalsäure<sup>1</sup>



und mit Oxyterephthalsäure<sup>1</sup>



gemacht; wie zu erwarten stand, reagierten diese beiden substituierten Säuren, im Gegensatz zu ihrer Stammsubstanz, in normaler Weise mit  $\text{SOCl}_2$ .

Nitroterephthalsäure wird von kochendem Thionylchlorid langsam gelöst. Das nach dem in bekannter Weise vorgenommenen Entfernen des überschüssigen  $\text{SOCl}_2$  zurückbleibende, heftig riechende, sirupöse Chlorid wurde sogleich mit Methylalkohol übergossen, Chloroform zugefügt und mit sehr verdünnter Sodalösung geschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ den rasch krystallisierenden Ester, der, aus Äther gereinigt, den von Wegscheider<sup>2</sup> beobachteten Schmelzpunkt 74 bis 75° zeigte.

Oxyterephthalsäure. Auch diese Substanz kann durch andauerndes Kochen mit  $\text{SOCl}_2$  vollkommen in Lösung gebracht werden. Sie besitzt keinen Salicylsäurecharakter, insofern als das Oxyterephthalsäurechlorid Erhitzen bis auf 70° verträgt, ohne unter Salzsäureverlust in ein polymeres Anhydrid überzugehen. Der in üblicher Weise dargestellte Neutralester —

<sup>1</sup> Proben dieser Säuren wurden mir von Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider in Wien freundlichst zur Verfügung gestellt.

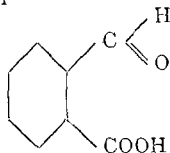
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 628 (1900).

feine, seidenglänzende, farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol — zeigte sofort den Schmelzpunkt  $94^{\circ}$ . Burkhardt,<sup>1</sup> welcher dieses Derivat zuerst dargestellt hat, gibt an, dass die wässrige Lösung mit  $\text{FeCl}_3$  eine violette Färbung gäbe. Da der reine Ester aber in Wasser äußerst wenig löslich ist, zeigt sich nur eine sehr schwache Eisenreaction. Dagegen erhält man, wie ich gefunden habe, mit der methyl- oder äthylalkoholischen Lösung eine außerordentlich intensive rothviolette Färbung, was bemerkenswert erscheint, da die Phenole in der Regel in alkoholischer Lösung gar keine oder viel schwächere Eisenreaction zu zeigen pflegen als in wässriger. Der Ester verhält sich daher den typischen Oxymethylenverbindungen ähnlich.

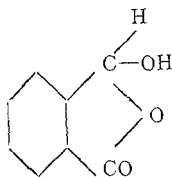
Das Reactionsproduct der Einwirkung von  $\text{SOCl}_2$  auf die substituierten Terephtalsäuren ist in beiden Fällen als Dichlorid anzusprechen, da die Sodaausschüttelung des nach  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zusatzes erhaltenen Esters nur Spuren von alkalilöslichen Producten liefert, der Neutralester dagegen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

### 3. Aldehydsäuren.

Bei Säuren vom Typus



sind bekanntlich zwei Reihen von Derivaten denkbar und zum Theile auch realisiert worden, von denen die einen sich von der angegebenen Orthoform, die anderen von der Pseudoform

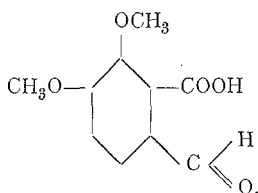


ableiten.

<sup>1</sup> B., 10, 145 (1877).

Wie vorauszusehen war, sind die mittels  $\text{SOCl}_2$  erhältlichen Chloride echte Säurechloride, aus denen mittels Alkohol abschließlich die »wahren« Ester erhalten werden. Sicherlich ist diese Methode die zweckmäßigste zur Darstellung von derartigen Aldehydsäurederivaten.

## Opiansäure



Nach den üblichen Verfahren ist bis jetzt die Isolierung von reinem Opiansäurechlorid nicht gelungen,<sup>1</sup> mittels Thionylchlorid hingegen bietet die Darstellung dieser Substanz keine Schwierigkeiten.

Die Opiansäure reagiert schon bei Zimmertemperatur. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat und die Hauptmenge der Säure in Lösung gegangen ist, setzt man ein gleiches Volum Chloroform zu und erwärmt noch eine halbe Stunde auf  $50^\circ$ . Nach dem Erkalten filtriert man über Glaswolle, wobei eine geringe Menge eines chlorfreien, hochschmelzenden Körpers zurückbleibt, und saugt dann das überschüssige Thionylchlorid und das Chloroform bei Zimmertemperatur ab. Der krystallinische Rückstand wird in trockenem Chloroform, in dem er bei gelindem Erwärmen leicht löslich ist, aufgenommen und im Vacuumexsiccator das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Das Opiansäurechlorid hinterbleibt in Form langer, farbloser oder schwach gelber Nadeln, die im geschlossenen Capillarröhrchen bei  $78^\circ$  erweichen und bei  $83$  bis  $84^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid besitzt den richtigen Cl-Gehalt und zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid, woraus, ebenso wie aus der Methoxybestimmung, hervorgeht, dass die beiden  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen intact geblieben sind.

<sup>1</sup> Prinz, J. pr. Ch. (II), 24, 371 (1881); Liebermann, B., 19, 2287 (1886); Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 252, 702 (1892).

0·22 g gaben nach Carius 0·134 g AgCl.

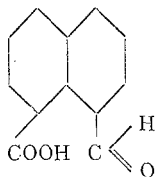
0·184 g gaben nach Zeisel 0·374 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl .....	15·2	15·0
2CH <sub>3</sub> .....	27·2	26·85

Das reine, von Thionylchlorid freie Opiansäurechlorid löst sich in Methylalkohol ganz ruhig; man kann die Esterbildung durch kurzes Aufkochen rasch beendigen. Die klare hellgelbe Lösung habe ich zur Entfernung der entstandenen Salzsäure, die nach Wegscheider zur secundären Bildung von  $\phi$ -Ester Veranlassung geben könnte, mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat geschüttelt und die filtrierte Flüssigkeit über Schwefelsäure mehrere Tage lang stehen gelassen. Der Opiansäuremethylester krystallisiert dabei langsam in wohlausgebildeten, bis 2 *cm* langen, dicken Lamellen aus, die bei 82° schmelzen. Die Bildung von  $\phi$ -Ester wurde nicht beobachtet.

Naphtalaldehydsäure

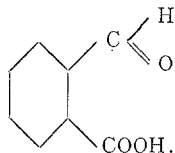


ist ebenso leicht wie Opiansäure in ein Chlorid überführbar, das ich aber nicht isoliert habe, sondern gleich nach dem Entfernen des überschüssigen SOCl<sub>2</sub> mit Methylalkohol digerierte. Der nach dem Behandeln mit BaCO<sub>3</sub>, filtrieren u. s. w. erhaltene Ester zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und dann Äthylalkohol den Schmelzpunkt 103 bis 104° und das charakteristische Aussehen des von Zink im hiesigen Laboratorium vor kurzem dargestellten<sup>1</sup> echten Naphtalaldehydsäuremethylesters.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22. (1901).



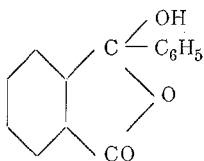
## Phtalaldehydsäure



Zwei Vorversuche, aus dem Einwirkungsproducte von  $\text{SOCl}_2$  auf die Säure mit den entsprechenden Alkoholen den Methyl- und Äthylester darzustellen, führten zu flüssigen, auch bei andauerndem Kühlen nicht erstarrenden Producten. Es soll noch eingehend untersucht werden, ob etwa hier die zweite, noch unbekannt Form dieser Ester (wahrscheinlich die wahren Ester) vorliegt.

Im Anschlusse an diese Beobachtung seien die Resultate mitgetheilt, welche bei der Chlorierung der *o*-Benzoylbenzoesäure erhalten wurden.

Die Untersuchung dieser Substanz bot erhebliches Interesse, weil, ähnlich wie die Aldehydsäuren, diese Ketonsäure Derivate liefert, die sich zum Theile nur gut als von der Pseudoform:

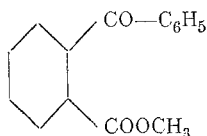


stammend auffassen lassen, wie das Diphenylphtalid, die Acetylbenzoylbenzoesäure u. s. f., während die leichte Überführbarkeit der Säure in Anthrachinon und die Bildung eines normalen Esters für die Ketonsäureform sprechen.

Nun haben Haller und Guyot vor einiger Zeit,<sup>1</sup> um den alten Streit über die Constitution der *o*-Benzoylbenzoesäure der Entscheidung näher zu bringen, den Methyl ester derselben auf vier verschiedene Arten dargestellt, aber in keinem Falle einen andern als den schon bekannten, aus dem Silbersalze mit Jodmethyl in quantitativer Ausbeute entstehenden, offenbar normalen Ester:

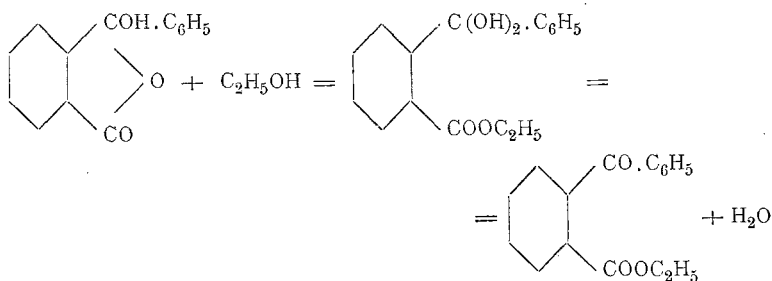
<sup>1</sup> C. r., 129, 1215 (1899).

H. Meyer,



isoliert. Sie schließen daraus, dass die Pseudoform der Benzoylbenzoesäure und ihrer Derivate entweder überhaupt nicht existenzfähig, oder doch völlig unbeständig sei.

Auch Graebe<sup>1</sup> hat vergeblich den zweiten Ester gesucht. Da er, um die leichte Esterificierbarkeit der gechlorten Benzoylbenzoesäure den Annahmen V. Meyers und Wegscheiders entsprechend erklären zu können, eine durch den Einfluss der concentrirten Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erfolgende Anhydridbildung (hier Lactonbildung) anzunehmen gezwungen ist, wird dieser Forscher zu den Reaktionsgleichungen:



geführt.

Es sei nun gleich vorweggenommen, dass auch mir die Isolierung des zweiten Benzoylbenzoesäureesters nicht gelungen ist, immerhin lassen die mit Thionylchlorid angestellten Versuche erkennen, wo derselbe zu suchen wäre.

Schon Haller und Guyot haben beobachtet, dass die Esterificierung der Säure durch Einwirkenlassen von Alkohol auf das Benzoylbenzoesäurechlorid — das sie mittels  $\text{PCl}_5$  in Schwefelkohlenstofflösung erhalten hatten — weniger glatt verläuft, als nach den anderen Methoden. Sie schreiben darüber: »On obtient. . . des cristaux ayant même habitus et un point de fusion identique à ceux obtenus par les autres méthodes, mais avec un plus faible rendement et moins purs du

<sup>1</sup> B., 33, 2026 (1900).

premier jet. Lors de l'expression entre les doubles de papier à filter, ils ont abandonné une quantité de produits huileux qui représentait environ le  $\frac{1}{10}$  de leur poids.«

Da nun das mittels Thionylchlorid darstellbare Chlorid wohl sicherlich reiner sein musste als das von den französischen Forschern hergestellte Präparat, war anzunehmen, dass die Menge an öligen Nebenproducten dementsprechend mehr zurücktreten werde, wie ja in vielen Fällen die mittels  $\text{SOCl}_2$  gebildeten Ester einen auf andere Weise nicht oder nur durch complicierte Manipulationen erreichbaren Reinheitsgrad gezeigt hatten.

Der Versuch ergab indessen ein anderes Resultat.

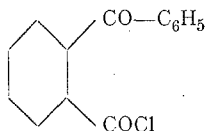
Benzoylbenzoesäure — auch die durch Kochen mit Xylol von Krystallwasser befreite Substanz — löst sich unter lebhafter Reaction in  $\text{SOCl}_2$ . Um das entstehende Chlorid möglichst wenig zu alterieren, wurde bei einer  $50^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur gearbeitet und der nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids restierende farblose Syrup in eine Kältemischung gebracht, in welcher er langsam, aber vollständig zu einer weißen, spröden Krystallmasse erstarrte, die indes keinen scharfen Schmelzpunkt ( $100$  bis  $125^\circ$ ) besaß. Aus diesem Chlorid wurde nun mittels Methylalkohol ein flüssiger, farbloser Körper erhalten, der weder durch andauerndes Abkühlen auf  $-15$  bis  $18^\circ$ , noch durch Impfen mit festem, aus dem Silbersalze erhaltenen Ester zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Als aber dieses Product nach wochenlangem Stehen im Vacuumexsiccator drei Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt worden war, schied es nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge normalen Benzoylbenzoesäureesters aus. Das abgeseugte Öl zeigte nun folgendes Verhalten.

Es war selbst gegen kurzes Kochen mit Kalilauge und Säuren beständig.

Die Methoxylbestimmung lieferte einen Wert ( $10\cdot4\%$ ), der nahe dem für einen Ester berechneten liegt ( $12\cdot9$ ). Die zurückbleibende entmethylierte und offenbar durch die Jodwasserstoffsäure reducierte Stammsubstanz zeigte den Schmelzpunkt ( $115^\circ$ ) und die Löslichkeitsverhältnisse des Phenylphthalids. In concentrirtem wässerigen Ammoniak löst sich das Öl beim andauernden Schütteln und scheidet nach einigen Tagen gut

ausgebildete Krystalle ab, die als reines, bei  $165^{\circ}$  schmelzendes Benzoylbenzoesäureamid erkannt wurden. Die eingedampfte Mutterlauge hinterließ einen vollkommen krystallisierten Rückstand, der bei  $155$  bis  $158^{\circ}$  schmolz, und dessen Fusionspunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei  $163$  bis  $164^{\circ}$  constant blieb.

Wenn man nun auch aus diesen vorläufigen Versuchen noch keinen sicheren Schluss auf das Vorliegen des isomeren Esters ziehen kann, so erscheint damit doch die Vermuthung gerechtfertigt, dass das Benzoylbenzoesäurechlorid kein einheitlich nach der Formel:

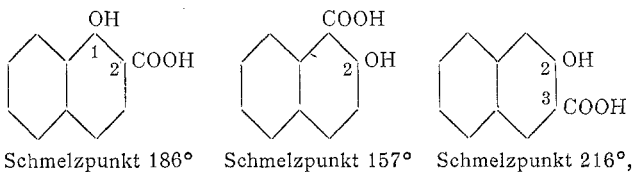


zusammengesetzter Körper sei und die Frage nach der Constitution der Ketonsäure ist wieder eine offene.

Dass das Thionylchlorid nicht etwa mit dem Ketonsauerstoff reagiert, haben meine schon beschriebenen Versuche<sup>1</sup> mit Benzoylpicolinsäure, Benzoylnicotinsäure, Toluylpicolinsäure und *o*-Xyloypicolinsäure ergeben. Auch die Diphenylenketonsäure liefert mit  $\text{SOCl}_2$  reines Säurechlorid.

#### 4. Verhalten der Oxynaphtoesäuren gegen $\text{SOCl}_2$ .

Unter den drei Oxynaphtoesäuren:



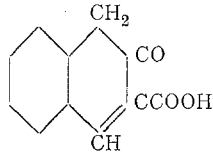
die sämmtlich als substituierte Salicylsäuren aufzufassen sind, zeichnet sich die Säure vom Schmelzpunkte  $216^{\circ}$  durch die Beständigkeit ihres Chlorids aus. Während die beiden anderen Säuren sich als echte Salicylsäuren erwiesen, insoferne, als sie beim unvorsichtigen Erhitzen bis zum Kochpunkte des

Chlorierungsmittels hauptsächlich chlorfreie, schwerlösliche Condensationsproducte (Dinaphtoxanthone?) liefern, kann das Chlorid der Säure vom Schmelzpunkte 216°, ohne Zersetzung zu erleiden, andauernd auf 80° erhitzt werden.

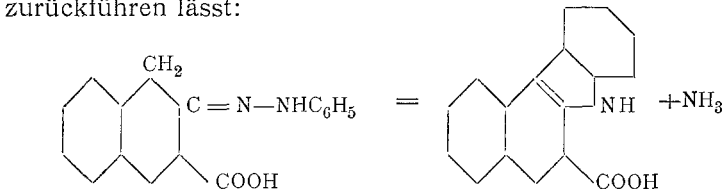
Dass die  $\beta\beta$ -Oxynaphtoesäure Besonderheiten der Structur aufweisen dürfte, ist schon wiederholt ausgesprochen worden.

So hat v. Kostanecki<sup>1</sup> auf die bemerkenswerte Thatsache hingewiesen, dass von den beiden  $\beta$ -Oxynaphtoesäuren gerade diejenige die beständigere sei (die Säure vom Schmelzpunkte 157° geht bekanntlich schon beim Kochen mit Wasser in  $\beta$ -Naphthol über), welche beide Substituenten in der  $\beta$ -Stellung enthält, wo doch die  $\beta_1\beta_2$ -Derivate ganz allgemein für sehr unbeständig gelten.

Möhlau<sup>2</sup> hat dann auf die gelbe Farbe der Säure und der aus ihr durch Substitution des Carboxylwasserstoffes entstehenden Derivate hingewiesen und derselben, namentlich auch in Hinblick auf ihr von V. Meyer und Regensdorffer<sup>3</sup> studiertes, auffällig großes Esterificationsvermögen, die Formel einer Dihydroketonaphtoesäure



zugeschrieben, nachdem bereits Wilcke<sup>4</sup> durch Behandeln der Säure mit Phenylhydrazin zu einer Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure gelangt war, deren Bildung sich nach Schöpf and Wilcke<sup>5</sup> auf das primäre Entstehen eines Hydrazons zurückführen lässt:



<sup>1</sup> Ber., 25, 1642 (1892).

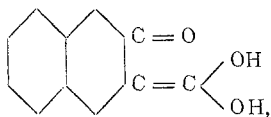
<sup>2</sup> B., 28, 3100 (1895).

<sup>3</sup> B., 28, 189 (1895).

<sup>4</sup> Inaug.-Dissertation, Rostok, 1895, S. 27 bis 36.

<sup>5</sup> B., 29, 267 (1896).

Armstrong wiederum befürwortet<sup>1</sup> die orthochinoide Formel:

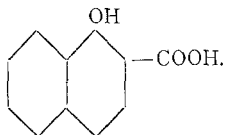


welche besonders gut die leichte Esterificierbarkeit der Säure und die gelbe Farbe der Lösung dieses Esters in Alkali erklären soll.

Keiner dieser Forscher gibt indessen eine Erklärung dafür, warum gerade diese Säure, und zwar nur diese zur Ketisierung, beziehungsweise zur Bildung gefärbter Derivate befähigt ist.

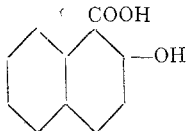
Bevor auf diese Frage eingegangen werden soll, seien die Beobachtungen über die Reaction von  $\text{SOCl}_2$  mit den Oxynaphtoesäuren angeführt.

#### $\alpha$ -Oxynaphtoesäure



Beim vorsichtigen Erwärmen (auf höchstens  $50^\circ$ ) wird die Säure in ein Chlorid übergeführt, das im Exsiccator zu einer krümmeligen Krystallmasse erstarrt, die sich leicht in Methylalkohol löst. Der in üblicher Weise isolierte Ester krystallisierte aus verdünntem Methylalkohol in feinen, farblosen Nadeln, die den von Schmitt und Burkard<sup>2</sup> angegebenen Schmelzpunkt  $78^\circ$  besaßen. Das noch nicht beschriebene Amid bildet aus Methylalkohol kleine, farblose Nadeln. Schmelzpunkt  $190^\circ$ .

#### $\beta$ -Oxynaphtoesäure



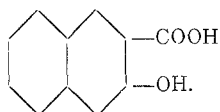
zeigte ein vollkommen analoges Verhalten. Der Methylester: Schmelzpunkt  $77^\circ$  (Schmitt und Burkard  $76^\circ$ ) und das

<sup>1</sup> Proc. chem. soc., XII, 42 (1896).

<sup>2</sup> B., 20, 3100 (1887).

Amid: Schmelzpunkt 186 bis 188° (Gattermann<sup>1</sup> 186°) sind vollkommen farblose Substanzen.

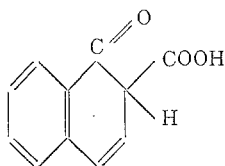
$\beta_1\beta_2$ -Oxynaphtoesäure



Diese Säure wird viel rascher als ihre Isomeren durch Thionylchlorid in Lösung gebracht. Das Chlorid bildet intensiv citronengelbe Nadeln, die bei 192° unter Dunkelfärbung schmelzen. Der Methylester bildet schwach gelbe, lange Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). Er schmilzt bemerkenswerterweise niedriger als der Äthylester, bei 72°. Für den Äthylester fand Rosenberg<sup>2</sup> Schmelzpunkt 85°. Das Amid bildet lange, schöne, gelbe Nadeln, die bei 188° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. (Rosenberg, Schmelzpunkt 185°.) Sowohl die Ester, als auch das Amid geben eine intensive blaugrüne Eisenreaction.

Sieht man von der unwahrscheinlichen Formel Armstrongs ab, so bleibt für die Erklärung der Ausnahmstellung der Säure vom Schmelzpunkte 216° nur die Annahme eines leichten Überganges derselben in die tautomere Dihydroketoform, wie sie von Möhlau und Schöpf gemacht wurde.

Bei näherer Betrachtung der drei isomeren Säuren zeigte es sich nun, dass bei der  $\alpha$ -Oxynaphtoesäure die Umlagerung zu einer Ketonsäure

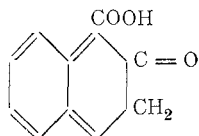


führen würde, eine Reaction, für die sich kein Analogon findet. Eine derartige Säure würde übrigens auch nicht gefärbt sein.

<sup>1</sup> Ann., 244, 75 (1888).

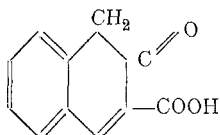
<sup>2</sup> B., 25, 3635 (1892).

Die  $\beta$ -Oxynaphtoesäure könnte dagegen in der tautomeren Form



aufzutreten. Aber auch diese Dihydroketocarbonsäure kann keinen Farbstoffcharakter zeigen.

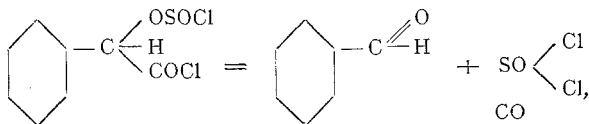
Dagegen besitzt die tautomere Form der Säure vom Schmelzpunkte 216°



eine parachinoide Structur und eine saure Methylengruppe.<sup>2</sup> Hierin dürfte die Erklärung für ihre gelbe Farbe liegen.

### 5. Thionylchlorid als oxydierendes Agens.

Wie ich gezeigt habe,<sup>1</sup> wird Mandelsäure durch  $\text{SOCl}_2$  quantitativ unter Bildung von Benzaldehyd gespalten. Wenn die a. a. O. gegebene Erklärung für diese Reaction richtig ist, dass das mit negativen Gruppen übersättigte  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des zuerst gebildeten Schwefligsäureesters, beziehungsweise Chlorids Kohlenoxydgas und regeneriertes Thionylchlorid abspaltet:



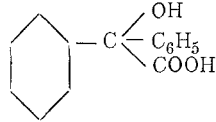
so ist zu erwarten, dass eine Substanz, in welcher der tertiäre Wasserstoff durch einen negativen Rest vertreten wird, a fortiori einen analogen Zerfall erleiden müsste, das Reactionsproduct wäre dann natürlich ein Keton. Der Versuch hat denn auch diese Voraussagen erfüllt.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 441 (1901).

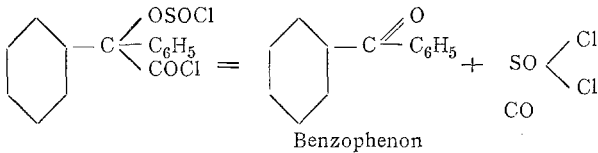
<sup>2</sup> Über den auxochromen Charakter saurer Methylengruppen siehe Feuerstein und Kostanecki, B 32, 1029 (1899).



Wird Diphenylglycolsäure



mit Thionylchlorid zusammengebracht, so geht sie unter lebhafter Reaction in Lösung. Das nach dem Absaugen des Schwefligsäurechlorids zurückbleibende Öl wurde in Alkohol aufgenommen, nach dessen Verdunsten ein farbloser Syrup zurückblieb, der nach dem Impfen mit einer Spur festen Benzophenons vollständig zu einer weißen Krystallmasse vom Schmelzpunkte 46° erstarre. Durch Darstellung des Oxims und des Hydrazons wurde noch weiter die Identität des entstandenen Ketons identifiziert, das sich, analog dem Vorgange bei der Mandelsäure, nach der Gleichung:

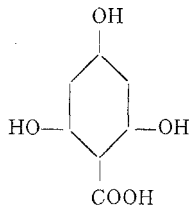


gebildet hat.

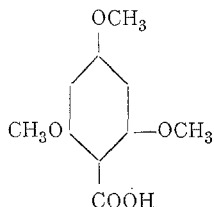
### 6. Constitutionsbestimmungen mittels Thionylchlorid.

Die Eigenthümlichkeit, in Parastellung zum Carboxyl negativ substituierter, aromatischer Säuren mit  $\text{SOCl}_2$  nicht zu reagieren, kann gelegentlich für Constitutionsbestimmungen verwertet werden. Ich bin Herrn Prof. Dr. Herzig in Wien zu großem Danke verpflichtet, weil er mir durch Überlassung einiger von ihm neu dargestellten Phloroglucinderivate Gelegenheit gegeben hat, die Thionylchloridmethode nach dieser Richtung hin zu erproben.

Während natürlich die Phloroglucincarbonsäure

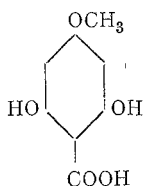


sich als resistent gegen das Reagens erwiesen hat, wird der Trimethyläther



schon bei Zimmertemperatur rasch in ein kristallisierendes Chlorid umgewandelt, aus dem ein sirupöser Methyl ester erhalten wurde, der lang flüssig blieb, endlich aber vollkommen erstarrte, und, aus Chloroform und nachher aus verdünntem Äthylalkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 67 bis 70° zeigte, den Herzig bereits für das auf anderem Wege dargestellte Präparat ermittelt hatte.

War bei diesem Körper die Constitution eindeutig bestimmt, und nur die Thatsache, dass das alkylierte Product im Gegensatze zur Stammsubstanz glatt reagierte, als Bestätigung der mehrfach erwähnten Regel willkommen, so konnte bei einer Monomethylphloroglucincarbonsäure, die von Herzig und Wenzel<sup>1</sup> beschrieben wurde und deren Constitution nach einer Privatmittheilung von Prof. Herzig höchstwahrscheinlich durch die Formel:



wiedergegeben wird, durch ihre Reactionsfähigkeit mit  $\text{SOCl}_2$  bewiesen werden, dass sie factisch als Dioxyanissäure und nicht als die isomere Methoxyresorcyssäure aufzufassen sei.

Die Herzig-Wenzel'sche Säure reagiert sehr leicht mit Thionylchlorid und zeigt dabei das Verhalten einer echten Salicylsäure, insoferne als ihr Chlorid Erhitzen über 50° nicht

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 228 (1901).

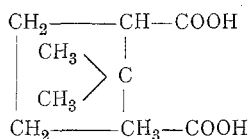
verträgt. Bei vorsichtig geleiteter Operation erhält man nur sehr geringe Verharzung und in der Hauptmenge den von Herzig und Wenzel beschriebenen, bei 114 bis 116° schmelzenden Methylester, der aus Aceton leicht zu reinigen ist, noch schöner aber nach der von Herzig und Wenzel angegebenen Methode, durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhalten wird.

Die Thionylchloridreaction lässt sich auch noch für eine andere Gruppe von Constitutionsbestimmungen verwerten.

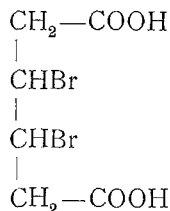
Während nämlich Dicarbonsäuren mit einer normalen Kette von 4 oder 5 Gliedern, wie Bernsteinsäure und Camphersäure in ihre Anhydride verwandelt werden, geben die Säuren mit längerer Kette (Sebacinsäure, Korksäure) unter dem Einflusse des Schwefligsäurechlorids die entsprechenden Dichloride.

Es galt nun, die Grenze der Kettenlänge zu bestimmen, bei der die Anhydridbildung nicht mehr eintritt.

Es hat sich nun gezeigt, dass, während die Camphersäure



noch glatt anhydriert wird, die 3,4-Dibromadipinsäure:



das Dichlorid liefert.

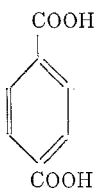
Die zu dem Versuche benützte Dibromadipinsäure war aus Hydromuconsäure durch Bromieren in Eisessiglösung dargestellt worden. Sie schmolz bei 196° unter Zersetzung, löste sich leicht beim Kochen in  $\text{SOCl}_2$  und gab ein flüssiges Chlorid, das beim Übergießen mit Methylalkohol quantitativ den in prächtigen Nadeln krystallisierenden Dimethylester liefert.

Schmelzpunkt 84°. Rupe, der diesen Ester durch Bromieren des Hydromuconsäureesters in Chloroformlösung erhalten hat,<sup>1</sup> gibt für sein nicht besonders gereinigtes Product den Schmelzpunkt 78°. Ich habe mich indessen überzeugt, dass auch auf diese Weise dargestellter Ester nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den höheren Schmelzpunkt besitzt.

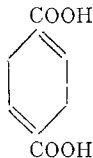
Es lässt sich daher dieses Kriterium zur Entscheidung, ob eine gesättigte Dicarbonsäure eine normale Kette von sechs Kohlenstoffatomen oder eine kürzere besitzt, verwerten, während die Reaction von Oddo und Manuelli<sup>2</sup> bekanntlich zwischen 1,4- und 1,5-Dicarbonsäuren zu unterscheiden gestattet.

### 7. Chloridbildung der $\Delta$ -1,4-Dihydroterephthalsäure.

Während die Terephthalsäure



der Chloridbildung hartnäckig Widerstand leistet, lassen sich, wie oben gezeigt wurde, die Substitutionsproducte derselben glatt in die Chloride verwandeln. Es war nun interessant, zu untersuchen, wie sich eine partiell hydrierte Säure verhalten werde. Voraussichtlich musste mit dem Verschwinden einer Doppelbindung auch die Resistenz der Säure aufhören. Die untersuchte  $\Delta$ -1,4-Dihydroterephthalsäure



ist denn auch sehr leicht in  $\text{SOCl}_2$  löslich. Das in üblicher Weise erhaltene Chlorid lieferte mit Methylalkohol den von

<sup>1</sup> Ann., 256, 20 (1890).

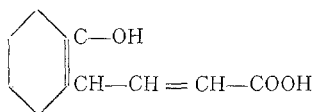
<sup>2</sup> Atti della R. etc. dei Lincei (5), V 2, 264. — H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 19, 722 (1898).

Baeyer<sup>1</sup> beschriebenen Dimethylester: schöne glänzende Kristalle, die, nach dem Vorschlage von Stohmann und Kleber wiederholt aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 128° zeigten, leicht in langen Nadeln sublimierten und in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali beim Erwärmen die charakteristische Gelbfärbung aufwiesen.

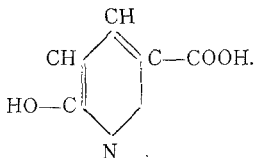
Man kann mittels dieser Methode die rohe Dihydroterephthalsäure sehr leicht reinigen, indem man nach dem Digerieren mit Thionylchlorid von der ungelöst gebliebenen Terephthalsäure abfiltriert.

### 8. Acyclische Verbindungen mit conjugierten Doppelbindungen.

Um zu entscheiden, ob das eigenthümliche Verhalten der in der Stellung 4 negativ substituierten aromatischen Säuren dem besonderen Charakter des Benzolringes zuzuschreiben sei, habe ich bereits in einer früheren Mittheilung<sup>2</sup> zwei Versuche angeführt, bei denen Substanzen in Anwendung kamen, in denen die conjugierte Doppelbindung nur zur Hälfte dem Benzolkerne angehörte, Orthocumarsäure:



oder sich in einem Pyridinringe befand,  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure:



Der erstere Versuch war insoferne nicht rein, als zwar keine Chloridbildung eintrat, eine Reaction unter dem Einflusse des Thionylchlorids aber immerhin stattfand. Dass anderseits die Oxynicotinsäure sich glatt chlorieren ließ, konnte durch den Einfluss des direct benachbarten negativen Stickstoffes erklärt werden, der umso energischer zu wirken imstande ist, als er

<sup>1</sup> Ann., 251, 271.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 440 (1901).

einerseits noch durch ein Molecül Salzsäure (die sich im Verlaufe der Reaction addieren wird) stärker negativiert wird, andererseits ganz unmittelbar an das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom gebunden ist; die anderen »Ortho«-Substituenten wirken, soweit nicht auch räumliche Verhältnisse in Betracht kommen, nur mittelbar, durch die Plasticität des zwischenliegenden C-Atoms.

Nachdem nun in der vorliegenden Studie gezeigt worden ist, dass die Terephtalsäure durch Substitution in gleicher Weise reactiv wird, wie die Paraoxybenzoesäure, sowie dass durch die Aufhebung einer Doppelbindung die Substanz ihrer Resistenz gegen  $\text{SOCl}_2$  verliert, schien es sehr wünschenswert, in ähnlicher Weise constituirte acyclische Substanzen zu untersuchen.

Ist das besondere Verhalten der betreffenden Substanzen unabhängig von der Benzolform, so müssen sich folgende Sätze bewahrheiten:

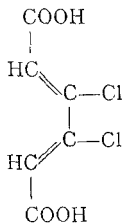
1. Substitution innerhalb der conjugierten Doppelbindung durch einen negativen Substituenten macht die Substanz reactionsfähig.

2. Ebenso muss das besondere Verhalten der conjugierten Doppelbindung verschwinden, wenn partielle Hydrierung erfolgt.

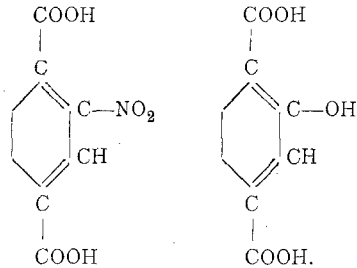
3. Tritt an die Stelle des einen Carboxyls eine weniger negative Gruppe, so wird die Substanz der Chlorierung zugänglich.

4. Ein Körper dagegen von der Constitution der Muconsäure muss der Einwirkung des Schwefligsäurechlorids widerstehen.

Ad 1. Eine Substanz, welche die entsprechende Constitution besitzt, ist die Dichlormuconsäure, in welche die substituierenden Cl-Atome, aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel



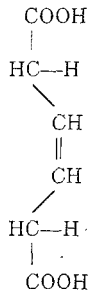
entsprechend in analoger Stellung sich befinden, wie die entsprechenden Substituenten in der Nitro- und Oxyterephthalsäure:



Die  $\alpha$ -Dichloromuconsäure wurde in bekannter Weise aus Schleimsäure dargestellt; die Ausbeute betrug knapp 25%. Thionylchlorid löst die Säure in kurzer Zeit auf und liefert ein festes Chlorid, aus dem der in großen Blättchen krystallisierende Dimethylester erhalten wurde. Schmelzpunkt  $156^\circ$ , conform den Angaben von Rupe.<sup>1</sup>

Ad 2. Untersucht wurde als Gegenstück zur Dihydroterephthalsäure die  $\Delta\beta\gamma$ -Dihydromuconsäure, deren Darstellung aus der Dichloromuconsäure nach Ruhemann und Blakemann<sup>2</sup> leicht mit guter Ausbeute gelingt.

Die Dihydromuconsäure:



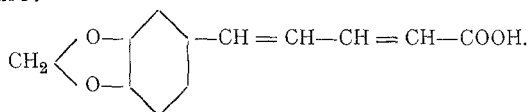
reagiert sehr leicht mit  $\text{SOCl}_2$ . Das flüssige Chlorid wurde mit Methylalkohol übergossen und der entstandene Dimethylester, in üblicher Weise isoliert, als schwach riechendes Öl erhalten, das in der Kältemischung zu langen Nadeln erstarrt, die bei

<sup>1</sup> Ann., 256, 8.

<sup>2</sup> Soc., 57, 371 (1890).

circa 5° schmelzen. Siedepunkt: 255 bis 260°. Mit concentrirtem Ammoniak übergossen, löste sich der Ester rasch auf, und als nach eintägigem Stehen die Lösung stark eingeeengt wurde, krystallisierte das Dihydromuconsäureamid<sup>1</sup> vom Schmelzpunkte 210° (unter Zersetzung). Die Dihydromuconsäure selbst krystallisiert aus heißem Wasser in bis 4 *cm* langen Säulen vom Schmelzpunkte 195°.

Ad 3. Zur Untersuchung gelangte die leicht zugängliche Piperinsäure:



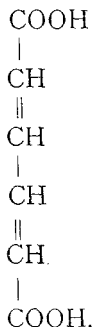
Dieser Körper löst sich sehr rasch schon bei geringem Erwärmen. Das entstehende Piperinsäurechlorid bildet gelbliche Nadeln, die bei 180° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Der noch nicht beschriebene Methylester ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert in kleinen gelben Körnern und Blättchen vom Schmelzpunkte 140°.

Methoxylbestimmung: 0·281 *g* gaben 0·277 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden
$\text{CH}_3\text{O} \dots\dots$	13·34	13·03

Ad 4. Einwirkung von Thionylchlorid auf Muconsäure:



<sup>1</sup> Soc., 57, 371 (1890).



Zur Darstellung der Muconsäure wurde  $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure in kalte, concentrirte, wässrige Kalilauge eingetragen. Die Lösung erwärmt sich stark und färbt sich gelb. Nach einer Minute säuert man mit Salzsäure an und erhält sofort einen dichten, feinkrystallinischen, farblosen Niederschlag der Muconsäure, der abgesaugt und mit siedendem Wasser wiederholt ausgewaschen wird. Der Schmelzpunkt der Muconsäure (im geschlossenen Capillarröhrchen bestimmt) liegt bei  $261^\circ$ .

Übergießt man den Dibromadipinsäureester mit wässriger Kalilauge, so löst er sich langsam auf und wird verseift. Beim Ansäuern fällt reine Muconsäure aus.

Aber die Empfindlichkeit der Dibromadipinsäure ist selbst gegen Soda gleich groß. Löst man den Methylester in Methylalkohol und tropft die entsprechende Menge Sodalösung zu, so fällt sofort der Muconsäureester aus, der nach dem Waschen mit Wasser vollkommen bromfrei ist und bei  $157^\circ$  schmilzt. Es ist dieses Verhalten des Dibromadipinsäureesters vollkommen analog dem von mir geschilderten<sup>1</sup> des Brombernsteinsäureesters.

### 9. Einwirkung von Thionylchlorid auf Muconsäure.

Während die weiter oben beschriebenen Substanzen glatt und rasch durch  $\text{SOCl}_2$  gelöst und in die entsprechenden Chloride verwandelt werden, zeigt sich die Muconsäure gegen dieses Reagens vollkommen resistent. 1 g Substanz, 18 Stunden lang mit 30 g Thionylchlorid erhitzt, war fast vollständig ungelöst geblieben. Nach dem Entfernen des  $\text{SOCl}_2$  wurde der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht, filtrirt und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der sehr geringe Rückstand war größtentheils in Soda löslich und bestand aus Muconsäure. Ungelöst blieb nur eine winzige Menge von bräunlich gefärbten Krystallen, die nach dem Waschen mit Soda und Wasser auf der Thonplatte getrocknet wurden. Ihre geringe Menge gestattete eben nur, den Schmelzpunkt ( $145^\circ$ ) und den beträchtlichen Chlorgehalt zu constatieren.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 424 (1901).

Die Muconsäure verhält sich also der Terephtalsäure vollkommen gleich. Damit ist auch der Beweis geliefert, dass die oftmals angeführte Regelmäßigkeit in den Reaktionsverhältnissen der Körper mit conjugierten Doppelbindungen nicht auf Benzolderivate beschränkt ist, vielmehr eine Besonderheit der Atomgruppierung:



darstellt.

---