

280. Hugo Eckenroth und M. Wolf: Ueber Phenyl-, α - und β -naphtylester der Salicylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a. Rhein.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Salicylsäureester war schon öfters Veranlassung eingehender Untersuchungen. Durch Einwirkung von Brom auf den Phenylester der Salicylsäure erhielt der Eine von uns¹⁾ ein bei 98° C. schmelzendes Monobromid. Lässt man nun auf dieses Monobromid ein weiteres Molekül Brom einwirken, so erhält man ein Dibromid und zwar den

I. *m-m*-Dibromsalicylsäurephenylester, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot COO \cdot C_6H_5$.

Man erhält diesen Körper am besten auf folgende Art:

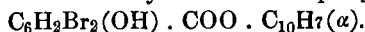
10 g Salicylsäurephenylester werden in der genügenden Menge Alkohol gelöst, alsdann trägt man in die warme Flüssigkeit nach und nach Brom ein, bis die entstehende gelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Nach dem Erkalten scheidet sich ein starker Niederschlag aus, der jedoch neben Dibromid noch viel Monobromid enthält. Um das letztere auch in Dibromid überzuführen, löst man den ganzen Niederschlag nochmals in heissem Alkohol, fügt Brom in ziemlichem Ueberschuss zu und lässt es mehrere Stunden stehen. Es scheidet sich nach dem Erkalten ein weisser Krystallniederschlag aus, welcher, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln liefert, die bei 128° C. (uncorr.) schmelzen. Die Analyse des Körpers ergab die Formel $C_{13}H_8Br_2O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 41.93, H 2.15, Br 43.01.

Gef. » » 42.27, 42.19, » 3.01, 2.44, » 42.98.

Die Constitution dieses Dibromsalicylsäurephenylesters wurde durch Verseifen mit Natronlauge festgestellt; wir erhielten eine Bromsalicylsäure vom Schmelzpunkt 219° C. Eine Brombestimmung ergab 53.25 pCt. Bromgehalt. Dies entspricht einer Dibromsalicylsäure, die theoretisch 54.03 pCt. Brom enthält. Von den bekannten Dibromsalicylsäuren schmilzt die *m-m*-Säure bei dem für das Verseifungsproduct gefundenen Schmp. 219° C.

m-m-Dibromsalicylsäure- α -naphtylester,



Behandelt man den α -Naphtylester der Salicylsäure in alkohol. Lösung mit Brom, so bildet sich direct ein Dibromid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 155° C. schmelzen. Sie lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, dagegen schwer in Alkohol und Eisessig.

¹⁾ Archiv d. Pharm. 24, Heft 21.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}Br_2O_3$.

Procente: C 48.34, H 2.36, Br 37.91.

Gef. » » 48.01, » 2.96, » 37.39.

Durch Verseifung erhält man die *m-m*-Dibromsalicylsäure, Schmp. 219°.

m-m-Dibromsalicylsäure- β -naphthylester,

$C_6H_2Br_2(OH) \cdot COO \cdot C_{10}H_7(\beta)$.

Analog dem α -Naphthylester lässt sich auch der Dibromsalicylsäure- β -naphthylester darstellen. Er bildet aus Eisessig krystallisirt weisse Nadeln vom Schmp. 191° C. Sie sind leicht in Schwefelkohlenstoff löslich, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig. Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: Br 37.91.

Gef. » » 37.52.

II. *Einwirkung von Salpetersäure.*

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das gewöhnliche Salol erhielt W. Knebel¹⁾ ein Mono-, ein Di- und ein Trinitroproduct. Wir dehnten die Versuche Knebel's auf die Naphthylester aus und erhielten dabei die im Folgenden beschriebenen Nitroderivate.

Asymmetr. Metanitrosalicylsäure- α -naphthylester,

$C_6H_3(NO_2)(OH) \cdot COO \cdot C_{10}H_7(\alpha)$.

Man löst ca. 10 g α -Naphtosalol in der Wärme in viel Eisessig. In die erkaltete, womöglich durch Einstellen in Eis gut gekühlte Lösung giebt man nach und nach 5 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40. Nachdem alle Salpetersäure zugefügt ist, lässt man das nitrirte Gemisch etwa 12 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Es hat sich dann im Kölbchen ein gelber Niederschlag gebildet, der aus Dinatronaphtosalol besteht und von welchem man abfiltrirt. Im Filtrat befindet sich der Mononitrokörper. Durch Zusatz von Wasser wird er ausgefällt und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Er ist in kochendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{11}NO_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.02, H 3.52, N 4.53.

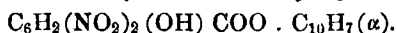
Gef. » » 66.70, » 3.94, » 4.85, 4.72.

Durch Verseifen entsteht die von Hübner beschriebene asymmetrische *m*-Nitrosalicylsäure vom Schmp. 228° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 7.65.

Gef. » » 7.80.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **42**, 158.

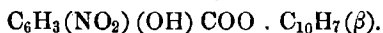
Dinitrosalicylsäure- α -naphtylester,

Das Dinitro- α -naphtosalol bildet sich neben dem Mononitro-product beim Nitriren des α -Naphtosalols nach der oben angegebenen Weise. Es krystallisirt aus Eisessig in schönen gelben krystallinen Blättchen aus. Sein Schmp. liegt bei 192°C . Die Stickstoffbestimmungen in diesem Körper ergaben:

Analyse: Ber. Procente: N 7.90.

Gef. » » 7.85, 8.02.

Durch Verseifen erhält man eine Dinitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 172°C . mit einem Stickstoffgehalt von 12.41 pCt., berechneter Stickstoffgehalt 12.27 pCt.

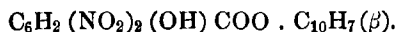
Asymmetr. Metanitrosalicylsäure- β -naphtylester,

Das β -Naphtosalol verhält sich beim Nitriren ähnlich wie das α -Naphtosalol, nur lässt es sich bedeutend leichter in Mononitroderivat verwandeln als letzteres, bei welchem sich immer viel Dinitrokörper bildet. Der Mononitrosalicylsäure- β -naphtylester bildet, aus Alkohol krystallisirt, grosse gelblichweisse, seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 201°C . Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

Analyse: Ber. Procente: N 4.53.

Gef. » » 4.80, 4.59.

Die Lage der Nitrogruppe wurde wieder durch Verseifen des Esters mit Natronlauge festgesetzt. Wir erhielten die Mononitrosalicylsäure vom Schmp. 228°C .

Dinitrosalicylsäure- β -naphtylester,

Man erhält diesen Körper durch Lösen von β -Naphtosalol in Eisessig und Eintragen der berechneten Menge conc. Salpetersäure. Man unterstützt zweckmässig die Reaction durch 2 bis 3ständiges Erhitzen auf dem Wasserbade; nach dem Erkalten scheidet sich direct das Dinitroproduct krystallinisch aus. Durch mehrmaliges Auskochen mit Eisessig wird dasselbe gereinigt und bildet ein gelbes krystallinisches Pulver; in Benzol unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, leicht löslich in Dimethylanilin. Sein Schmp. liegt bei 254°C .

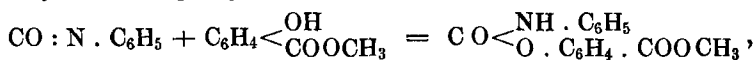
Analyse: Ber. Procente: N 7.90.

Gef. » » 8.13.

Durch Verseifen erhält man die bei 173°C . schmelzende Dinitrosalicylsäure.

III. *Einwirkung von Phenylcyanat.*

Durch Erhitzen von Phenylcyanat, $\text{CO} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Phenolen oder Alkoholen im eingeschlossenen Rohr gelangte S n a p e¹⁾ zu Estern der Carbaminsäure, den Urethanen. So erhielt er aus Salicylsäuremethylester den phenylcarbaminsäuren Salicylsäuremethylester:

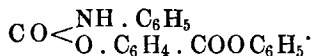


vom Schmp. 238°C .

Nach ähnlichem Verfahren liessen wir nun Phenylcyanat auf das Salol, das α - und β -Naphtosalol einwirken.

Die Ausbeuten hiernach waren ziemlich schlecht, besonders aber ist die Trennung der entstandenen Urethane von Unangegriffenem mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

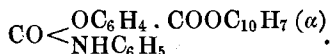
Phenylcarbaminsäurer Salicylsäurephenylester,



Erhalten durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Salol im eingeschlossenen Rohr bei 160°C . Weisse Krystalle, welche sehr gut und leicht sublimiren. Schmp. 242°C ; in heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 72.07, H 4.50, N 4.20,
Gef. » » 72.74, 72.18, » 4.99, 4.93, » 4.34, 4.41.

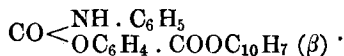
Phenylcarbaminsäurer Salicylsäure- α -naphthylester,



Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Salicylsäure- α -naphthylester unter Druck. Bildet weisse Nadeln, leicht sublimirbar, in Alkohol und Aether löslich; Schmp. 244°C .

Analyse: Ber. Procente: C 75.19, H 4.44, N 3.66.
Gef. » » 74.68, 74.85, » 4.62, 4.78, » 3.80.

Phenylcarbaminsäurer Salicylsäure- β -naphthylester,



Erhalten wie oben; bildet gelbe goldglänzende Blättchen, nicht sublimirbar. Schmelzpunkt (aus Eisessig krystallisirt) 268° .

Analyse: Ber. Procente: C 75.19, H 4.44, N 3.36,
Gef. » » 74.74, 75.01, » 4.88, 4.72, » 4.05, 3.86!

IV. *Einwirkung von Carbanilid.*

Da die Darstellung der oben beschriebenen Urethane nur sehr schlechte Ausbeute lieferte, versuchten wir statt des ziemlich zugänglichen Phenylcyanats das Carbanilid anzuwenden.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2428.

Erhitzt man nämlich Carbanilid für sich auf dem Platinblech ein wenig über seinen Schmelzpunkt, so entsteht sofort der äusserst charakteristische Geruch des Phenylcyanates, ein Beweis dafür, dass das letztere bei der Zersetzung des Carbanilids in der Wärme sich bildet. Diese Reaction ist für alle aromatischen Harnstoffe charakteristisch und sind dieselben beim directen Erhitzen durch den Geruch des betreffenden Cyanats sofort zu erkennen.

Auf Grund dieser Beobachtung stellten wir nachfolgende Versuche an, durch welche wir genau dieselben Verbindungen erhielten, wie durch die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Ester der Salicylsäure.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäurephenylester.
(Zweite Darstellungsmethode.)

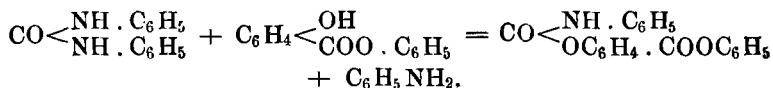
10 g Carbanilid und 12 g Salol wurden in trockenem Zustande mit einander gemischt und in einem Kölbchen mit Rückflusskühler ca. 2—3 Stunden erhitzt. Es bildet sich eine dickflüssige braune Masse, welche deutlich nach Anilin riecht. Man entfernt letzteres durch kalten Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol um. Weisse, schöne Nadeln vom Schmp. 241° C.; leicht sublimirbar.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO_4$.

Procente: C 72.07, H 4.50, N 4.20.

Gef. » » 72.31, » 4.48, » 4.38.

Der chemische Vorgang dieser Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Auf analoge Weise wurden der phenylcarbaminsaure Salicylsäure- α - und - β -Naphtylester dargestellt.

V. Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Kocht man Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, so entsteht nach einer Angabe Beilstein's das Orthobenzophenonoxyd; durch Destillation von Salicylsäure mit Acetanhydrid erhielt Perkin einen Körper von der Formel $C_{14}H_8O_4$. Graebe und Feer gelangten durch einfaches Destilliren der Salicylsäureester mit Acetanhydrid zu dem oben erwähnten Benzophenonoxyd oder Diphenylenketonoxyd. Bei Anwendung des α -Naphtylesters erhielten diese beiden Forscher ein α -Naphtylenphenylenketonoxyd von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_6$ (α) als Krystalle vom Schmp. 155° C. und durch Destillation der β -Verbindung ein β -Naphtylenphenylenketonoxyd vom Schmp. 140° C.

Durch einfaches Kochen der Salicylsäureester mit Acetanhydrid gelangten wir aber nicht zu diesen Ketonoxiden, sondern erhielten die Ester der Acetsalicylsäure: $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} O(C_2H_3O) \\ COOH \end{smallmatrix}$; durch Verseifen der gebildeten Ester erhielten wir die Acetsalicylsäure selbst vom Schmp. $118^{\circ} C$.

Acetylsalicylsäurephenylester, $C_6H_4 \cdot OC_2H_3O \cdot COO \cdot C_6H_5$.

Man erhitzt äquivalente Mengen Salol, Essigsäureanhydrid und geschmolzenes essigsaures Natron in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ca. 3—4 Stunden lang. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem aus schönen, weissen Nadeln bestehenden Kuchen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dieselben vollkommen rein. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, leicht in heissem Alkohol und Eisessig löslich. Schmp. $98^{\circ} C$.

Analyse: Ber. Procente: C 70.31, H 4.68,
Gef. » » 70.30, 69.95, » 5.20, 4.92.

Acetylsalicylsäure- α -naphthylester,
 $C_6H_4 \cdot OC_2H_3O \cdot COO \cdot C_{10}H_7 (\alpha)$.

Darstellung wie vorhergehend. Der Acetylsalicylsäure- α -naphthylester bildet weisse Nadeln, die bei $91^{\circ} C$ schmelzen; leicht löslich in Alkohol und heissem Eisessig.

Analyse: Ber. Procente: C 74.51, H 4.57,
Gef. « « 74.32, 74.44, » 4.90, 4.86.

Acetylsalicylsäure- β -naphthylester,
 $C_6H_4 \cdot OC_2H_3O \cdot COO \cdot C_{10}H_7 (\beta)$.

Darstellung wie oben. Bildet weisse Nadeln vom Schmp. $136^{\circ} C$. In Alkohol und Eisessig leicht löslich.

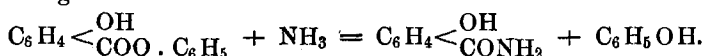
Analyse: Ber. Procente: C 74.51, H 4.57,
Gef. » » 74.36, 74.42, » 4.82, 4.88.

VI. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

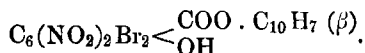
Da die Ester der Salicylsäure sich als sehr beständig gegen Körper des verschiedensten Charakters erwiesen, versuchten wir auch die Hydroxylgruppe im Salicylsäurerest durch die Amidogruppe zu ersetzen, hoffend, auf diese Weise zu den entsprechenden Estern der Orthoamidobenzoëssäure zu gelangen. Wir stellten dabei wieder nacheinander Versuche mit dem Phenyl-, dem α - und β -Naphthylester der Salicylsäure in der Weise an, dass wir die Ester mit alkoholischem Ammoniak in Röhren einschlossen und dieselben 6—8 Stunden im Wasserdampf erhitzen.

Bei allen drei Versuchen gelangten wir jedoch nicht zu dem zu erwartenden Resultat, sondern es trat eine Spaltung des Esters ein,

unter Bildung von Salicylsäureamid und Phenol resp. α - und β -Naphthol. Das erhaltene Salicylsäureamid zeigte den Schmelzpunkt von 140° C. und wurde ferner durch die bekannten Reactionen als solches nachgewiesen. Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:



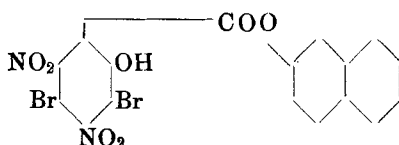
VII. Ueber Dinitrodibromsalicylsäure- β -naphthylester.



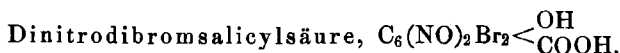
Diesen Körper erhält man durch Auflösen von Dibromsalicylsäure- β -naphthylester in kochendem Eisessig und Eintragen der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure in die kochende Lösung. Es scheidet sich ein röthlich-gelber krystallinischer Niederschlag ab. Zur Reinigung wird derselbe mehrmals mit Eisessig ausgekocht; analyserein konnte der Körper jedoch nicht erhalten werden, denn dessen Schmelzpunkt variirte immer zwischen 248° und 262° C. Auch ausgeführte Analysen ergaben abweichende Resultate.

Zur Aufklärung sowie Festsetzung der Constitution dieses krystallinen Pulvers wurde ein Theil desselben mit Natronlauge verseift. Wir erhielten einerseits weisse bei 122° schmelzende Blättchen von β -Naphthol, andererseits einen neuen Körper, welcher sich bei der näheren Untersuchung als Dinitrodibromsalicylsäure erwies.

Der nitrirte Körper darf deshalb wohl als der Dinitrodibromsalicylsäure- β -naphthylester aufzufassen sein, dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:



Er bildet mikroskopisch kleine, röthlichgelbe Nadelchen, die zwischen 248 und 262° C. schmelzen; in Alkohol, Aether, Chloroform und anderen bekannten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich.



Dieselbe wird erhalten durch Verseifen des oben beschriebenen Esters; sie bildet schwefelgelbe Nadeln, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Mit Kalilauge neutralisirt, scheidet sie ein in röthlichen Nadeln krystallisirendes Kalisalz ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 162° C.

Analyse: Ber. Procente: C 21.76, H 0.52, N 7.25, Br 41.45,
 Gef. » » 21.42, » 0.81, » 7.36, » 40.96, 41.02.

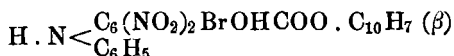
Interessant erscheint die Dinitrodibromsalicylsäure durch die Ersetzung sämtlicher Wasserstoffatome des Benzolringes.

VIII. Condensation von Dinitrodibromsalicylsäure- β -naphthylester mit Anilin.

Wie Clemm¹⁾ am Dinitrochlorbenzol gezeigt hat, tauscht dasselbe sein zu einer Nitrogruppe in Orthostellung stehendes Chloratom gegen verschiedene Radicale aus. Aehnlich verhalten sich Körper, die statt des Chloratoms ein anderes Halogen in Orthostellung zu einer Nitrogruppe haben. So tauschen z. B. die beiden Bromnitrobenzoëssäuren ihr Bromatom mit grösster Leichtigkeit gegen den Anilinrest aus²⁾.

Da in dem oben beschriebenen Dinitrodibromsalicylsäure- β -naphthylester die beiden Bromatome jeweilen in Orthostellung zu einer Nitrogruppe stehen, versuchten wir diese Reaction auf den eben genannten Körper anzuwenden.

Dinitrobromsalicylsäure- β -naphthylesterphenylamin,



Man erhält diesen Körper, wenn man Dinitrodibromsalicylsäure- β -naphthylester und Anilin in molecularen Mengenverhältnissen mit wenig Alkohol ca. 3 bis 4 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Das gebildete Condensationsproduct scheidet man mit Salzsäure ab, filtrirt, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol oder Eisessig um. Die neue Verbindung bildet schön krystallisirende, braune, glänzende Nadeln vom Schmp. 222° C.; in heissem Eisessig und Alkohol löslich, schwer löslich in Aether.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{BrN}_3\text{H}_{14}\text{O}_7$.

Proc.: C 52.67, H 2.67, N 8.02, Br 15.27.

Gef. » » 52.82, 52.85, » 3.00, 3.12, » 8.16, » 14.93.

Trotz mehrfacher Versuche, beide Bromatome durch Anilinreste zu ersetzen, war es uns nicht gelungen, ein anderes Condensationsproduct zu erhalten.

Wir beabsichtigen, die Reaction auch mit anderen Aminen z. B. den Toluidinen, Naphtylaminen, Phenylaminen u. s. w. auszuführen.

¹⁾ Diese Berichte 3, 126.

²⁾ Schöpf, diese Berichte 22, 3280.