

109. Robert Schwarz und Wilhelm Kuchen: Die Anhydrierung aromatischer Oxy-carbonsäuren mit Hilfe von Siliciumtetrachlorid*)

[Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen]

(Eingegangen am 10. März 1952)

Die Umsetzung von Salicylsäuremethylester mit Siliciumtetrachlorid führt zu einem harzartigen Derivat eines Kieselsäureesters, in dem sechs Siliciumatome durch $O \cdot C_6H_4 \cdot COO$ -Gruppen ringförmig verknüpft sind. Bei der thermischen Zersetzung werden Di- und Trisalicylid, letzteres in sehr guter Ausbeute, in Freiheit gesetzt. Bei der Behandlung des Disalicylids mit wäßrigem Ammoniak erhält man das Disalicylamid.

Untersuchungen über die Reaktion zweiwertiger Phenole mit Siliciumtetrachlorid¹⁾ haben ergeben, daß hier nicht allein eine Veresterung eintritt, sondern gleichzeitig eine Verknüpfung mehrerer Siliciumatome über $O \cdot C_6H_4 \cdot O$ -Gruppen stattfindet. Hierdurch entstehen polymere Verbindungen, deren Charakter von der Stellung der OH-Gruppen des jeweiligen Phenols abhängig ist. In Erweiterung dieser Arbeiten erschien es uns von Interesse, die Reaktion solcher Verbindungen, die gleichzeitig eine Oxy- und eine Carboxygruppe enthalten, mit anderen Worten der aromatischen Oxy-carbonsäuren, zu studieren.

Was das Verhalten der Carboxygruppe gegenüber $SiCl_4$ angeht, so war in einer Arbeit von F. Taurke²⁾ festgestellt worden, daß bei der Reaktion mit Benzoesäure die erwartete primäre Verbindung, nämlich das Siliciumtetrabenzoat, nicht gefaßt werden konnte, weil sie instabil ist und sofort in SiO_2 und Benzoesäureanhydrid zerfällt, welches letzteres durch den bei der Reaktion frei werdenden Chlorwasserstoff in Benzoylchlorid übergeführt wird. Dieses Ergebnis konnten wir bestätigen.

Bei der Einwirkung von Tetrachlorid auf Essigsäureäthylester entsteht nach Y. Volnow³⁾ Siliciumtetraacetat neben Äthylchlorid in sehr geringer Ausbeute. Aus beiden Arbeiten ergibt sich also die Reaktionsfähigkeit der Carboxygruppe in freiem und verestertem Zustande gegenüber dem Chlor des Tetrachlorids.

Bei unseren Versuchen mit Salicylsäure benutzten wir zunächst sowohl die freie Säure wie auch den Methyl ester, wobei sich ergab, daß in beiden Fällen das gleiche Reaktionsprodukt auftritt. Die Reinigung desselben gelang jedoch leichter bei Verwendung des Esters, weshalb die Hauptversuche dann stets mit Salicylsäuremethylester durchgeführt wurden. Wir fanden, daß 2 Moll. Ester mit 1 Mol. $SiCl_4$ unter Bildung eines harzartigen, polymeren Körpers reagieren, woraus sich ergibt, daß die veresterte Carboxygruppe an der Reaktion teilnimmt; denn ein Orthoester der Zusammensetzung $Si(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_4$ wurde nicht gebildet.

Die Reaktion verläuft in Chloroform-Lösung unter lebhafter HCl-Abspaltung. Verwendet man auf 1 Mol. Tetrachlorid 4 Moll. Ester, so erhält man

*) Heinrich Wieland zum 75. Geburtstag.

¹⁾ R. Schwarz u. W. Kuchen, Ztschr. anorgan. Chem. **266**, 185 [1951].

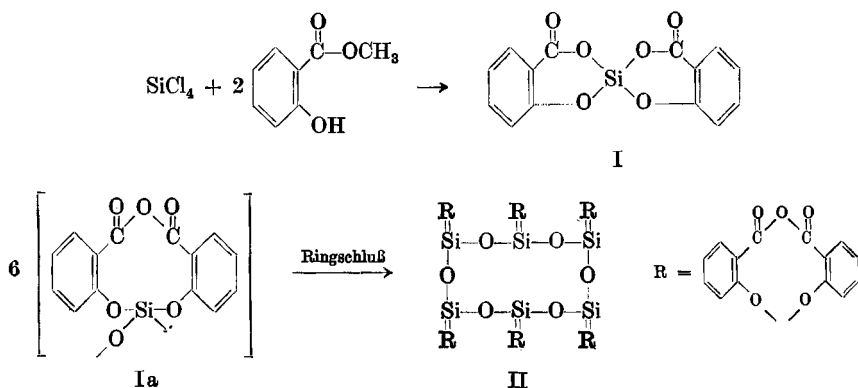
²⁾ B. **38**, 1661 [1905].

³⁾ Gen. Chem. U.S.S.R. **10**, 1717 [1940] (Chem. Abstr. **34**, 5048 [1940]).

nach beendeter Reaktion bei der Destillation 2 Moll. Ester unverändert zurück. Es hinterbleibt ein bernsteinartiges durchsichtiges Harz vom Si-Gehalt 9.3% und Mol.-Gewicht 1800. Bei der Verseifung mit 2*n* Kalilauge oder auch mit reinem Wasser wird quantitativ Salicylsäure und $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ gebildet. Demnach handelt es sich bei dem Harz um eine Substanz von der sechsfachen Größe einer Struktureinheit, bei der auf 1 Si 2 Salicylsäurereste (I) kommen (Ber. Si 9.34 Mol.-Gew. 300, Gef. Si 9.34 Mol.-Gew. 1800).

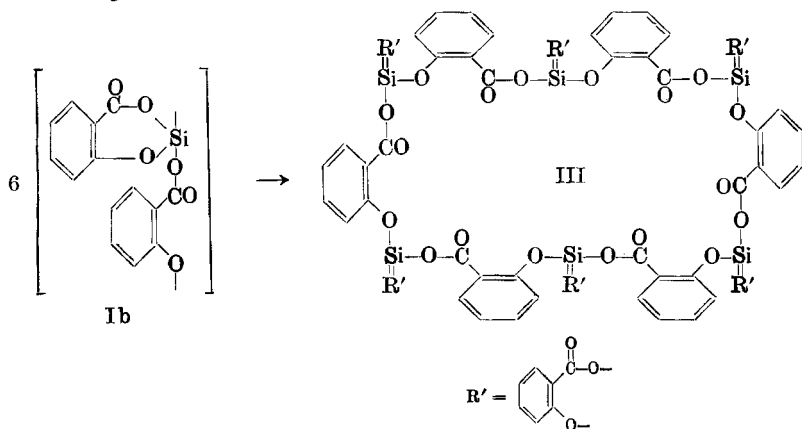
Für die Deutung des Polymerisationsverlaufs und der Struktur des Polymerisats ergeben sich zwei Möglichkeiten:

1.) Siliciumtetrachlorid reagiert mit 2 Moll. Ester unter Bildung einer Kieselsalicylsäure (I), die sich zu einem Derivat des Salicylsäureanhydrids umlagert, wobei Strukturglieder mit freien Valenzen (Ia) entstehen, die sich zu einem Ring unter Ausbildung eines Siloxangerüsts zusammenschließen:



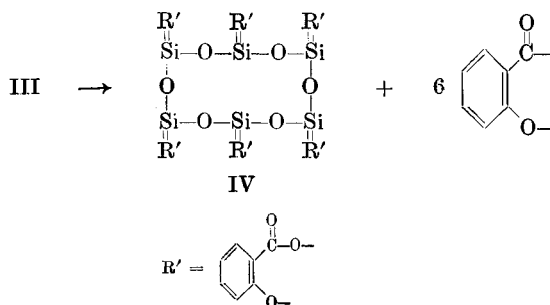
In der Formel II entspricht R dem Salicylsäureanhydrid-Rest.

2.) Berücksichtigt man unseren Befund bei der Veresterung der Dioxycbenzole, so muß auch eine Verknüpfung der Si-Atome über $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ Brücken in Erwägung gezogen werden. In diesem Fall würden 6 Radikale unter Bildung eines Hexameren nach der Formel III zusammentreten.



Die Verseifung kann eine Entscheidung nicht herbeiführen, da in beiden Fällen Siliciumdioxid und Salicylsäure (in ersterem Falle auf dem Umwege über das Salicylsäureanhydrid) entstehen könnte. Eine Entscheidung ergab sich jedoch durch die Untersuchung der thermischen Spaltprodukte des Harzes.

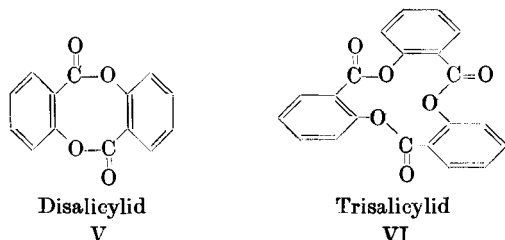
Erhitzt man das Harz i. Vak. über 160° , so tritt Zersetzung ein. Bei weiterer Temperatursteigerung erhält man ein inhomogenes siliciumhaltiges Destillat, dessen Si-Gehalt im Mittel zwischen 2 und 2,5% liegt. Die Aufarbeitung des Destillats ergab, daß in ihm Disalicylid und Trisalicylid im ungefähren Molverhältnis 1:3 vorliegen. Außerdem wurden Salicylsäure und SiO_2 im ungefähren Molverhältnis 2:2 als Hydrolysenprodukte eines bei der Aufarbeitung verseiften flüchtigen Kieselsäuresalicyl-Derivates erhalten. Höhere Salicylide wurden nicht beobachtet. Das Auftreten der lactonartigen Anhydride der Salicylsäure als Spaltprodukte läßt sich am besten unter Annahme des Formelbildes III erklären. Der oberhalb 160° stattfindende Abbau verläuft nach folgendem Schema:



Zunächst werden die $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}-$ Brücken unter Errichtung einer $\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si}$ -Brücke abgespalten.



Die Anhydridreste treten dann mit ihresgleichen zu Salicyliden V und VI zusammen:



Hierbei überwiegt die Bildung von Trisalicylid, da nach der thermischen Zersetzung ein Verhältnis Tri-: Disalicylid von ungefähr 3:1 beobachtet wurde. Der bei der Zersetzung wahrscheinlich als Zwischenprodukt auftretende Ester IV dürfte sich unter erneuter Salicylidabspaltung zu einem hochmolekularen Ester kondensieren, der nunmehr unlöslich und der näheren Untersuchung nicht mehr zugänglich ist. Solange noch reaktionsfähige Reste vorhanden sind, kann diese Kondensation weitergehen, womit im Einklang steht, daß der Rückstand der thermischen Zersetzung ein glasartiges Produkt mit einem Si-Gehalt von etwa 24–26% ist, mithin weitgehend aus einem SiO_2 -Netzwerk besteht.

Das Auftreten einer flüchtigen Kieselsäure-Salicylverbindung im Destillat kann so erklärt werden, daß ein gewisser Prozentsatz des Esters IV flüchtig ist und sich damit der weiteren Kondensation entzieht. Bei der Hydrolyse zerfällt dieser Ester in Kieselsäure und Salicylsäure, und zwar im Verhältnis 1 : 1, wie es auch bei der Aufarbeitung des Destillats gefunden wurde.

Ganz analoge Verhältnisse wie bei der Salicylsäure fanden wir bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Cumarsäuremethylester. Auch hier entsteht zunächst ein harzartiges Produkt, welches oberhalb 150° unter Cumarinabspaltung in einen nunmehr, wenn auch unter weitgehender Zersetzung, destillierbaren Kieselsäure-Cumarsäureester übergeht. In beiden Fällen liegt die Temperaturschwelle, oberhalb der die Oxycarbonsäurebrücken zwischen den Si-Atomen eliminiert werden, bei etwa 150–160°.

Auf Grund dieser Beobachtungen entscheiden wir uns nunmehr für die Struktur des Kieselsäure-Salicylesters nach der Formel III.

Es zeigt sich also, daß durch Veresterung von Oxycarbonsäuren mit SiCl_4 und nachfolgende thermische Behandlung der Reaktionsprodukte die Anhydride der betreffenden Säuren in präparativ einfacher Weise, mit guter Ausbeute und in ausgezeichneter Reinheit erhältlich sind. Insbesondere für die Herstellung des Trisalicylids erscheint uns diese Methode von Vorteil⁴⁾.

Im Anschluß an die soeben geschilderten Ergebnisse wollen wir kurz über eine Beobachtung berichten, die wir bei der Behandlung des thermischen Spaltproduktes mit wäßrigem Ammoniak machten. Hierbei geht mit tiefgelber Farbe ein Teil der Substanz in Lösung. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erscheint neben viel Salicylsäure ein gallertartiger weißer Stoff, der durch fraktionierte Kristallisation aus einem Wasser-Äthanol-Gemisch rein erhalten werden konnte. Die Analyse und auch das Methylierungsprodukt mit Diazomethan ließen auf ein Salicylsäureanhydrid schließen, dies um so mehr, als bei der Hydrolyse des Stoffs quantitativ Salicylsäure bzw. nach vorhergehender Methylierung *o*-Methoxy-benzoesäure gebildet wurde⁵⁾. Da ein Salicylsäureanhydrid der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ bisher nicht bekannt war, untersuchten wir die Verbindung auf das genaueste, was mit einiger Schwierigkeit verknüpft war, da stets nur einige Zehntelgramme aus dem Gemisch mit der Salicylsäure abtrennbar waren. Zu unserer Überraschung ergab sich, daß die Substanz stickstoffhaltig ist. Sie konnte als das Disalicylamid identifiziert werden, eine Verbindung mithin, die sich vom Anhydrid lediglich dadurch unterscheidet, daß das Brückensauerstoffatom durch die NH-Gruppe ersetzt ist. Nachdem diese Erkenntnis gewonnen war, konnten wir feststellen, daß wäßriges Ammoniak bereits in $1/10$ -Lösung das Disalicylid allmählich unter Gelbfärbung in das Disalicylamid überführt. Selbst beim Kochen mit 15-proz. Ammoniumcarbonat-Lösung tritt diese Reaktion noch ein. Das Trisalicylid wird selbst nach mehrtägigem Stehen mit konz. Ammoniak-Lösung nicht merklich verändert. Die Bildung des Disalicylamids aus Tri- und Disalicylid bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas wurde schon von R. Anschütz⁶⁾ geschildert. Mithin ist lediglich die Beobachtung neuartig, daß bereits sehr verdünntes wäßriges Ammoniak die Umwandlung des Disalicylids bewirken kann.

Beschreibung der Versuche

1.) Darstellung des Kieselsäuresalicylesters: In die schwachsiedende Lösung von 104 g ($2/3$ Mol) Salicylsäuremethylester in 150 cm Chloroform werden allmählich 19 cm ($1/6$ Mol) Siliciumtetrachlorid getropft. Unter HCl-Abspaltung setzt als-

⁴⁾ In diesem Zusammenhang verweisen wir auf die Arbeit von W. Baker, W. D. Ollis u. T. S. Zealley, Journ. chem. Soc. London 1951, 201 über „Die Salicylide“.

⁵⁾ In diesem Sinne ist eine vorläuf. Mitteil. zu verstehen, die anlässlich eines Vortrages in Köln (vergl. R. Schwarz, Ztschr. angew. Chem. 62, 149 [1951], gemacht wurde.

⁶⁾ B. 52, 1886 [1919].

bald lebhafte Reaktion ein. Nach etwa 2–3 Stdn. mäßigen Siedens ist die Reaktion praktisch beendet; die anfangs klare, farblose Lösung ist nunmehr viscos und leicht getrübt. Dann wird unter Normaldruck das Chloroform abdestilliert und anschließend i. Wasserstrahlvak. und Ölbad der überschüss. Salicylsäuremethylester entfernt. Der Kolbeninhalt färbt sich hierbei gelblich-braun und wird zusehends viscoser. Um aus dem entstehenden zähflüssigen Reaktionsprodukt die letzten Reste Methyleneester zu entfernen, benutzt man nun eine ziemlich grobe Siedecapillare. Hierbei darf eine Badtemperatur von 160° nicht überschritten werden. Schließlich erstarrt der Kolbeninhalt zu einem blasigen, zunächst noch weichen Harz, welches nach dem Abkühlen spröde und gut pulverisierbar wird. Ausb. etwa 70 % d.Th., bez. auf das angewandte SiCl_4 .

Das bernsteinartige Harz löst sich leicht in heißem Chloroform, schwer in heißem Alkohol, Äther, Aceton und nicht merklich in Benzol und Toluol; es wird durch Wasser Alkalien und Säuren ziemlich schnell zu SiO_2 und Salicylsäure verseift.

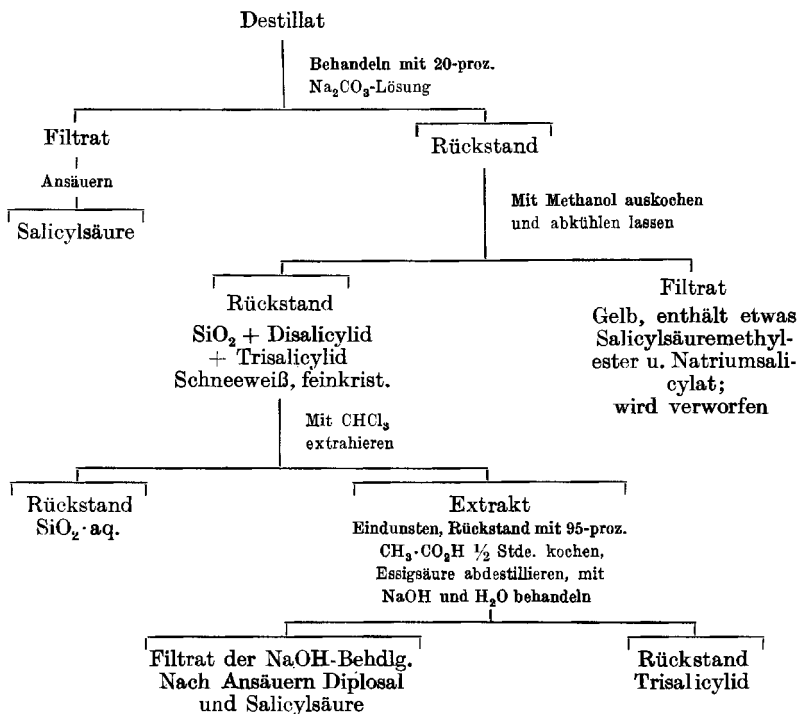
Si-Bestimmungen: 0.1363, 0.4360, 0.6226 g Sbst.: 0.0274, 0.0863, 0.1245 g SiO_2 = 9.37, 9.26, 9.34 Si. Ber. für III: Si = 9.34 %.

Mol.-Gew.-Bestimmungen: Diese wurden ebullioskopisch in Chloroform durchgeführt, welches sorgfältigst über Diphosphorpentoxyd getrocknet und sodann rektifiziert wurde.

0.3034, 0.2306, 0.5830 g Sbst. in je 30 ccm CHCl_3 : $\Delta t = 0.014, 0.011, 0.026^\circ$. Mol.-Gew. = 1815, 1820, 1890. Ber. für III: Mol.-Gew. = 1800.

Entfernt man bei der Darstellung des Harzes den überschüssigen Salicylsäuremethylester nicht restlos, so wirkt dieser als Weichmacher und verleiht dem Harz, das nun schmelz- und gießbar wird, ein schönes rötlichbraunes kopalartiges Aussehen.

2.) Thermische Spaltung des Kieselsäuresalicylesters: Ein nach obiger Vorschrift dargestelltes Harz, das noch etliche Prozente Salicylsäuremethylester enthalten darf, wird in demselben Kolben, der zu seiner Darstellung diente, der thermischen Zersetzung unterworfen, indem man i. Wasserstrahlvak. die Temperatur allmählich von



150° an steigt. Nach einer Stunde soll die Badtemperatur etwa 300° betragen. Nun geht ein Destillat über, welches sich in einem weiten Vorlagerrohr kristallin absetzt. Die Temperatur der Dämpfe beträgt etwa 250–280°. Nach etwa insgesamt 2½ Stdn., während denen die Badtemperatur zuletzt etwa 340° beträgt, ist die Zersetzung beendet. Der Kolbenrückstand ist tiefbraun und glasartig. Sein Si-Gehalt beträgt etwa 25 %. Das gelbliche Destillat wird aus dem Vorlagerrohr entfernt und nach vorstehendem Schema aufgearbeitet.

Als zahlenmäßiges Beispiel sei das Ergebnis einer von zahlreichen Trennungen angegeben:

208 g Salicylsäuremethylester, 38 ccm Siliciumtetrachlorid, 200 ccm Chloroform ergaben 35 g Destillat.

Nach Behandeln mit Natriumcarbonat-Lösung wurde die Lösung angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert: Salicylsäure, 2.1 g; Schmp. u. Misch-Schmp. 157–158°.

Der Rückstand wurde mit Methanol ausgekocht, der Auszug verworfen. Zurück blieben SiO₂, Di- und Trisalicylid. Die beiden letztgenannten Verbindungen wurden durch Extraktion mit Chloroform abgetrennt.

Rückstand: Nach dem Glühen 0.7 g SiO₂.

Die Lösung des Di- und Trisalicylids in Chloroform wurde eingedunstet, die feinkristalline Substanz (Schmp. 196°, jedoch bereits bei 160° Sinterung, sodann kontinuierliches Schmelzen) nach dem Trocknen analysiert.

(C₇H₄O₂)₂ bzw. (C₇H₄O₂)₃ Ber. C 70.00 H 3.40 Gef. C 69.63, 69.72 H 3.35, 3.39

Durch die Analyse wurde bewiesen, daß es sich um ein Salicylidgemisch handelte. Beim anschließenden Behandeln mit 95-proz. Essigsäure wird nur das Disalicylid zerstört, indem es in Diposal und Salicylsäure übergeführt wird.

Da nach Entfernung dieser Hydrolyseprodukte aus dem Gemisch reines Trisalicylid erhalten wurde, ist somit das Vorhandensein von Disalicylid indirekt nachgewiesen worden.

Gemisch von Di- und Trisalicylid: 10.1 g; nach Behandeln mit 95-proz. Essigsäure 8.4 g, also 1.7 g Di- und 8.4 g Trisalicylid.

8.4 g Trisalicylid wurden in möglichst wenig Chloroform gelöst und die Verbindung in Form gut ausgeprägter, schneeweißer Nadeln durch Zusatz von heißem Äthanol abgeschieden; Ausb. 7.2 g vom Schmp. 199.5°.

(C₇H₄O₂)₃ Ber. C 70.00 H 3.40 Gef. C 69.80, 69.76 H 3.33, 3.44

Hydrolyse des Trisalicylids mit 20-proz. Kalilauge: Eine Probe des Trisalicylids wurde mit 50 ccm Kalilauge (20-proz.) unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 2–2.5 Stdn. war sämtliche Substanz in Lösung gegangen. Nach insgesamt 3 Stdn. wurde die klare Lösung angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherauszug ergab aus wenig Wasser umkristallisiert Salicylsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 157–158°.

Der Kolbenrückstand der thermischen Zersetzung enthielt 24 % Silicium. 0.4037 g Sbst. = 0.2079 g SiO₂ = 24.06 % Si

Darstellung des Disalicylamids aus Disalicylid: Nach der Vorschrift von Baker u. Mitarbeitern⁴⁾ dargestelltes Disalicylid wurde mehrere Stunden bei gewöhnl. Temperatur der Einwirkung von 2*n*NH₃ überlassen. Sodann wurde unverändertes Disalicylid abfiltriert und die gelbe Lösung des Ammoniumsalzes des Disalicylamids mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das Disalicylamid fiel hierbei in gallertartiger Form aus. Umkristallisation aus einem Äthanol-Wasser-Gemisch, dem ein Tropfen verd. Schwefelsäure zugesetzt war, ergab das Disalicylamid in Form weißer, verfilzter Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 203–204°.

Beim Schmelzen der Substanz zeigte sich unter leichter Gelbfärbung bei etwa 200° beginnende Zersetzung.

C₁₄H₁₁O₄N (257.2) Ber. C 65.36 H 4.28 N 5.44

Gef. C 65.38, 65.25 H 4.08, 4.23 N 5.30, 5.29 Mol.-Gew. 237, 242 (Rast)

Die Substanz löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Eisen(III)-chlorid gibt in alkohol. Lösung eine kräftig rotbraune Färbung. Durch mehrstündiges Kochen mit 4*n* KOH wurde quantitativ Salicylsäure erhalten.

Bei der Umsetzung mit Diazomethan in Äther wurde Disalicylamid glatt in die Methoxyverbindung übergeführt, die sich bei mehrtägigem Stehen der Äther-Lösung in Form gut ausgeprägter, farbloser Rhomben vom Schmp. 114° abschied. Diese Verbindung ist bereits von R. Anschütz⁷⁾ beschrieben, welcher den Festpunkt des *o,o*-Dimethyl-disalicylamids mit 113–114° angibt.

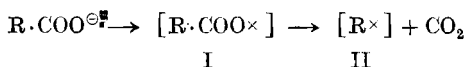
110. Stefan Goldschmidt und Erich Stöckl: Die Elektrolyse von fettsauren Salzen in Gegenwart von polymerisierbaren Stoffen*)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 14. März 1952)

Die Elektrolyse von fettsauren Salzen in wasserfreien Fettsäuren wurde unter Zusatz von Styrol bzw. Acrylsäurenitril durchgeführt. Die nach der Entladung der Anionen auftretenden Radikale bewirken eine Polymerisation und werden als Endgruppen in die Polymerisate eingebaut.

Die Elektrolyse von fettsauren Salzen in wasserfreien Fettsäuren und die Untersuchung der dabei gebildeten Reaktionsprodukte hat zu dem Ergebnis geführt, daß primär nach der Entladung Acyldradikale(I) auftreten, die sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu Alkyldradikalen(II) zersetzen¹⁾.



Diese Radikale reagieren mit dem Lösungsmittel unter Bildung bisher bei der Elektrolyse nicht beobachteter Produkte. In dem Bestreben, unsere Auffassung durch weitere Beweismittel zu stützen, haben wir begonnen, analoge Elektrolysen von fettsauren Salzen in ihren wasserfreien Fettsäuren, jedoch i. Ggw. von polymerisierbaren Stoffen wie Styrol oder Acrylsäurenitril, durchzuführen. Im Falle des Auftretens von freien Radikalen war zu erwarten, daß im Verlauf der Elektrolyse eine Polymerisation von Styrol bzw. Acrylsäurenitril eintreten würde und daß die die Polymerisation hervorrufenden Radikale in die Polymerisationsprodukte eingebaut würden²⁾.

Elektrolysiert man eine Lösung von Natriumacetat in wasserfreiem Eisessig i. Ggw. von Styrol in einem mit Diaphragma ausgestatteten Elektrolysegefäß, so kann man trotz des geringen Stromdurchganges nach mehrstündiger Dauer und Aufarbeitung der Anodenflüssigkeit die Bildung von Polymerisationsprodukten des Styrols feststellen.

⁷⁾ A. 442, 34 [1925].

*) Heinrich Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ St. Goldschmidt u. Mitarb., A., im Druck.

²⁾ Vergl. z. B. G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. [B] 30, 379 [1935]; K. Ziegler, A. 567, 151 [1950].