

Zur Kenntnis der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure

von

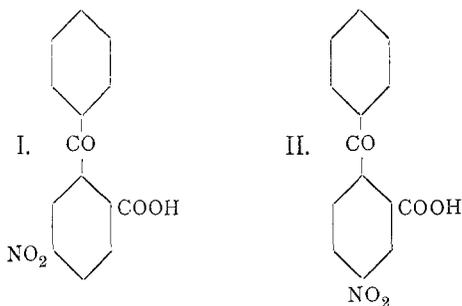
Dr. Josef Rainer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Kondensiert man 4-Nitroptalsäureanhydrid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, so ist die Möglichkeit zur Bildung zweier isomerer Nitrobenzoylbenzoesäuren gegeben, je nachdem, welches Carboxyl in Reaktion tritt; es können also eventuell auch beide nebeneinander auftreten.

Gelegentlich eines Versuches,¹ die *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure auf diesem Wege darzustellen, um sie mit derjenigen zu vergleichen, die Kliegl² durch Oxydation von Phenylnitrofluoren erhalten hatte, habe ich tatsächlich zwei Kondensationsprodukte beobachtet. Der eine Körper war identisch mit der Säure Kliegl's, demnach *o*-Benzoyl-*p*-Nitrobenzoesäure (I); von dem anderen, der in größerer Ausbeute entstanden war, konnte angenommen werden, daß er das zweite erwartete Kondensationsprodukt *o*-Benzoyl-*m*-Nitrobenzoesäure (II) sei, entsprechend den Formeln:



¹ Monatshefte für Chemie, 29 (1908).

² Berl. Ber., 38, 295 (1905).

Da diese Säure bisher unbekannt gewesen ist, habe ich deren eingehende Untersuchung in Angriff genommen. Durch Familienverhältnisse genötigt, das Institut zu verlassen, sehe ich mich veranlaßt, die bisher gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

o-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. Die Säure, deren Reindarstellung bereits in der zitierten Notiz mitgeteilt wurde, ist von Aussehen farblos und krystallisiert. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, wenig in kaltem Methylalkohol und Äther, leichter in Essigäther. Aus Methylalkohol haben die Krystalle die Gestalt von quadratischen oder rechteckigen Blättchen, aus Wasser fällt sie in Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212° (unkorr.).

Für die Analyse wurde aus Methylalkohol umkrystallisierte Substanz einige Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0·2055 g Substanz gaben 0·4555 g Kohlendioxyd und 0·0740 Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für | |
|--------|----------|-----------------|-------------------------|
| | | $C_{14}H_9O_5N$ | $C_{14}H_9O_5N + CH_4O$ |
| C..... | 60·45 | 61·96 | 59·37 |
| H..... | 4·00 | 3·35 | 4·30 |

Die gefundenen Zahlen stehen zwischen jenen, welche sich aus den Formeln der reinen Säure und jener, die ein Molekül Krystallalkohol enthält, berechnen. Es wurde daher untersucht, ob die Substanz beim Erhitzen einen Gewichtsverlust erleidet. Zu dem Zwecke wurde aus Methylalkohol frisch umkrystallisiert, rasch zwischen Filtrierpapier und auf Ton abgepreßt und so verwendet.

1·693 g Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0·172 g.

In 100 Teilen:

| Gefunden | Berechnet für |
|----------|---------------|
| | CH_4O |
| 10·2 | 10·66 |

Auch eine Methoxylbestimmung wurde zur Ermittlung des Krystallalkoholgehaltes herangezogen.

0·1945 *g* Substanz gaben 0·1392 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| Gefunden | Berechnet für CH ₄ O |
|----------|------------------------------------|
| 9·69 | 10·66 |

Das Resultat ist in Anbetracht dessen, daß die Krystallalkoholbestimmung auf diese Weise immer zu tiefe Werte gibt, eine hinreichend genaue.

Von der zur Gewichtskonstanz erhitzten Substanz wurde nun eine neuerliche Analyse ausgeführt:

0·1828 *g* Substanz gaben 0·4155 *g* Kohlendioxyd und 0·0545 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₄ H ₉ O ₅ N |
|--------|----------|--|
| C..... | 61·99 | 61·96 |
| H..... | 3·31 | 3·35 |

Die Säure bildet eine Reihe charakteristischer Salze. Versetzt man die wässrige Ammonsalzlösung mit Kupfersulfatlösung, so scheiden sich nach einiger Zeit warzenförmige Krystalle des Kupfersalzes von hellblauer Farbe ab, die in heißem Wasser löslich sind. Mit Bariumchlorid fallen nach längerem Stehen zu Büscheln verwachsene Nadeln des Bariumsalzes aus. Mit Silbernitrat bekommt man bei vorsichtigem Zusatze eine Abscheidung des Silbersalzes in schönen Nadeln, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können. Durch einen Überschuß des Reagens wird das Salz käsig gefällt. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, wurde dasselbe zur Analyse verwendet.

I. 0·2915 *g* Salz gaben 0·0825 Silber.

II. 0·6270 *g* Salz gaben 0·1780 Silber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₅ N Ag |
|----|----------|---|
| I | 28·3 | 28·55 |
| II | 28·38 | |

Methylester der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. 2 g der Säure wurden in 20 g Methylalkohol gelöst und 5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, dann 2 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und bis zur alkalischen Reaktion Sodalösung hinzugesetzt. Der Ester, der sich milchig abgeschieden hatte, wurde in Äther aufgenommen, doch würde sich besser Essigäther dazu eignen, in dem er sich leichter löst. Aus Methylalkohol läßt sich der Ester leicht umkrystallisieren und wird daraus in großen sechsseitigen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 123¹/₂ bis 124° (unkorr.).

0·2010 g Substanz gaben 0·1515 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| Gefunden | Berechnet für CH ₃ O |
|----------|------------------------------------|
| 10·1 | 10·8 |

Isomerer Methylester der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure. Goldschmiedt und Lipschütz¹ und Hans Meyer² haben gezeigt, daß die aromatischen *o*-Ketonsäuren zwei Ester bilden, den normalen und den sogenannten Pseudoester. 1 g Säure wurde mit einem Überschuß von Thionylchlorid übergossen. In der Kälte trat keine Reaktion ein, erst bei 50 bis 60° tritt Lösung unter Gasentwicklung ein; in gleichem Maße färbt sich die Flüssigkeit intensiv rotviolett. Hierauf wurde an der Pumpe bei 50° der Überschuß des Reagens abgesaugt. Der Rückstand ist stark gefärbt und zähflüssig. Er wurde mit Methylalkohol übergossen und damit eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, die Flüssigkeit hierauf in Sodalösung gegossen. Dabei schied sich ein öliger Körper von lichtgelber Farbe ab. Der Versuch, das Öl durch Anreiben mit Methylalkohol zum Erstarren zu bringen, führte nicht zum gewünschten Resultate; beim Erwärmen ging es in

¹ Berl. Ber., 36, 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904).

² Monatshefte für Chemie, 25, 478 (1904) und 25, 1177 (1904).

Lösung und schied sich beim Erkalten wieder ab, zu gleicher Zeit zeigten sich aber auch Krystalle am Rande der Schale, die die Gestalt des mit Schwefelsäure erhaltenen Esters besaßen. Nach einigen Stunden, während welcher das Öl unter Alkohol sich selbst überlassen war, war es zu einem Kuchen erstarrt, der nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt (123 bis 124°) mit diesem identisch sein mußte. Ein anderer Teil der alkoholischen Lösung des Öles wurde mit Natriummethylat behandelt. Sofort trat prächtige Krystallabscheidung ein. Die Krystalle wurden als der obengenannte Ester identifiziert. Hierauf wurde versucht, aus dem Silbersalz einen isomeren Ester zu gewinnen. Das Salz wurde mit Jodmethyl übergossen. Dabei trat Lösung ein und nach einigen Minuten fiel Jodsilber aus. Nach Verdunsten der Lösung hinterblieb der bei 123 bis 124° schmelzende Ester.

Nichtsdestoweniger kann der isomere Ester leicht erhalten werden, und zwar auf folgendem Wege. Das Säurechlorid, wie man es nach dem Absaugen des Thionylchlorides erhält, ist sehr beständig, nur in Berührung mit sauren Flüssigkeiten unterliegt es einer schnelleren Umwandlung in Säure. Dieses Chlorid wird in Chloroform gelöst und die Lösung behufs Entfernung des noch anhängenden Thionylchlorides mit Soda-lösung geschüttelt. Die Chloroformlösung wird hierauf mit Chlorcalcium getrocknet und so weit eingeengt, daß eine konzentrierte Lösung resultiert. Setzt man nun allmählich Methylalkohol in größerer Menge zu, so bildet sich beim Vermischen eine immer reichlicher werdende Krystallabscheidung. Hat man bloß überschichtet, so treten an der Berührungszone zu Büscheln verwachsene nadelartige Krystalle auf. Die Menge des Methylalkohols darf nicht zu klein sein, denn er wird nicht nur zur Veresterung gebraucht, sondern dient auch als Fällungsmittel des darin schwerlöslichen Esters. Beim Verdampfen der Mutterlauge erhält man neuerliche Abscheidung, die jedoch gewöhnlich noch unverändertes Chlorid einschließt. Man kann dasselbe durch Waschen mit Äther entfernen und durch neuerliches Behandeln mit Chloroform und Methylalkohol auch verestern. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und die erste Abscheidung vollkommen rein. Der Schmelzpunkt dieses

Körpers liegt bei 104 bis 105° (unkorr.). Äther und Methylalkohol lösen nur wenig, Ligroin gar nicht, dagegen ist die Löslichkeit in Chloroform und Essigäther groß. Eine Methoxybestimmung gab folgende Zahl:

0·194 g Substanz gaben 0·1635 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| Gefunden | Berechnet für CH ₃ O |
|----------|------------------------------------|
| 11·13 | 10·8 |

Es wurde auch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure herangezogen. Der höher schmelzende Ester löst sich darin mit schwach gelber Farbe, während der bei 105° schmelzende sich mit intensiv gelber Farbe löst, die bald einen roten Stich erhält. Daraus geht hervor, daß der erstere der normale, der letztere der Pseudoester ist.

2-Nitro- und 2-Aminoanthrachinon. Kondensiert man die *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure zum Nitroanthrachinon, so muß dasselbe resultieren, das Kliegl¹ aus seiner *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure erhalten und beschrieben hat. Die Überführung geschah mit konzentrierter Schwefelsäure; 2 g Säure wurden in 10 cm³ Schwefelsäure gelöst und eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, dann in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, sehr fein zerrieben und mit Sodalösung ausgekocht, wobei die Hälfte der Säure zurückgewonnen wird. Der Rückstand wurde aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich schöne gelbgrüne Schüppchen von 2-Nitroanthrachinon ab, wie der Schmelzpunkt 180 bis 181° (unkorr.) und die Überführung in das Aminoanthrachinon mit Hilfe von Zinnoxydalkali nach Kliegl² ergab. Der Schmelzpunkt soll nach Perger³ und Bourcart⁴ bei 302° liegen. Ich fand ihn unkorrigiert bei 293 bis 295°.

¹ Berl. Ber., 38, 295 (1905).

² Berl. Ber., l. c.

³ Berl. Ber., 12, 1567 (1879).

⁴ Berl. Ber., 12, 1418 (1879).

o-Benzoyl-*m*-aminobenzoesäure. Es wurde nun versucht, die Nitrosäure zur Aminosäure zu reduzieren. 2 g wurden in Ammoniak gelöst, 14 g Ferrosulfat mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt und in die heiße Flüssigkeit das Ammonsalz eingetragen. Hierauf wurde noch eine Viertelstunde lang zum Sieden erhitzt. Die Reduktion ist sofort erkenntlich an der Entstehung des Eisenhydroxydes. Die Flüssigkeit wurde davon abgesaugt und solange eingeeengt, bis nur mehr schwacher Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden konnte, dann die Säure durch Kalialaun in Siedehitze in Freiheit gesetzt. Nach dem Absaugen des Aluminiumhydroxydes fällt aus der erkaltenden gelben Flüssigkeit die Aminosäure in gelben dichten Nadelchen aus. Im Filtrat davon kann man durch Einengen eine neuerliche Krystallisation erhalten. Die Ausbeute beträgt beiläufig 50%. Die Substanz gibt mit Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert derbe, rhombische, gelbe gefärbte Krystalle, die rasch erhitzt im offenen Rohr bei 193 bis 194° (unkorr.) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Im geschlossenen Rohr steigt der Schmelzpunkt nur um 1 bis 2°. Methylalkohol löst die Säure nur langsam in der Wärme, beim Erkalten fällt sie nicht aus und kann auch durch Äther, Chloroform, Ligroin und Essigäther, die sie nicht lösen, aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt werden. Doch fällt sie Wasser daraus.

Die Lösung des Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat ein schön krystallisierendes Silbersalz, das aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann. Eine Verbrennungsanalyse der Säure gab folgende Zahl:

0·1670 g Substanz gaben 0·4300 Kohlendioxyd und 0·0660 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N |
|---------|----------|---|
| C | 70·2 | 69·7 |
| H | 4·4 | 4·6 |

Die Substanz hatte sich beim Trocknen bei 100° grünlich verfärbt.