Ueber Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoësäure;

von C. Graebe.

Besser als nach der bisher benutzten Gewinnung der o-Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure, die nicht glatt verläuft und noch eine besondere Trennung von regenerirter Salicylsäure erfordert, ist die Darstellung derselben aus Anthranilsäure oder aus o-Toluidin. Am bequemsten ist es jedenfalls, Anthranilsäure anzuwenden, welche sich fast quantitativ in o-Chlorbenzoësäure verwandeln lässt und welche ja jetzt aus Phtalimid nach der Methode von Hoogenwerff und van Dorp zu verhältnissmässig billigem Preise zugänglich ist. Etwas weniger bequem aber wohlfeiler kann man die o-Chlorbenzoësäure aus o-Toluidin gewinnen.

Bei der Ueberführung der Anthranilsäure in o-Chlorbenzoësäure nach der ursprünglichen Sandmeyer'schen Methode wurden etwa 84 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten. Lässt man aber den Austausch des Amids gegen Chlor bei niedriger Temperatur, entsprechend den kürzlich von H. Erdmann¹⁾ für Orthoderivate gemachten Angaben vor sich gehen, so steigert sich die Ausbeute und beträgt an roher Säure 97—98 pC. und an umkrystallisirter reichlich 90 pC. der theoretischen Ausbeute. Freilich ist hier die Mehrausbeute lange nicht so gross wie nach Erdmann's Versuchen beim Orthotoluidin, doch ist es jedenfalls vorzuziehen, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Aus 20 g krystallisirtem technischem Kupferchlorid, 9—10 g Kupferspähnen, 80 ccm roher Salzsäure und 15—20 ccm Wasser wird durch Erwärmen in einem Kolben die Kupferchlorürlösung dargestellt. Während man dieselbe erkalten lässt, bewirkt man die Diazotirung von 50 g Anthranilsäure, welche man in 250 ccm Wasser und 100 ccm roher Salzsäure gelöst hat. Zu der mit etwas Eis versetzten Lösung fügt man 27 g

¹⁾ Diese Annalen **272**, 141.

Natriumnitrit in 200 ccm Wasser aufgelöst hinzu. Die abgekühlte Kupferchlorürlösung giebt man mit wenig Wasser und einigen Stücken Eis in einen Filtrirstutzen von einem Liter Inhalt, und giesst in dünnem Strahl die Lösung der o-Diazobenzoësäure ein. Es beginnt sofort Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von o-Chlorbenzoësäure und ist dann nach drei- bis vierstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction vollendet. Die meiste Chlorbenzoësäure scheidet sich aus; die Mutterlaugen lieferten beim Extrahiren mit Aether noch 2—2,5 g.

Die rohe Säure schmolz bei 134—135° und ihr Gewicht betrug im Durchschnitt 54—56 g; sie enthielt keine Salicylsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie leicht rein vom Schmelzpunkt 138°. Die Menge der krystallisirten o-Chlorbenzoësäure betrug 51—52 g. Die theoretische Ausbeute berechnet sich zu 57 g.

Handelt es sich um Darstellung grosser Mengen von o-Chlorbenzoësäure, so würde dieselbe immerhin billiger aus o-Toluidin zu erhalten sein, welches man zuerst nach den vorzüglich ausgearbeiteten Angaben von Erdmann in o-Chlortoluol verwandelt, welches dann nach Emmerling mit verdünntem Permanganat oxydirt wird. Man kann entweder das rohe o-Chlortoluol direct benutzen oder es vorher mit etwas Natronlauge waschen; es weiter durch Fractioniren zu reinigen ist unnöthig. Bei kleinen Mengen kann man einfach, wie Emmerling²⁾ angiebt, ein Theil Chlortoluol mit drei Theilen Permanganat in verdünnter Lösung drei bis vier Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzen; man muss aber viel Wasser nehmen, 45—60 Theile. Will man grössere Mengen verarbeiten, so ist es zweckmässiger, das Permanganat nach und nach zuzugeben, da man dann mit der Hälfte Flüssigkeit auskommt. 20 g o-Chlortoluol wurden mit 450—500 ccm Wasser und 30 g Permanganat etwa 1½ Stunde am aufsteigenden

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 880.

Kühler bis zum Sieden erhitzt, dann etwas erkalten gelassen, 15 g Permanganat zugegeben und 1 — 1½ Stunde gekocht, darauf nochmals in gleicher Weise 15 g übermangansaures Kali zugefügt und die Reaction weitere 1½ Stunde fortgeführt. Man giebt zum Reduciren des unveränderten Permanganats etwas Alkohol zu und destillirt dann so lange, als unangegriffenes Chlortoluol übergeht; etwa ein Fünftel wird zurückgewonnen. Die alkalische Lösung wird abfiltrirt, bis zu geringem Volumen (40—50 ccm) eingedampft und mit Salzsäure (30 bis 35 ccm rohe HCl) gefällt. Man erhält sofort reine und farblose o-Chlorbenzoësäure. Ausziehen der Mutterlaugen lohnt sich bei dem geringen Volumen nicht. Bei diesen Versuchen lieferten 100 Theile verbrauchtes o-Chlortoluol 85—88 Theile o-Chlorbenzoësäure. Da nach Erdmann aus 100 Theilen o-Toluidin 92 Theile des ersteren entstehen, so erhält man also etwa 80 pC. o-Chlorbenzoësäure vom Gewicht des angewandten paratoluidin-freien Orthotoluidins.

Zur Darstellung von o-Brombenzoësäure ist die Anthranilsäure unbedingt das bequemste Ausgangsmaterial. Es wurde anfangs nach den Angaben von Sandmeyer verfahren, d. h. das Nitrit zu einer warmen Lösung von Anthranilsäure und Kupferbromür tropfen gelassen. Es wurden so 65 pC. der theoretischen Ausbeute an umkrystallisirter Säure erhalten. Zum Vergleich wurden einige Versuche angestellt, das Kupferbromür kalt auf o-Diazobenzoësäure einwirken zu lassen und dabei sonst so verfahren, wie es Sandmeyer angiebt. 35 g Kupfervitriol, 100 g Bromnatrium, 30 g Kupferspähne, 33 g rohe concentrirte Schwefelsäure und 300 ccm Wasser wurden in einem Kolben erwärmt, nach dem Entfärben wurden 40 g Anthranilsäure zugegeben und erkalten gelassen. Darauf wurden einige Eisstücke in die Flüssigkeit gegeben und eine 22 g NaNO₂ enthaltende Lösung zufließen und dieselbe mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 90 pC. rohe und 82 pC. reine o-Brombenzoësäure. Fast genau dieselben Mengen wurden erhalten beim

Eingiessen von o-Diazobenzoësäure in eine kalte Kupferbromür-lösung, entsprechend der oben beschriebenen Darstellung von Chlorbenzoësäure.

Zur Gewinnung der o-Brombenzoësäure hatte ich auch käufliches o-Bromtoluol verschiedener Herkunft der Oxydation unterwerfen lassen, aber immer wurden Gemenge von Para- und Orthosäure erhalten, so dass diese Methode als unzweckmässig aufgegeben wurde. Bei der Oxydation von reinem o-Bromtoluol aus Orthotoluidin waren die Ausbeuten unbefriedigend. Ich bin also zu dem Resultate gelangt, dass o-Brombenzoësäure am besten aus Anthranilsäure darzustellen ist.

Die Angaben über Gewinnung von o-Chlor- und o-Brombenzoësäure beruhen auf einer grossen Zahl von Versuchen meines Assistenten Herrn Dr. Lagodzinski und der Herren, welche die Untersuchung der Homologen des Acridons und Acridins übernommen haben.