

demnächst eine Uebersetzung meiner Abhandlung an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie zur Veröffentlichung übersenden.
Williams College, U. S. A.

261. Oscar Emmerling: Ueber einige Verbindungen der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIX; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Von den drei isomeren Monochlorbenzoësäuren ist die Chlordracylsäure in ihren Verbindungen am wenigsten studirt; es war daher nicht uninteressant, die letztere nach dieser Richtung hin einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Die bei den angestellten Versuchen benutzte Parachlorbenzoësäure ist durch Oxydation aus dem käuflichen Monochlortoluol, welches zwischen 150—160° siedet, dargestellt worden. Als Oxydationmittel hat der Verfasser nicht, wie bisher, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder Salpetersäure, sondern Kaliumpermanganat angewendet. Die Einwirkung der beiden ersten Agentien geht nur sehr langsam und unvollständig von Statten, geringe Mengen Chlortoluol brauchen in diesem Falle Tage, um oxydirt zu werden, während selbst grössere Quantitäten dieser Verbindung sich durch Kaliumpermanganat rasch und vollständig in Monochlorbenzoësäuren umwandeln lassen. Bei der Oxydation des Chlortoluols verfährt man am besten in folgender Weise: Ein Theil Chlortoluol und 3 Theile Permanganat in sehr verdünnter Lösung werden in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler gekocht, in 4—5 Stunden ist die anfangs tiefrothe Flüssigkeit entfärbt. Zweckmässig kehrt man jetzt den Kühler um und destillirt etwa unangegriffenes Chlortoluol ab. Die Flüssigkeit wird sodann heiss von dem niedergefallenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die gebildeten Säuren scheiden sich in weissen Flocken aus. Ich habe bei dieser Operation immer nur zwei Monochlorbenzoësäuren erhalten, die Ortho- und Parasäure, und zwar erstere in weit grösserer Menge als letztere; das angewandte Chlortoluol war daher ein Gemisch aus vorwiegend Ortho- und Parachlortoluol, enthielt dagegen keine wahrnehmbare Mengen von Metachlortoluol. Durch einfaches Kochen mit Wasser, in dem die Orthosäure sehr leicht, die Parasäure sehr schwer löslich ist, lassen sich beide Säuren gut von einander trennen. Die Chlordracylsäure stellt, mehrfach in Ammoniak gelöst, und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, eine weisse, erdige Masse dar, die in schönen Nadeln sublimirt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 234°. (235—236° Beilstein & Geitner¹⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 336.

Durch die Elementaranalyse wurde die Reinheit der erhaltenen Säure constatirt:

	Theorie.	Versuch.
C	53.67	53.45
H	3.19	3.20.

Die Chlordracylsäure liefert ein schön krystallisirtes, in heissem Wasser lösliches Silbersalz; dieses sowohl, wie das sehr leicht lösliche Natriumsalz sind wasserfrei. Das Bleisalz bildet einen weissen, unkrystallinischen Niederschlag, das Eisensalz hat ein dem Eisenbenzoat sehr ähnliches Aussehen. Bei der Analyse des Natrium- und Silbersalzes habe ich folgende Zahlen erhalten:

I. Natriumsalz, $C_6H_4Cl, COONa$		
	Gefunden.	Berechnet.
Natrium	13.08	12.88.
II. Silbersalz, $C_6H_4Cl, COO Ag$		
	Gefunden.	Berechnet.
Silber	40.71	40.98.

Chlorid der Chlordracylsäure.

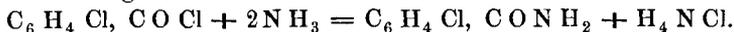
Phosphortrichlorid wirkt beim Erwärmen auf Chlordracylsäure sichtbar ein, die Masse verkohlt jedoch bei stärkerem Erhitzen sehr leicht und die Ausbeute an Säurechlorid ist stets sehr gering. Bessere Resultate liefert Phosphorpentachlorid. In einer Retorte mit Kühler bringt man die berechneten Mengen der beiden Substanzen zusammen, mischt sorgfältig mit einem Glasstabe und erwärmt vorsichtig, bis das eintauchende Thermometer auf 140° gestiegen ist. Alsdann giesst man die flüssige Masse in einen kleinen Kolben und destillirt ab. Beim Erkalten des Destillats scheidet sich in der Regel noch etwas unangegriffenes Phosphorsuperechlorid aus. Aus der, von letzterem abgegossenen Flüssigkeit gelingt es leicht, einen bei $220-222^{\circ}$ siedenden Antheil zu gewinnen. Wie aus den damit angestellten Elementaranalysen hervorgeht, besteht derselbe aus reinem Chlordracylsäurechlorid.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	48.00	47.84	48.09
H	2.28	2.52	2.30
Cl	40.06	40.23	—

Dieser Körper bildet eine schwere, an der Luft rauchende, dem Benzoylchlorid ähnlich riechende Flüssigkeit vom Vol. Gew. 1.377. Wie das Benzoylchlorid bricht auch die neue Verbindung das Licht sehr stark und zersetzt sich mit Wasser leicht in Chlordracylsäure und Salzsäure.

Amid der Chlordracylsäure.

Vom Chlordracylsäurechlorid ausgehend habe ich zunächst das Amid dargestellt. Das Chlorid wurde zu diesem Zwecke mit wässrigem Ammoniak vermischt, wobei sich, namentlich nach dem Umrühren, das Amid als weisse feste Masse ausschied. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:



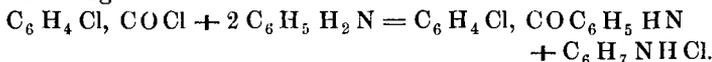
Um auch die in Wasser gelösten Antheile des Chlordracylsäureamids zu gewinnen und das gleichzeitig gebildete Ammoniumchlorid zu entfernen, wurde das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether digerirt. Aus der vom Ammoniumchlorid abfiltrirten ätherischen Lösung schied sich das Amid beim Verdunsten des Aethers in sehr schönen Nadeln aus, die, nochmals umkrystallisirt, ganz farblos waren und bei 170° (uncorr.) schmolzen. Das Amid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die damit angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
C	54.25	54.01
H	4.27	3.97
N	9.00	9.24 (volum. best.)

Anilid der Chlordracylsäure.

Das Anilid der Chlordracylsäure erhält man bei dem Zutropfen von Anilin zu dem Chlordracylsäurechlorid. Es bildet sich dabei nach der Gleichung:



Chlordracylsäureanilid und salzsaures Anilin. Letzteres entfernt man durch Waschen mit Wasser, in welchem das Anilid sehr schwer löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt das Anilid in prachtvollen, durchsichtigen Krystallnadeln mit seideartigem Schimmer; dieselben besitzen den Schmelzpunkt 194°. Bei der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

	Theorie.	Versuch.
C	81.04	81.26
H	5.22	5.55
N	7.30	7.23 (als H ₃ N best.)

Aether der Chlordracylsäure.

Den Aethyläther der Chlordracylsäure habe ich weder durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, noch durch Digeriren von Chlordracylsäurechlorid mit absolu-

tem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 100° rein erhalten können. Im letzteren Falle wird das Chlorid allerdings zersetzt, aber die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Masse enthielt stets grössere Mengen zurückgebildeter Chlordracylsäure. Diese konnte durch Waschen mit verdünnten Alkalien nicht entfernt werden, da der, wie es scheint, sehr unbeständige Aethyläther unter diesen Umständen bereits verseift wird. Da die Methyläther sich nach den vorliegenden Erfahrungen im Allgemeinen leichter bilden und beständiger erweisen, als die Aethyläther, so habe ich versucht, zunächst den Methyläther der Chlordracylsäure darzustellen und dabei mit Erfolg den nachstehenden Weg eingeschlagen. Das vollständig getrocknete Silber-salz der Chlordracylsäure wurde mit überschüssigem, reinem Methyljodid in einem zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden auf 100° erhitzt. Es hatte sich nach dieser Zeit reichlich Silberjodid abgeschieden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten unter der Luftpumpe blendend weisse, grosse Nadeln. Dieselben lösen sich ausserordentlich leicht in Alkohol, schmelzen bereits unter Wasser und werden, einmal flüssig, nur sehr schwierig wieder fest. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 42° C. gefunden. Die bei der Verbrennung der neuen Verbindung erhaltenen Zahlen machen es unzweifelhaft, dass dieselbe der Methyläther der Chlordracylsäure, $C_6H_4Cl, COCH_3$, ist. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
C	56.30	56.25
H	4.10	4.14.

Chlorid und Aethyläther der Chlorsalylsäure.

Auch die als Nebenprodukt gewonnene Orthochlorbenzoësäure habe ich in ähnlicher Weise wie die Chlordracylsäure mit Phosphor-pentachlorid behandelt und dabei ein Chlorid erhalten, welches bei 235—238° siedet. Mit absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 100° erhitzt, lieferte dieses einen Aether, der bei 237—241° siedet und einen angenehmen, obstartigen Geruch besitzt. Kekulé¹⁾ giebt an, dass er durch Behandeln von Salicylsäure mit Phosphor-pentachlorid ein hochsiedendes Reactionsprodukt (Chlorsalylsäurechlorid) erhalten habe, welches mit Alkohol einen Aether lieferte vom Siedepunkt 238—242°. Offenbar hatte er dieselben Körper in der Hand wie ich.

¹⁾ Neues chem. Handwörterbuch der Chemie, Artikel: Chlorbenzoësäure.