

346. Ad. Claus und A. W. Bücher: Zur Kenntniss der Chlorbenzoësäuren.

(Mitgetheilt von A. d. Claus.)

(Eingegangen am 24. Mai.)

Von den beiden Dichlorbenzoësäuren, welche beim directen Chloriren der Benzoësäure (mit Kaliumchlorat oder Chlorkalk und Salzsäure) entstehen, ist die zuerst von Beilstein¹⁾ beobachtete, sogenannte α -Säure (Schmelzpunkt 201° C.) unzweifelhaft als (2 . 4)-Dichlorbenzoësäure²⁾ bestimmt, während für die zuerst von mir und Pfeiffer³⁾ dargestellte, sogenannte β -Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 156° C.) die Stellungsfrage bis jetzt nicht mit Bestimmtheit entschieden ist. — Beilstein hatte dieselbe, nachdem er sie auch aus *o*-Chlorbenzoësäure⁴⁾ erhalten zu haben glaubte, zuerst als (2 . 3)-Dichlorbenzoësäure⁵⁾ angesprochen, später aber scheint er von dieser Ansicht abgekommen zu sein, denn in seinem Lehrbuch (I. Auflage, Bd. 2, pag. 1110) führt er sie, allerdings mit Zusatz eines (?), als (2 . 4)-Dichlorbenzoësäure an. — Neuerdings sind nun von Lellmann und Klotz⁶⁾ zwei weitere Dichlorbenzoësäuren beschrieben, die wohl einwandsfrei — die eine vom Schmelzpunkt 158° C. als (2 . 5), die andere vom Schmelzpunkt 153° C. als (2 . 4)-Dichlorbenzoësäure — definirt sind; und demgegenüber könnte man zu der Vermuthung kommen, dass die bisher als β -Dichlorbenzoësäure bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 156° C. mit der einen oder der andern dieser letzteren identisch sein möchte. In der That ist eine derartige Vermuthung von Lellmann und Klotz (loc. cit. pag. 320) ausgesprochen worden, und Fittig hat es sogar ohne weiteres in die neueste Auflage von Wöhler's Grundriss der organischen Chemie (pag. 643) als Thatsache aufgenommen, dass beim directen Chloriren der Benzoësäure die (2 . 5)-Dichlorbenzoësäure entstehe, dass also die von uns mit dem Schmelzpunkt 156° C. angegebene Säure mit der vom Schmelzpunkt 153° C. identisch wäre. — Diese Annahme ist durchaus ungerechtfertigt, wie die folgenden Angaben zeigen.

Wir hatten, als die oben citirte Abhandlung von Lellmann und Klotz⁶⁾ erschien, die Untersuchung der β -Dichlorbenzoësäure schon seit einiger Zeit wieder aufgenommen und nach der früher beschriebe-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 232.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 283.

³⁾ Diese Berichte V, 658; VI, 721.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 285.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 293.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 314.

nen Methode durch Chloriren mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine grössere Menge dieser Säure dargestellt, so dass wir uns, nachdem uns durch die gütige Vermittlung des Hrn. Lellmann Proben der (2.4) und (2.5)-Dichlorbenzoësäure zugestellt waren, in der Lage befanden, einen directen Vergleich der Säuren anzustellen. Zeigten dabei nun die drei Säuren, die in ihrer Krystallform, in ihrer Löslichkeit u. s. w. sich allerdings sehr ähnlich sind, schon einen ganz charakteristischen Unterschied in den Schmelzpunkten, die mit demselben Thermometer neben einander gemessen sich scharf als 158° — 156° ¹⁾ — 153° C. stellten, und auch nach fractionirter Krystallisation und Sublimation für die einzelnen Fractionen derselben Säure constant dieselben blieben, — so tritt der Unterschied noch deutlicher und unabweislicher in den Barytsalzen hervor: denn während die Barytsalze der beiden von Lellmann und Klotz dargestellten Säuren, genau so wie es diese Forscher beschrieben haben, aus der wässrigen Lösung in schönen, glänzenden, einzeln ausgebildeten Nadeln, die $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, anschiessen, erhält man unter gleichen Umständen das Barytsalz der β -Dichlorbenzoësäure immer nur in den schon früher beschriebenen warzenförmigen Aggregaten, welche scharf 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Entscheidend aber dafür, dass die β -Dichlorbenzoësäure nicht mit der (2.5)-Säure (Schmelzpunkt 153° C.) identisch ist, ist ihr Verhalten gegen Schwefelsäure: Während nämlich die (2.5)-Dichlorbenzoësäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumen Wasser auf 3 Volume englische Schwefelsäure) im geschlossenen Rohr schon bei 220° C. in Paradichlorbenzol und Kohlensäure gespalten wird, erleidet nach den Versuchen des Hrn. Bücher unsere β -Dichlorbenzoësäure eine derartige Zersetzung unter den gleichen Umständen nicht, ja sie kann sogar mit unverdünntem Schwefelsäurehydrat im geschlossenen Rohr bis auf 800° C. erhitzt werden, ohne einer Spaltung anheimzufallen. Bei der Destillation des Röhreninhaltes wurde nur wieder Dichlorbenzoësäure mit dem unveränderten Schmelzpunkt 156° C. zurück erhalten.

Um Aufschluss über die Stellung der beiden Chloratome zu erhalten, haben wir die β -Dichlorbenzoësäure der Destillation mit Kalk unterworfen. Die dabei erzielten Ausbeuten sind allerdings äusserst gering, doch erhielten wir bei Verarbeitung der nöthigen Menge Säure immerhin eine genügende Menge von, den charakteristischen Geruch der Dichlorbenzole zeigendem Oel, um aus dem Nitrirungs-

¹⁾ Diesen Schmelzpunkt der reinen Säure erhält man erst nach viel-fachem Umkrystallisiren des Baryumsalzes: vergl. Schultz, Ann. Chem. Pharm. 187, 268.

product desselben das feste Nitroderivat des *o*-Dichlorbenzols vom Schmelzpunkt 43° C. (uncorr.) in zur Definition ausreichender Menge isoliren zu können.

Aus diesen Untersuchungen geht also unzweifelhaft hervor, dass die beim Chloriren der Benzoësäure neben der (3 . 4)-Dichlorbenzoësäure entstehende Isomere die (2 . 3)-Dichlorbenzoësäure ist. Dass diese letztere in der That durch weitere Chlorirung von primär entstandener *o*-Chlorbenzoësäure gebildet wird, wie das Beilstein schon früher einmal vermutungsweise angedeutet hat, scheint uns noch nicht bewiesen, obgleich es uns gelungen ist, unter den Producten der Chlorirung direct *o*-Chlorbenzoësäure aufzufinden. — Wenn man nämlich die Reactionsmasse des Chlorirungsprocesses nach dem Neutralisiren der freien Säure bis zur beginnenden Krystallisation eindampft, die dann wieder angesäuert, concentrirte Lösung mit Chloroform ausschüttelt und die im Chloroform gelösten Säuren aus kochendem Wasser umkrystallisiert, dann liefern die letzten wässrigen Mutterlaugen *o*-Chlorbenzoësäure, die schon nach zweimaligem Umkrystallisiren rein ist und den Schmelzpunkt 137° C. zeigt. Allerdings ist dabei hervorzuheben, dass die Menge der so erhältlichen *o*-Chlorbenzoësäure nicht immer die gleiche ist, sondern dass die Ausbeute an ihr, ebenso wie an (2 . 3)-Dichlorbenzoësäure unter Umständen eine äusserst geringe werden kann. Die besten Ausbeuten an letzterer Säure erhält man nach unserer Erfahrung, wenn in verdünnter Lösung langsam chlorirt wird: $1\frac{1}{2}$ Theile Benzoësäure werden in 60 Theilen Wasser und 10 Theilen concentrirter Salzsäure gelöst, und in die erwärmede Lösung wird eine gesättigte Lösung von 4 Theilen Kaliumchlorat in kleinen Portionen so eingetragen, dass die Operation etwa 36—40 Stunden in Anspruch nimmt. — Diese Thatsache, dass nur unter Umständen die Chlorirung an der Orthostellung eintritt, scheint uns für die theoretische Auffassung des ganzen Vorganges von Bedeutung; denn nach den gewöhnlichen Substitutionsregelmässigkeiten sollte man aus der *o*-Chlorbenzoësäure bei weiterer Chlorirung die (2 . 5)-Dichlorbenzoësäure erwarten, und nach den Erfahrungen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Reh über die Bromirung der *o*-Brombenzoësäure gemacht habe, glaube ich auch, dass die von Beilstein durch Chloriren der *o*-Chlorbenzoësäure erhaltene Säure, für die er den Schmelzpunkt 150° C. angibt, nicht die (2 . 3)-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 156° C.), sondern die (2 . 5)-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 153° C.) ist; darauf bezügliche eingehende Untersuchungen habe ich in Angriff genommen.

Nach den früheren Untersuchungen, die von Beilstein & Kuhlberg mit der (3.4), von mir und Lotz mit der (2.3)-Dichlorbenzoësäure angestellt sind, gelingt es nicht, diese Säuren direct zu nitrieren, vielmehr wurden bei den darauf gerichteten Versuchen Monochlor-nitrobenzoësäuren erhalten. Bei Wiederholung der Versuche fanden wir zunächst diese Angaben bestätigt: Beide Säuren werden durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure kaum — in Eisessiglösung gar nicht — angegriffen, dagegen setzen sie sich beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure unter Entwicklung Chlor-haltiger Dämpfe leicht um. In beiden Säuren bleibt das in Metastellung zur Carboxylgruppe situierte Chloratom unangegriffen, während je das andere Chloratom durch die Nitrogruppe verdrängt wird. Wir erhielten aus der (3.4)-Säure die (3)-Chlor-(4)-nitrobenzoësäure (Smp. 137° C.), aus der (2.3)-Dichlorbenzoësäure die (3)-Chlor-(2)-nitrobenzoësäure (Smp. 136° C.). Später ist es uns jedoch auch gelungen, beide Dichlorbenzoësäuren zu nitrieren und zwar dadurch, dass wir nicht gleich das Nitrirungsgemisch zur Einwirkung brachten, sondern die Säuren zuerst in nichtrauchender Salpetersäure durch Kochen auflösten und dann nach und nach Schwefelsäurehydrat (etwa 1 Theil auf 3—4 Theile Salpetersäure) unter fortgesetztem Erwärmen zugaben. So erhielten wir aus der (3.4)-Dichlorbenzoësäure eine Dichlornitrobenzoësäure, welche nach dem Reinigen in Wasser ziemlich leicht lösliche, farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 160° C. (uncorr.) bildet.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30.0	29.66 pCt.
N	5.93	6.02 •

Die Dichlornitrobenzoësäure aus der (2.3)-Dichlorbenzoësäure bildet dagegen in Wasser, auch in kochendem, ziemlich schwer lösliche Krystallblättchen, die namentlich bei der Sublimation schön mit ausgesprochenem Glasglanz erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 214—215° C. (uncorr.) bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30.0	29.81 pCt.
N	5.93	6.15 *

Das Barytsalz krystallisiert in charakteristischen, aus kleinen Nadeln bestehenden, abgeplatteten, linsenförmigen Warzen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten:

	Berechnet	Gefunden	
für Ba. (C ₇ H ₂ Cl ₂ (NO ₂)O ₂) ₂ + 4H ₂ O	I.	II.	
H ₂ O	10.60	10.45	— pCt.
Ba	22.57	22.26	22.44 *

Beide Nitrodichlorbenzoësäuren werden weiter untersucht; voraussichtlich hat in beiden die eingetretene Nitrogruppe die Stelle (5) eingenommen.

Was die höher gechlorten Derivate, welche sich bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Benzoësäure bilden, anbetrifft, so ist deren Reindarstellung aus den bei der Reaction entstehenden Gemischen mit Schwierigkeiten verknüpft, die uns noch zu keinem Abschluss der unternommenen Versuche haben gelangen lassen. Nach Beilstein¹⁾ soll aus der bei 201° C. schmelzenden Dichlorbenzoësäure beim weiteren Chloriren mit Chlorkalk eine Trichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 163° C. entstehen, welcher Beilstein (Handbuch der organ. Chemie: I. Auflage, pag. 1111) die Constitution (2.4.6) für die drei Chloratome zuschreibt. Diese Annahme beruht wohl auf einem Versehen, da aus der (3.4)-Dichlorbenzoësäure die (2.4.6)-Trichlorbenzoësäure nicht wohl abgeleitet werden kann. Als weiteres Chlorirungsproduct der ersteren Säure ist vielmehr nach den gewöhnlichen Substitutionsregelmässigkeiten die (3.4.5)-Trichlorbenzoësäure zu erwarten. Für diese ist freilich der Schmelzpunkt zu 203° C. festgestellt, doch dürfte sich der von Beilstein zu niedrig (163° C.) gefundene Schmelzpunkt leicht auf eine geringe Verunreinigung (gefunden: 46.7 pCt. Chlor statt 47.2 pCt.) zurückführen. Wir haben aus den mittelst Chlorkalk oder Kaliumchlorat und Salzsäure erhaltenen Chlorirungsproducten eine Trichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 163° C. nicht erhalten können; dagegen erhielten wir aus der (3.4)-Dichlorbenzoësäure durch Chloriren mit der berechneten Menge Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr durch 2½ tägiges Erhitzen auf 180° C. eine Trichlorbenzoësäure, welche zunächst den Schmelzpunkt 170° C. zeigte, deren Schmelzpunkt aber bei weiterer Reinigung stieg, und die sich, wie ich glaube, wohl als die vermutete (3.4.5)-Trichlorbenzoësäure — ich lasse sie eben in grösserer Menge darstellen — mit dem Schmelzpunkt 203° C. herausstellen wird. — Diese (3.4.5)-Trichlorbenzoësäure, die bis jetzt nur aus der Chrysanissäure²⁾ dargestellt worden ist, lässt sich verhältnissmässig leicht und in guter Ausbeute aus dem Trichlorbenzotrichlorid³⁾ gewinnen, welches beim Chloriren von Benzotrichlorid entsteht. Dadurch, dass wir in mit 5 pCt. Jod versetztes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 234.

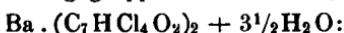
²⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 163, 28.

³⁾ Das von Beilstein zur Darstellung der (2.4.6)-Trichlorbenzoësäure angewandte Trichlorbenzotrichlorid war durch Chloriren von Trichlortoluol dargestellt. Ann. Chem. Pharm. 150, pag. 305.

Benzotrichlorid unter mässigem Erwärmen während 72 Stunden einen lebhaften Strom von trockenem Chlorgas leiteten, haben wir ein Gemenge von zweifach und dreifach gechlortem Benzotrichlorid erhalten, das wir allerdings bis jetzt nicht in seine Componenten zerlegt haben. Wir haben dasselbe vielmehr mit Natronlauge direct verseift und dabei nur die (3 . 4)-Dichlorbenzoësäure (Smp. 201° C.) und die (3 . 4 . 5)-Trichlorbenzoësäure (Smp. 203° C.) erhalten. Beide Säuren lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Barytsalze — das der Dichlorbenzoësäure krystallisiert zuerst aus — leicht von einander trennen. Und für beide Säuren dürfte diese Darstellungsweise wohl die einfachste und ausgiebigste sein. — Dass bei der Chlorirung des Benzotrichlorids ausschliesslich oder wenigstens fast ausschliesslich das (3 . 4)-Dichlorproduct gebildet wird, dürfte bemerkenswerth sein. Der (CCl_3)-rest des Benzotrichlorids orientirt offenbar das zuerst eintretende Chloratom in die Metastellung (3); für den Eintritt des zweiten Chloratoms ist aber die Orientierung durch die (CCl_3)-gruppe nicht mehr allein massgebend, sondern dabei kommt auch das zuerst eingetretene Chloratom in Betracht, und in Folge dessen tritt das zweite Chloratom nicht in die von der (CCl_3)-gruppe bevorzugte zweite Metastellung (5), welcher die Orientierung des (3)-Chloratoms widerstrebt, sondern in die Stelle (4), die als Parastellung zu (CCl_3) und als Orthostellung zu dem (3)-Chlor den orientirenden Neigungen dieser beiden Substituenten nicht widerspricht. Bei der Substitution eines dritten Wasserstoffatoms durch Chlor dirigiren die in (1) stehende (CCl_3)-gruppe sowohl, wie das (4)-Chloratom das eintretende Chloratom in die Stelle (5) und dominiren also über das (3)-Chloratom, das dieser Metastellung widerstrebt.

Die Trichlorbenzoësäure, welche aus der (2 . 3)-Dichlorbenzoësäure durch weitergehendes Chloriren entsteht, haben wir ebenfalls noch nicht sicher in vollständig reinem Zustand isolirt. Sie wird unzweifelhaft der Stellung (2 . 3 . 5) für die 3 Chloratome entsprechen, sie ist aber nicht leicht darzustellen, da auch bei der Anwendung von nur solchen Mengen Braunstein und Salzsäure, die gerade zur einfachen Weiterchlorirung der Dichlorbenzoësäure genügen, doch immer höher gechlorte Producte entstehen, während ein entsprechender Theil der zweifach gechlorten Säure natürlich unverändert bleibt. Leichter entstehen Tetrachlor- und Pentachlorbenzoësäure, wenn man mit den nöthigen Mengen Braunstein und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 180 bis 200° erhitzt. Und zwar erhält man aus der (3 . 4)-Dichlorbenzoësäure und der (2 . 3)-Dichlorbenzoësäure dieselbe Tetrachlorbenzoësäure, der also die Stellung (2 . 3 . 4 . 5) für die vier Chloratome zukommt.

Diese Tetrachlorbenzoësäure wird von der immer neben ihr entstehenden Pentachlorverbindung am besten durch fractionirtes Kry-stallisiren aus Wasser, in welchem sie wesentlich schwerer löslich ist, als die letztere, getrennt. Aus solchen Gemengen, welche den Schmelzpunkt 179—180° C zeigten, wurde die Tetrachlorsäure mit dem Schmelzpunkt 165° C (uncorr.), die Pentachlorbenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 199—200° C (uncorr.) erhalten; doch möchten wir für diese Schmelzpunktsangaben noch einen gewissen Vorbehalt machen, bis wir sie nach Darstellung grösserer Mengen noch einmal controlirt haben. — Von den Baryumsalzen ist das der Tetrachlorbenzoësäure etwas schwerer löslich, als das der Pentachlorsäure, doch muss man das Gemisch beider Salze viele Male fractionirt umkristallisiren, ehe man sie isolirt erhält. Sie schiesen beide in prächtigen, regelmässig sternförmig gruppirten Nadeln an, die an der Luft bald verwittern.



	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	8.77	9.05	— pCt.
Ba	20.91	20.62	21.01 ^{» 1)}



	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	9.04	8.69 pCt.	
Ba	18.92	19.05 ^{» 1)}	

Vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction wird man in der Lage sein, von den gechlorten Anilinen aus zu den gechlorten Benzoësäuren zu gelangen, und wenn diese Reaction wohl auch nicht grade verspricht, eine bequeme und praktische Darstellungsmethode für die letzteren zu gewähren, so wird sie doch immer gestatten, einen sicheren Rückschluss auf die Constitution der aus den gechlorten Anilinen gewonnenen Chlorbenzoësäuren zu ziehen. Ich habe daher eine grössere Reihe von Versuchen in Angriff nehmen lassen, um alle bis jetzt bekannten Chlor- und Brom-Derivate des Anilins in die entsprechenden Benzoësäuren überzuführen, und ich beabsichtige, wenn sich keine unvorhergesehnen Schwierigkeiten der Ausführung dieser Untersuchungen entgegenstellen, dieselben auch auf die Derivate der Toluidine zur Darstellung der substituirten Toluylsäuren, von denen im Ganzen noch sehr wenig Sichereres bekannt ist, auszudehnen.

Freiburg i. Br., im Mai 1887.

¹⁾ Für die entwässerte Substanz.