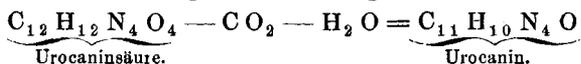


- 0.2439 CO₂ und 0.0828 H₂O = 21.23 pCt. C und 2.98 pCt. H,
 7) 0.3970 gaben mit Bleichromat verbrannt 0.3074 CO₂ und 0.0950 H₂O = 21.12 pCt. C und 2.65 pCt. H.

Berechnet		Gefunden		
C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O · 2 H Cl Pt Cl ₄		I.	II.	
C	21.07 pCt.	C	21.23	21.12
H	1.9 -	H	2.98	2.65
Cl	34.0 -	Cl	33.77	34.30
Pt	31.51 -	Pt	31.24	31.48 31.03.

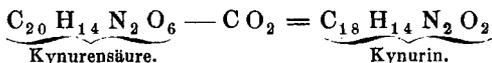
Das Urocanin entsteht aus der Urocaninsäure, deren obige Formel nunmehr wohl verdoppelt werden muss, unter Abspaltung von CO₂ und H₂O nach folgender Gleichung:



Die Umwandlung erfolgt fast quantitativ, wie folgender Versuch lehrt:

1.1415 Grm. trockener Urocaninsäure gaben nach dem Schmelzen 0.798 Grm. Rückstand = 90.2 pCt. der theoretischen Menge (berechnet 0.885 Grm.)

Indem ich mir weitere Untersuchungen über die neue Base und ihre Muttersubstanz vorbehalte, möchte ich zum Schluss noch auf die Analogie hinweisen, welche bei wesentlicher Verschiedenheit in den sonstigen Eigenschaften zwischen der Urocaninsäure und einem anderen Bestandtheil des Hundeharns, der Kynurensäure besteht. Die Kynurensäure geht, wie wir aus den Untersuchungen von Schmiedeberg und Schultzen wissen, ebenfalls unter Abspaltung von CO₂ in eine Base über, das Kynurin.



Königsberg i. Pr., Medic.-chemisches Laboratorium.

243. F. Beilstein: Ueber Dichlorbenzoësäure.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Nachdem durch Kuhlberg's und meine Versuche¹⁾ nachgewiesen war, dass beim Chloriren der Benzoësäure dieselbe α-Dichlorbenzoësäure entsteht, wie aus Parachlorbenzoësäure oder durch Oxydiren von Dichlortoluol, so musste natürlicherweise das Chloriren

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 155, 13. Zeitschr. f. Chem. 1870, 417. Vergl. diese Berichte VIII, 435.

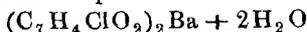
der Orthochlorbenzoësäure (Chlorsalzsäure) zu einer isomeren Säure führen. Wir fanden unsere Vermuthung auch sofort bestätigt, die Schwierigkeit, eine passende Reinigungsmethode aufzufinden, hat den Abschluss der Arbeit verzögert.

Das Chloriren der o-Chlorbenzoësäure mit Chlorkalklösung ist schwer zu reguliren. Man erhält leicht höher gechlorte Derivate. Das Erhitzen der Säure mit Antimonchlorid (SbCl_5) geht glatter vor sich, aber des starken Druckes in den Röhren wegen, können nur kleine Mengen von Material eingeschmolzen werden. Durch Anwendung von o-chlorbenzoësaurem Kalk, anstatt der Säure, habe ich diesen Uebelstand etwas vermeiden können. Bei einem Versuch, wobei ein grosser Ueberschuss an SbCl_5 genommen war, erhielt ich Tetrachlorbenzoësäure. Das Barytsalz derselben war $(\text{C}_7\text{HCl}_4\text{O}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Leitete ich die theoretische Menge Chlorgas in ein erhitztes Gemenge von o- $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$ und SbCl_5 , so entstand wesentlich Trichlorbenzoësäure. Ich bin schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

4 Grm. o-Chlorbenzoësäure, 2.5 Grm. Kaliumbichromat und 25 CC. rauchende Salzsäure (sp. Gew. = 1.2) werden 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Dann zieht man den Röhreninhalt mit Aether aus, verdunstet den Aether und kocht die rückständige Säure mit Wasser auf. Man lässt erkalten, filtrirt, kocht wieder mit Wasser auf und wiederholt dies so oft, bis die auskrystallisirte Säure bei etwa 145° schmilzt. Man bindet sie dann an Baryt und krystallisirt das Barytsalz einige Male aus Alkohol um.

Die freie β -Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 150° , Siedepunkt 301° . 1000 Theile Wasser lösen bei 11° 0.8381 Theile Säure.

Das Barytsalz $(\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet glänzende Nadeln. Das Krystallwasser entweicht langsam, aber vollständig über Schwefelsäure. 100 Theile Wasser lösen bei 14.4° 2.513 Theile und bei 16° 2.641 Theile wasserfreies Salz. o-chlorbenzoësaurer Baryt $(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist in Wasser viel leichter (100 Theile Wasser lösen bei 18.5° 31.51 Theile wasserfreies Salz) in Alkohol viel schwerer löslich. Für das o-Chlorbenzoat fanden wir 3 Moleküle Krystallwasser, von denen eins über Schwefelsäure entweicht. Das so getrocknete Salz entspricht also der Formel



übereinstimmend mit Kekulé¹⁾.

β -dichlorbenzoësaurer Kalk $(\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet Nadeln, welche das Krystallwasser im Exsiccator nicht verlieren. Es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. o-chlorbenzoë-

¹⁾ Annal Chem. 117, 152.

saurer Kalk ist schwer löslich in heissem, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Das Bleisalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Pb + H_2O$ wurde durch Fällen dargestellt. Es löst sich gar nicht in Wasser, etwas in siedendem Alkohol, wird daraus durch Wasser in Nadeln gefällt. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure. o-chlorbenzoesaures Blei löst sich in Alkohol schwerer als das β -Dichlorbenzoat.

Das Kupfersalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Cu + 2H_2O$ ist ein bellblauer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Der Aether $C_7H_3Cl_2O_2C_2H_5$ siedet bei 271° (Thermometer im Dampf). Spec. Gew. = 1.3278 bei 0° .

Das Amid $C_7H_3Cl_2O \cdot HC_2$ bildet glänzende, bei 155° schmelzende Nadeln.

Die β -Dichlorbenzoesäure scheint nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Chlor auf o-Chlorbenzoesäure zu sein. Die wässrigen Filtrate der rohen Säure enthalten neben β -Dichlorbenzoesäure unveränderte o-Chlorbenzoesäure und wahrscheinlich noch eine neue Dichlorbenzoesäure. Ich habe das Gemisch noch nicht zu trennen vermocht.

Claus und Pfeifer¹⁾ haben durch Behandeln von Benzoesäure mit HCl und $KClO_3$ eine Dichlorbenzoesäure erhalten, welche eine auffallende Aehnlichkeit mit β -Dichlorbenzoesäure zeigt. Sie fanden den Schmelzpunkt der Säure etwas höher (156° statt 150°) und die Löslichkeit derselben etwas geringer (1257 Theile Wasser bei 28° statt 1193 bei 11°). Wurde die Löslichkeit durch Verdampfen der Lösung im Wasserbade bestimmt, so konnte etwas von der Säure entweichen. β -Dichlorbenzoesäure lässt sich mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Ich habe die Lösung der Säure im Vacuum verdampft. Für die Löslichkeit des Barytsalzes fanden Claus und Pfeifer 12.5 Theile Wasser bei 28° , was meinen Versuchen (37.86 Theile bei 16°) nicht widerspricht. Die Beobachtungen von Claus und Pfeifer ergeben das überraschende Resultat, dass ein Gemenge von Salzsäure und chloresurem Kali auf Benzoesäure anders chlorirend einwirkt, als Chlorkalk. Sie wollten deshalb Kuhlberg's und meine Versuche wiederholen, haben aber bis jetzt nichts mitgetheilt.

Um über die Natur der β -Dichlorbenzoesäure endgültig zu entscheiden, habe ich $KClO_3$ und HCl auf Benzoesäure einwirken lassen. Ich habe allen Grund zu glauben, dass hierbei β -Dichlorbenzoesäure entsteht. Binnen Kurzem werde ich ausführlich berichten können.

1) Diese Berichte V, 658 und VI, 721.