

Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure

von

Dr. phil. **Hugo Lang.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Seit der ersten Darstellung der *o*-Benzoylbenzoesäure ist diese Säure wegen ihrer nahen Beziehung zum Anthrachinon¹ und ihrer interessanten Eigenschaften als Ketonsäure,² Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Um so auffallender ist es, daß bisher nur sehr wenig Derivate derselben bekannt sind; diese sind alle nach der Synthese von Friedel und Crafts gewonnen, so z. B. die Chlorbenzoylbenzoesäuren aus Chlorphtalsäureanhydrid und Benzol oder aus Chlorbenzol und Phtalsäureanhydrid, ebenso die Brombenzoylbenzoesäure und die Dichlorbenzoylbenzoesäure. Ein Nitroderivat der *o*-Benzoylbenzoesäure war überhaupt nicht bekannt. Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. Goldschmidt unternahm ich es nun, durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Benzoylbenzoesäure ein Nitroderivat darzustellen, welches dann zum Ausgangspunkte der weiteren Untersuchung gemacht werden sollte. Nach vielen Versuchen haben sich die folgenden Methoden als die besten bewährt:

2 g *o*-Benzoylbenzoesäure wurden in einen großen Überschuß von rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.49)

¹ Behr, *Dorp*, *Berl. Ber.*, *7*, 578 (1874), vergl. auch Liebermann, *Berl. Ber.*, *7*, 805 (1874).

² A. Haller und A. Guyot, *C. r. Acad. des sciences* *119*, 139 (1894); A. Haller und A. Guyot, *C. r. Acad. des sciences* *129*, 1213 bis 1216 (1899); *Bull. Soc. Chim. Paris* (3) *25*, 54. — Graebe, *Berl. Ber.*, *33*, 2026 (1900). — H. Meyer, *Monatshefte für Chemie*, *25*, 475 bis 486 (1904).

unter guter Kühlung eingetragen und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit kaltem Wasser gefällt, wobei sich ein gelbliches Öl ausschied, das bald erstarrte. Leichter wurde der Körper erhalten, wenn man wasserfreie *o*-Benzoylbenzoesäure (Schmelzpunkt 127°) verwendete und nach dem Eintragen in Salpetersäure 12 Stunden stehen ließ und dann erst erwärmte.

Ein etwas reineres Produkt und bessere Ausbeuten wurden nach folgendem Verfahren, das später auch immer angewendet wurde, erhalten.

10 g wasserfreier *o*-Benzoylbenzoesäure wurden sehr langsam unter Eiskühlung in konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.52) eingetragen. Die Lösung wurde 4 bis 5 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann in Eiswasser langsam eingegossen. Schon nach einer Stunde erstarrte das gelbliche Öl zu einer festen Masse; diese wurde mit Wasser gewaschen, in verdünnter Sodalösung aufgelöst, mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende kristallinische Masse wurde mit kaltem Methylalkohol gewaschen, aus Benzol und dann zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert.

Der Körper bildete dann sehr schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen, die bei 183 bis 184° schmolzen. Er ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Methylalkohol und heißem Wasser.

Zur Neutralisation von 0.4217 g wurden $15.3 \text{ cm}^3 \text{ } n/10$ KOH verbraucht. Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$
Mol. Gew. . . .	276	271

- I. 0.1772 g gaben 7.6 cm^3 Stickstoff bei 20° und 750 mm Barometerstand.
 II. 0.3640 g gaben 17.0 cm^3 Stickstoff bei 22° und 740 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$
	I	II	
N.	5.14	4.86	5.16

Methylester der Nitrobenzoylbenzoesäure.

2 g Nitrobenzoylbenzoesäure wurden mit einem großen Überschuß von Methylalkohol und einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden am Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung versetzt. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des getrockneten Äthers blieb ein Öl zurück, das sehr bald erstarrte. Die Kristallmasse wurde mit verdünntem Methylalkohol gewaschen und aus Propylalkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt ich sehr große, fast weiße Prismen vom Schmelzpunkt 105°; sie sind leicht löslich in heißem Benzol und in Äthylalkohol, sehr schwer in Wasser und Propylalkohol.

0.1748 g gaben 8.1 cm^3 Stickstoff bei 20° und 740 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5N$
N	5.1	4.9

Während diese Untersuchungen im Gange waren, erschien eine Arbeit von A. Kliegl,¹ in welcher eine auf ganz andere Weise erhaltene Nitrobenzoylbenzoesäure beschrieben und als *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure bezeichnet worden ist. Der Schmelzpunkt dieser Säure wird von Kliegl bei 161 bis 162° (aus Benzol) angegeben. Nun habe auch ich bei meiner Säure, wenn sie aus Benzol umkristallisiert wurde, den Schmelzpunkt bei 160 bis 161° beobachtet, welcher bis auf 184° stieg, wenn die Säure dann noch aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. Bei dem Versuche, die bei 184° schmelzende Säure wieder aus Benzol zu kristallisieren, blieb der Schmelzpunkt konstant. Kliegl hat auch den Methylester der Säure dargestellt und dieser erwies sich beim unmittelbaren Vergleich und durch den gleichen Schmelzpunkt (an demselben Thermometer) als identisch mit dem von mir erhaltenen. Für

¹ A. Kliegl, Berl. Ber., 38, 294 (1905).

die Überlassung einer Probe dieses Präparates sei Herrn Kliegl auch hier herzlicher Dank ausgesprochen.

Die Darstellung des lange vergeblich gesuchten isomeren Esters der *o*-Benzoylbenzoesäure gelang erst H. Meyer¹ mittels der Thionylchloridmethode. Mit Thionylchlorid glückte es auch hier, den isomeren Nitrobenzoylbenzoesäuremethylester zu erhalten. Dieser kristallisiert in großen, monoklinen Prismen (aus Ligroin) und schmilzt bei 131°. Er ist leicht in Äther, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Ligroin löslich.

Das Chlorid der Nitrobenzoylbenzoesäure (mit Thionylchlorid in üblicher Art aus der Säure erhalten) ist ein weißer, in Benzol und kaltem Methylalkohol schwer löslicher Körper, der sich bald an der Luft zersetzt. Auch in der Kapillare bräunt sich der Körper bald beim Erhitzen und zersetzt sich sehr rasch bei 127 bis 129°.

Die Reduktion der Nitrobenzoylbenzoesäure wurde nach den Angaben Kliegl's mit Ferrosulfat und Ammoniak durchgeführt, und die erhaltene Aminobenzoylbenzoesäure stimmt in all ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkt (195°) mit der von Kliegl dargestellten überein.

Beim Behandeln der *o*-Benzoylbenzoesäure mit konzentrierter Salpetersäure tritt also die Nitrogruppe in den Benzoesäurekern, und zwar in *p*-Stellung zur Benzoylgruppe.

Nitrierung des Benzoylbenzoesäuremethylesters.

Da bei der Nitrierung eines Esters die Nitrogruppe häufig an eine andere Stelle dirigiert wird wie bei der Nitrierung der Säure, wurde versucht, den Methylester der *o*-Benzoylbenzoesäure (Schmelzpunkt 52°) zu nitrieren. Auch hier hat sich die Nitrierung mit sehr konzentrierter Säure (spezifisches Gewicht 1.52) am besten bewährt.

2 g Ester wurden in fein geriebenem Zustande in die mit einer Kältemischung gekühlte Salpetersäure eingetragen und nach vierstündigem Stehen auf Eis gegossen. Die erstarrte weiße Masse wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, dann mit Äther gewaschen und aus einem Gemisch von Äther und

¹ H. Meyer, l. c.

Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet dann weiße, glänzende Blättchen, die bei 136° unter Zersetzung schmelzen. Er ist leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol löslich, ziemlich schwer in kaltem Äther, unlöslich in Wasser.

- I. $0\cdot2020\text{ g}$ gaben $15\cdot2\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 19° und 747 mm Barometerstand.
- II. $0\cdot2217\text{ g}$ gaben $17\cdot7\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 20° und 740 mm Barometerstand.
- III. $0\cdot2000\text{ g}$ gaben $0\cdot1368\text{ g}$ Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$
	I	II	III	
N	8·5	8·8	—	8·5
OCH_3	—	—	9·0	9·5

Bei der Nitrierung des Esters entsteht also ein Dinitroprodukt. Bisher ist es mir nicht gelungen, aus dem Ester ein Mononitroprodukt zu gewinnen. Leider bin ich äußerer Verhältnisse halber vorläufig nicht in der Lage, die Arbeit fortzusetzen, weshalb ich die bisher erhaltenen Resultate veröffentliche.

Nachschrift.

Während des Druckes vorstehender Abhandlung — der Autor derselben hat inzwischen mein Laboratorium verlassen — habe ich in Erfahrung gebracht, daß die »Basler chemische Fabrik« in einem Patente für ein Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, die direkte Nitrierung der *o*-Benzoylbenzoesäure geschützt hat. Das Referat (Centralbl. 1904, I, 328) hierüber wurde leider übersehen. Die auf diese Weise entstehende Säure ist *o-m*-Nitrobenzoylbenzoesäure, während Kliegl's Säure als *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure aufgefaßt wird. Demnach würde die Nitrosäure Lang's, welche,

wie jene des Patentes gewonnen worden ist, von diesen verschieden, hingegen identisch mit jener Kliegl's sein, die einem ganz anderen Verfahren ihre Entstehung verdankt.

Es liegen also Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen; hiezu sind in meinem Institute bereits Versuche im Gange.

Prag, 22. Juni 1905.

Goldschmiedt.
