

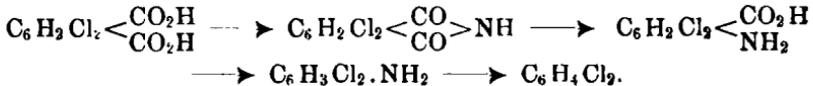
Einige Salze dieses sauren Esters sowie die neutralen Ester der Dichlorphtalsäure sind in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Der Dichlorphtalsäuremonoäthylester geht durch Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht in den neutralen Ester über. Erwärmt man ihn mit Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas zum Sieden, so wird ein geringer Theil desselben in den neutralen Ester verwandelt. Bei Anwendung der 15-fachen Menge Alkohol und bei 7-stündigem Erwärmen waren 16 pCt. Diäthylester entstanden.

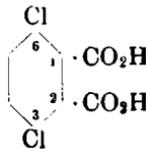
320. C. Graebe und S. Gourevitz:
Ueber die 3.6-Dichlorphtalsäure.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Unsere gemeinschaftliche Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Constitution des Hauptbestandtheils der technischen Dichlorphtalsäure endgültig festzustellen. Zu diesem Zweck haben wir ein Verfahren eingeschlagen, welches schon früher im hiesigen Laboratorium zu demselben Zweck benutzt wurde, aber zu keinem entscheidenden Resultat führte, da es damals noch nicht gelungen war, von einem einheitlichen Product auszugehen. Gestützt auf die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Reinigungsmethode, ist es uns nun gelungen, nachzuweisen, dass die Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid bei 191° schmilzt, die beiden Chloratome in Parastellung enthält. Entsprechend folgenden Formeln haben wir sie in Dichloranthranilsäure, Dichloranilin und schliesslich in *p*-Dichlorbenzol verwandelt.



Hieraus ergibt sich nun als einzig zulässige Formel für die Dichlorphtalsäure die folgende:



Nicht nur die Entstehung des bei 53° schmelzenden Dichlorbenzols, sondern auch die Eigenschaften des Dichloranilins, welches zweifellos als 2.5-Dichloranilin anzusehen ist, und diejenigen der aus

der Dichloranthranilsäure durch Elimination der Amidogruppe gebildeten 2.5-Dichlorbenzoësäure stehen hiermit in vollkommenem Einklang.

Ausser diesen Derivaten der 3.6-Dichlorphtalsäure beschreiben wir noch Salze des sauren Aethylesters und zwei neutrale Ester.

Ester der Dichlorphtalsäure.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl_2 < \begin{smallmatrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2NH_4 \end{smallmatrix} >$, erhält man krystallisirt durch Zufügen von Ammoniak und dann von Aether zu der alkoholischen Lösung des sauren Esters. Es ist in Wasser leicht, weniger in Alkohol und kaum in Aether löslich.

$C_{10}H_{11}O_4NCl_2$. Ber. Cl 5.00. Gef. Cl 5.19.

Silbernitrat fällt die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes und man erhält das entsprechende Silbersalz.

$C_{10}H_7O_4Cl_2Ag$. Ber. Ag 29.20. Gef. Ag 29.06.

Der neutrale Ester, $C_6H_2Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$, wird sowohl aus dem Silbersalz der Dichlorphtalsäure als aus dem Silbersalz des sauren Esters durch Erwärmen mit Jodäthyl erhalten. Er lässt sich am besten aus 50-procentigem Alkohol krystallisiren und schmilzt bei 60°.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$. Ber. C 49.48, H 4.12, Cl 24.39.
Gef. » 49.35, » 4.32, » 24.17.

Das Dichlorphtalanilid wurde durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose, bei 191° schmelzende Nadeln.

$C_{14}H_4O_2Cl_2N$. Ber. N 4.79. Gef. N 5.00.

3.6-Dichlorphtalimid, $C_6H_2Cl_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$,

kann durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Dichlorphtalsäureanhydrid dargestellt werden; bequemer benutzt man aber direct den sauren Aethylester, den man in Ammoniak löst. Man dampft zur Trockne und erhitzt im Oelbad auf 240–250°, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Hat man den Ester in vollkommen reinem Zustand angewandt, so erhält man ein vollkommen farbloses Product. Ist der Ester etwas stickstoffhaltig, so nimmt das Imid eine intensiv gelbe Farbe an, welche auch durch Krystallisation nicht zu entfernen ist. Das Dichlorphtalimid schmilzt bei 242°. Aus Alkohol, in welchem es heiss reichlich und kalt weniger löslich ist, lässt es sich gut krystallisiren und wird in Nadeln erhalten.

$C_8H_3O_2NCl_2$. Ber. Cl 32.87, N 6.50.
Gef. » 32.66, » 6.80.



1 Theil Dichlorphtalimid, 2 Theile Aetznatron und 7—8 Theile Wasser werden auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich das Imid gelöst hat. Nach dem Erkalten fügt man die berechnete Menge unterbromigsaures Natrium hinzu und erwärmt dann während 15—20 Minuten auf 75—85°, wobei sich die Lösung braun färbt. Man filtrirt und fällt mittels Salzsäure. Die Dichloranthranilsäure scheidet sich aus; geringe Mengen können noch durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden.

Die Dichloranthranilsäure schmilzt bei 142°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Nadeln, ist in heissem Wasser und den organischen Lösungsmitteln reichlich und wenig in kaltem Wasser löslich. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und es entsteht Dichloranilin.

$C_7H_5O_2NCl_2$. Ber. C 40.77, H 2.42, N 6.79, Cl 34.47.
Gef. » 40.66, » 2.66, » 7.03, » 34.58.

Man erhält ein Chlorhydrat durch Fällen der in Benzol gelösten Dichloranthranilsäure mit Chlorwasserstoff, doch verliert es schon im Exsiccator Salzsäure und wird durch Wasser zersetzt.

Ester der Dichloranthranilsäure. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen wurde die Dichloranthranilsäure durch Aethylalkohol oder Methylalkohol unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff esterificirt. Es entspricht dies der V. Meyer'schen Regel. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl sowie Jodmethyl entstanden flüssige Ester.

2.5-Dichloranilin.

Beim Erwärmen auf 230—240° zerfällt die Dichloranthranilsäure unter Kohlensäureentwicklung. Es wurde ungefähr während zwei Stunden auf diese Temperatur erhitzt, das dunkelgefärbte Product zum Entfernen von etwas unveränderter Säure mit Natriumcarbonat erwärmt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Man erhält eine farblose Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 50° liegt. Nach dem Krystallisiren hatte sich der Schmelzpunkt nicht geändert. Bei dieser Temperatur schmilzt sowohl das 2.5- wie das 3.5-Dichloranilin. Da es aber ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat liefert, so entspricht es dem 2.5-Dichloranilin; 3.5-Dichloracetanilin schmilzt bei 186°.

Das Acetylderivat wurde durch Auflösen des Dichloranilins in Eisessig und tropfenweises Zufügen von Chloracetyl dargestellt. Nachdem die heftige Reaction vorbei war, wurde auf 100° erhitzt, dann das Product mit Wasser gefällt und aus 50-procentigem Alkohol

krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 132° , in vollkommener Uebereinstimmung mit der Angabe von Beilstein und Kurbatow für 2.5-Dichloracetanilid.

$C_6H_7ONCl_2$. Ber. Cl 34.80. Gef. Cl 34.66.

Zur Ueberführung in Dichlorbenzol wurde das Dichloranilin in 4 Theilen Alkohol gelöst, 2 Theile concentrirte Salzsäure zugegeben und dann die berechnete Menge Natriumnitrit, welches mit etwas Alkohol fein zerrieben war, eingetragen. Nach 4–5-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Wasserdampf destillirt und ein Product erhalten, welches bei $53-54^{\circ}$ schmolz und in allen Eigenschaften mit dem *p*-Dichlorbenzol übereinstimmte.

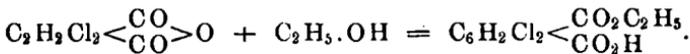
$C_6H_4Cl_2$. Ber. Cl 48.30. Gef. Cl 48.10.

Dichlorbenzoësäure aus Dichloranthranilsäure. Gleiche Moleküle Dichloranthranilsäure und gut gepulvertes Natriumnitrit wurden mit absolutem Alkohol während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Stickstoff entwich. Der grösste Theil des Alkohols wurde verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schied sich eine braungefärbte, harzige Substanz aus. Mit Wasser ausgekocht, krystallisirten beim Erkalten Nadeln aus, welche bei $151-153^{\circ}$ schmolzen. Nach Lellmann und Klotz schmilzt die 2.5-Dichlorbenzoësäure bei 153.5° .

321. C. Graebe: Ueber Esterbildung in der Phtalsäuregruppe.

(Eingegangen am 5. Juli).

Als Ausnahme der V. Meyer'schen Regel über Esterbildung aromatischer Säuren sind bisher nur die Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-Phtalsäuren anzuführen. Wie oben gezeigt, verhält sich die 3.6-Dichlorphtalsäure genau wie die vierfach gechlorte Säure und liefert schon leicht in der Kälte einen sauren Ester. Wie zuerst V. Meyer und dann auch Wegscheider hervorhob, sind diese Ausnahmen wohl darauf zurückzuführen, dass unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff diese Säuren intermediär Anhydride bilden, welche dann durch Alkohol aufgespalten werden:



Diese sauren Ester lassen sich dann, wie oben gezeigt wurde, entsprechend der V. Meyer'schen Regel nur schwierig und nur theilweise durch directes Esterificiren in die neutralen Ester überführen.

Das Studium der gechlorten Benzoylbenzoësäuren, welches ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Thévenaz unternommen habe, hat neue