

Zur Kenntnis der Nitrobenzoylbenzoesäuren

von

Dr. J. Rainer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1907.)

Vor etwa zwei Jahren hat H. Lang¹ im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure auf Benzoylbenzoesäure eine Mononitrosäure dargestellt, die er für identisch hielt mit einer Nitrobenzoylbenzoesäure, die Kliegl² kurz vorher auf anderem Wege erhalten und als *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure gekennzeichnet hatte. Die Identifizierung geschah durch Vergleich mit einem von Kliegl überlassenen Präparate. Während des Druckes der erwähnten Abhandlung wurde Prof. Goldschmiedt auf eine Patentschrift der Basler chemischen Fabrik³ aufmerksam, nach welcher Benzoylbenzoesäure, allerdings auf etwas andere Weise nitriert, eine Nitrobenzoylbenzoesäure liefert, die, da aus ihr zwei isomere Nitroanthrachinone erhalten werden, nur *o-m*-Nitrobenzoylbenzoesäure sein kann.

Herr Prof. Goldschmiedt veranlaßte mich, die Frage aufzuklären, zu welchem Zwecke alle drei in Betracht kommenden Körper dargestellt und miteinander verglichen wurden.

1. Nach der Vorschrift Lang's wurde wasserfreie Benzoylbenzoesäure in sehr starke Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) unter Eiskühlung eingetragen und 4 bis 5 Stunden bei Zimmer-

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 971 (1905).

² Berl. Ber., 38, 294 (1905).

³ Zentralbl. 1904, I, 328.

temperatur stehen gelassen, dann in Eiswasser gegossen. Das ausfallende Produkt wurde einige Male mit kleinen Mengen heißen Benzols gewaschen und aus Essigsäure umkristallisiert, es schmilzt bei 186 bis 187° (183 bis 184°).¹

Der Methylester wurde, ebenfalls nach Lang, durch zwei-stündiges Kochen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit etwas Schwefelsäure dargestellt. Aus Methylalkohol umkristallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 98 bis 99°. Leicht gelb gefärbte Prismen.

2. Das Patent der Basler chemischen Fabrik läßt Benzoylbenzoesäure, in wasserfreier Schwefelsäure gelöst, mit einer entsprechenden Mischsäure unter Kühlung behandeln und dann eine halbe Stunde lang auf 50° erwärmen. Man gießt dann auf Eis und kristallisiert das erstarrte Produkt aus Essigsäure um. Die erhaltenen Kristalle sind farblose Prismen und schmelzen bei 186 bis 187° (183 bis 184°).

Der Ester wurde auf gleiche Weise wie früher dargestellt und umkristallisiert. Er bildet schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 98 bis 99°.

3. Um zur *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure, die Kliegl durch Oxydation von Phenylnitrofluoren erhalten hatte, zu gelangen, wurde 4-Nitrothalsäureanhydrid mit Benzol kondensiert. Die Reaktion kann dabei nach zwei Richtungen verlaufen, je nachdem das zur Nitrogruppe in Para- oder in Metastellung stehende Carboxyl in Angriff genommen wird, so daß die Bildung der *o*-Benzoyl-*m*-Nitrobenzoesäure oder der *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure, eventuell beider Nitrokörper nebeneinander erwartet werden kann. 10 g des Anhydrides wurden in 100 g Benzol gelöst, abkühlen gelassen und allmählich 14 bis 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde erkalten gelassen und der feste Kuchen am Boden des Kolbens durch vorsichtigen Zusatz von 40 cm³ Wasser und 10 cm³ Salzsäure zersetzt, hierauf das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert. Das ölige Reaktions-

¹ Die freistehenden Zahlen sind am Roth'schen Apparate beobachtet worden, daher korrigiert, die in Klammer gesetzten wurden mit einem gewöhnlichen Schmelzpunktapparate erhalten.

produkt erstarrte bald. Es wurde in Sodalösung aufgenommen, die Lösung filtriert, und mit Salzsäure fraktioniert gefällt. Zuerst fallen nur harzige Anteile, dann ein braunes, schließlich ein fast weißes kristallinisches Pulver aus. Die beiden letzten Fraktionen wurden aus Methylalkohol umkristallisiert. Der nunmehr reine Körper kristallisiert in quadratischen Blättchen und zeigt einen Schmelzpunkt von 212° . Das kann nun unmöglich die *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure sein, die nach Kliegl bei 161 bis 162° schmilzt. Eine vorläufige Titration ergab für das Molekulargewicht einen Wert von 275 gegenüber dem theoretischen von 281. Dieser Körper dürfte also wahrscheinlich *o*-Benzoyl-*m*-Nitrobenzoesäure sein, doch wird später noch ausführlicher über ihn berichtet werden. Die *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure wurde in der methylalkoholischen Mutterlauge des Isomeren gefunden. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein stark gefärbter klebriger Rückstand, der wiederholt mit heißem Wasser ausgekocht wurde. Beim Abkühlen fällt die Säure dann in langen Nadeln aus. Man nimmt sie nochmals in Methylalkohol auf, kocht unter Zusatz von Tierkohle und fällt das fast farblose Filtrat mit Wasser. Sie bildet feine, weiche, schwach gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165° ($160\cdot5$ bis $161\cdot5^{\circ}$).

Ihr Ester, ebenfalls aus methylalkoholischer Lösung mit Schwefelsäure dargestellt, schmilzt bei 105 bis 106° (105 bis 106°), übereinstimmend mit den Angaben Kliegl's.

4. Zur Verfügung stand ferner noch eine von Lang bereitete nicht ganz reine Säure vom Schmelzpunkt (172 bis 178°) und deren Methylester, Schmelzpunkt (98 bis 99°), und der seinerzeit von Kliegl zur Verfügung gestellte Methylester vom Schmelzpunkt 104 bis 105° (104 bis 105°).

Es wurden nun mit den verschiedenen Präparaten die Schmelzpunkte von Mischproben beobachtet.

Die von mir nach Lang's Vorschrift bereitete Säure, deren Schmelzpunkt unkorrigiert bei 183 bis 184° liegt, schmilzt, gemischt mit der

Säure nach dem Basler Patente	bei 183 bis 184°
Säure nach Kliegl	» 138 » 145°
dem Originalpräparate Lang's	» 178 » 181°

Der von mir nach Lang's Vorschrift bereitete Methylester, dessen Schmelzpunkt unkorrigiert bei 98° bis 99° liegt, schmilzt, gemischt mit dem

Ester der Säure nach dem Basler Patente.....	bei 98 bis 99°
von Kliegl überlassenen Ester	» 71 » 80°
von Lang bereiteten Ester.....	» 98 » 99°
Der von mir bereitete Ester Kliegl's, mit dem	
Originalpräparate gemischt, schmolz	» 105 » 106°

Diese Beobachtungen stellen sicher, daß die Lang'sche Nitrobenzoylbenzoesäure nicht identisch ist mit der von Kliegl, sondern mit der der Basler Fabrik.

Es muß daher sehr auffallend erscheinen, daß Lang die aus seiner Nitrosäure erhaltene Aminobenzoylbenzoesäure für identisch mit der von Kliegl dargestellten Aminosäure erklärt. Die Kontrolle dieser Angabe erschien daher notwendig.

Die Reduktion wurde mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lösung vorgenommen, unter Zusatz von Tierkohle noch 10 Minuten erwärmt, abgesaugt, das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt, die Säure mit Kalialaun in der Siedehitze in Freiheit gesetzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in schönen roten Kristallen aus, die nochmals in Ammoniak aufgenommen und mit Tierkohle gekocht wurde. Die Säure wurde wie früher in Freiheit gesetzt und aus der gelben Lösung scheiden sich nach einiger Zeit die gelben Kristalle aus. Sie schmelzen bei 174 bis 175° (165 bis 166°) unter lebhafter Gasentwicklung. Die Basler chemische Fabrik gibt den Zersetzungspunkt mit 165° an.

Somit ist wohl bewiesen, daß in beiden Fällen der Nitrierung sich die *m*-Nitrobenzoyl-*o*-Benzoesäure bildet im Gegensatz zu den Angaben Lang's.