

Äthyl-diphenyl-thiosemicarbazid.

Glänzende Nadeln aus heißem Alkohol. Unlöslich in Wasser.
Schmp. 163—164°.

0.1828 g Sbst.: 0.1583 g BaSO₄.

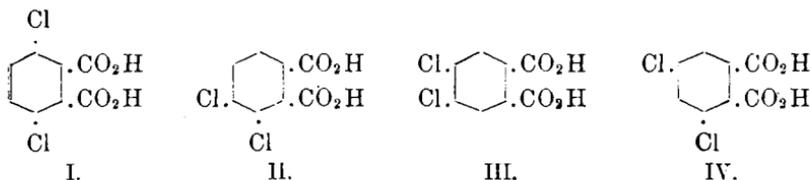
C₁₅H₁₇N₃S. Ber. S 11.83. Gef. S 11.93.

518. Victor Villiger: Über Dichlor-phthalsäuren und Dichlor-anthranilsäuren.

[Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Von den vier theoretisch möglichen Dichlorphthalsäuren ist bisher nur die 3,6-Säure (I) eingehender untersucht worden. Graebe¹⁾ isolierte diese Säure aus technischer Dichlorphthalsäure und stellte gemeinsam mit Gourevitz¹⁾ ihre Konstitution durch den Abbau bis zum *p*-Dichlorbenzol fest.



Da das von Graebe benutzte Ausgangsmaterial nach gütiger Privatmitteilung nicht durch Chlorierung der Phthalsäure, sondern durch Oxydation chlorierten Naphthalins gewonnen worden war, fehlte bisher in der Literatur über die bei Anwendung der zuerst genannten Methode entstehenden Säuren jegliche Angabe. Diese Lücke soll durch die vorliegende Mitteilung ausgefüllt werden.

Zur Chlorierung der Phthalsäure diene die Arbeitsweise von Juvalta²⁾, welche darin besteht, daß Phthalsäureanhydrid, in rauchender Schwefelsäure gelöst, bei Gegenwart von etwas Jod mit Chlor behandelt wird. Da bei diesem Verfahren, das auf der Gleichung:



beruht, keine gasförmigen Produkte entweichen, so erlaubt es eine genaue Verfolgung des Chlorierungsprozesses mit Hilfe der Wage, und es ist daher möglich, jede Überchlorierung zu vermeiden.

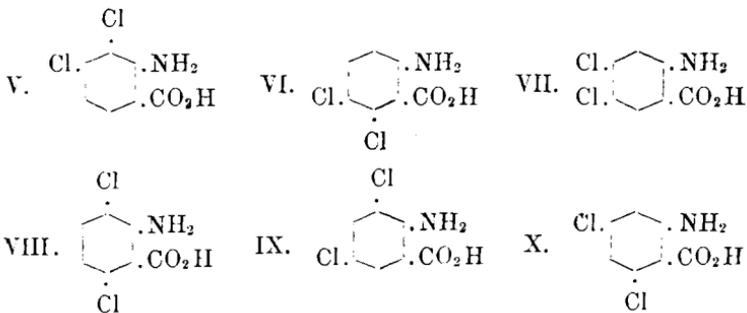
¹⁾ Diese Berichte **33**, 2019, 2023 [1900].

²⁾ D. R. P. 50177.

Aus dem so gewonnenen Gemisch von Dichlor-phthalsäuren konnten nun unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze verhältnismäßig leicht drei isomere Dichlorphthalsäuren in reinem Zustand abgeschieden werden.

Das Hauptprodukt — etwa die Hälfte des Ganzen — erwies sich als die bekannte 3,6-Dichlor-phthalsäure (I). Zu ihrer Isolierung aus dem Säuregemisch ist die von Graebe angegebene Methode — Darstellung des sauren Äthylesters und Reinigung desselben durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff — nicht anwendbar, was auf die verschiedene Zusammensetzung der Begleitstoffe in den beiden Rohprodukten zurückzuführen ist.

Neben der 3,6-Säure findet sich in dem Gemisch in etwas geringerer Menge, nämlich ca. 30—35%, eine neue Säure, deren Hydroxylaminverbindung beim Kochen mit Sodalösung¹⁾ zwei Dichloranthranilsäuren lieferte, von denen die eine bei der Abspaltung der Carboxylgruppe in reines 2,3-Dichloranilin, die andere in 3,4-Dichloranilin überging. Den beiden Dichloranthranilsäuren müssen demnach die Formeln V und VI zukommen, woraus folgt, daß das Ausgangsmaterial als 3,4-Dichlor-phthalsäure (II) anzusprechen ist. Eine Säure dieser Konstitution muß nämlich, wie ein Blick auf die Formel



lehrt, zu zwei Dichloranthranilsäuren der angegebenen Konstitution führen, je nachdem die eine oder die andere Carboxylgruppe durch den Aminorest ersetzt wird.

Die dritte, aus dem Chlorierungsprodukt der Phthalsäure isolierte Dichlorphthalsäure endlich — ihre Menge betrug etwa 15—20% des Ganzen — gab beim Abbau eine einheitliche Dichloranthranilsäure, welche, obwohl verschieden von der schon behandelten 5,6-Dichloranthranilsäure (VI), wie diese in 3,4-Dichloranilin überführbar war. Dieses Verhalten läßt sich nur mit der Formel VII für die Dichlor-

¹⁾ Vergl. die Umwandlung von Phthalylhydroxylamin in Anthranilsäure, D. R. P. 130301.

anthranilsäure bezw. III für die Dichlorphthalsäure vereinbaren, d. h. diese Substanzen sind 4.5-Dichlorverbindungen.

Zur ferneren Bestätigung dieses durch den Abbau gewonnenen Resultats wurden noch die beiden Monochlor-phthalsäuren durch Chlorierung in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure in Dichlorphthalsäuren übergeführt. Es durften dabei — waren obige Ausführungen richtig — aus jeder der beiden Monochlorsäuren nur je 2 isomere Dichlorsäuren, nicht aber die dritte entstehen, nämlich aus 3-Chlorphthalsäure nur 3.6- und 3.4-Dichlorphthalsäure und aus 4-Chlorphthalsäure nur 3.4- und 4.5-Dichlorphthalsäure. Der Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen, und zwar gab 3-Chlorphthalsäure vorwiegend 3.6-, 4-Chlorphthalsäure in der Hauptmenge 3.4-Dichlorsäure.

Mit Bezug auf den Verlauf der Chlorierung des Phthalsäureanhydrids ist zu bemerken, daß nach der Methode von Juvalta Monochlorphthalsäuren nicht darstellbar sind. Unterbricht man den Prozeß nach dem Einleiten von nur 1 Mol. Chlor, so findet man in dem Reaktionsprodukt die Hälfte der Phthalsäure unverändert vor und den Rest in Dichlorphthalsäure umgewandelt. Die zuerst entstehende Monochlorphthalsäure wird offenbar weit leichter von Chlor angegriffen als die Phthalsäure selber. Aus dem Mengenverhältnis der aus Phthalsäure und den Monochlorphthalsäuren entstehenden isomeren Dichlorphthalsäuren ersieht man, daß das Chloratom vorzugsweise an der zur Carboxylgruppe benachbarten Stelle in das Molekül eintritt.

Eigenschaften der Dichlor-phthalsäuren.

Die Dichlorphthalsäuren unterscheiden sich — ebenso wie die beiden Monochlorphthalsäuren — von der Phthalsäure durch ihre viel größere Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Äther und ähnlichen Lösungsmitteln. Wie die Phthalsäure selbst besitzen sie infolge leichter Anhydrisierung keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Am leichtesten erfolgt die Anhydrisierung bei der 3.6-Säure; bei dem Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, findet man, was auch Graebe hervorhebt, stets den Schmelzpunkt des Anhydrids (191°), da die Säure schon in festem Zustand bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in dieses übergeht. 3.4- und 4.5-Dichlorphthalsäure dagegen schmelzen bei raschem Erhitzen unter Entwicklung von Wasserdämpfen gegen 200°. Die Anhydride der Dichlorphthalsäuren sind unzersetzt destillierbar. Hinsichtlich ihrer Siedetemperaturen ergibt sich eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit, die sich auch auf die Monochlorphthalsäureanhydride erstreckt.

Es zeigte sich nämlich, daß die Substitution des der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoffatoms durch Chlor durchwegs eine annähernd doppelt so große Erhöhung des Siedepunkts (im Mittel 28°) bewirkt wie die Substitution des von der Carboxylgruppe entfernten Wasserstoffatoms. In letzterem Fall beträgt die Siedepunktserhöhung im Mittel nur 14°.

Die Schmelz- und Siedepunkte der Dichlorphthalsäureanhydride sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Bei der Bestimmung der letzteren wurde stets ein und dasselbe Thermometer benutzt, das den Siedepunkt des Phthalsäureanhydrids nahezu richtig (284° statt 284.5°) anzeigte; im übrigen sind die angegebenen Werte unkorrigiert. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Konstanten des Phthalsäureanhydrids und der beiden Monochlorphthalsäureanhydride in die Tabelle aufgenommen.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Phthalsäureanhydrid	128°	284°
4-Chlorphthalsäureanhydrid . .	98°	297°
3-Chlorphthalsäureanhydrid . .	122°	313°
4.5-Dichlorphthalsäureanhydrid .	185—187°	313°
3.4-Dichlorphthalsäureanhydrid .	120—121°	329°
3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid .	190—191°	339°

Vor einigen Jahren ist nun auch die vierte theoretisch mögliche Dichlorphthalsäure, die 3.5-Säure (IV) dargestellt worden. Crossley und Le Sueur¹⁾ erhielten sie bei der Oxydation des aus Di-

methyl-hydroresorcin, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{CH} = \text{C} \cdot \text{OH} \end{array} > \text{CH}$, mit Phosphorpentachlor-

rid entstehenden Dichlor-*o*-xylols. Die Konstitution dieser Säure, deren Anhydrid bei 89° schmilzt, ist zwar noch nicht durch den Abbau kontrolliert worden; da sie aber unzweifelhaft eine Dichlorphthalsäure ist und ihre Eigenschaften von denjenigen der drei Isomeren erheblich abweichen, wird man ihr gleichwohl die von den Entdeckern angegebene Formel zuerkennen dürfen.

Da somit nunmehr sämtliche Dichlorphthalsäuren bekannt sind, ist es notwendig, die älteren Literaturangaben über diese Säuren einer Revision zu unterziehen.

Claus und seine Schüler²⁾ haben unter dem Namen 4.5-Dichlorphthalsäure eine Verbindung beschrieben, die sie durch Oxydation

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 1533 [1902]. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Säure sich auch bei der Phthalsäure-Chlorierung in geringer Menge bildet, doch ist mir ihr Nachweis in dem Chlorierungsprodukt bisher nicht gelungen.

²⁾ Diese Berichte **18**, 1370 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **43**, 253 [1891].

dichlorierten *o*-Xylols erhalten hatten. Den Beweis für die angegebene Konstitution haben sie dadurch erbracht, daß es ihnen gelang, einerseits das als Ausgangsmaterial benutzte Dichlor-*o*-xylol in Dichlorxylochinon überzuführen¹⁾, und andererseits aus der Säure selbst durch Destillation mit Natronkalk *o*-Dichlorbenzol darzustellen. Gleichwohl kann es sich hier nicht um reine 4.5-Dichlorphthalsäure gehandelt haben, wie schon aus dem niedrigen Schmelzpunkt des Anhydrids (143° statt 185—187°) ersichtlich ist. Offenbar haben Claus und seine Schüler eine mit einem Isomeren verunreinigte 4.5-Dichlorphthalsäure in Händen gehabt.

Ebenso kann die von Claus und Schmidt²⁾ durch Oxydation von Trichlornaphthalin gewonnene und als honigartiger Sirup beschriebene Dichlorphthalsäure nur aus einem Gemisch isomerer Säuren bestanden haben und ist demgemäß als Individuum aus der Literatur zu streichen.

Dasselbe ist der Fall bei der von Le Royer³⁾ aus technischer Dichlorphthalsäure dargestellten Säure (Schmelzpunkt der Säure 118°, des Anhydrids 149—151°). Da Le Royers Rohmaterial aus gechlortem Naphthalin gewonnen war, also denselben Ursprung hatte wie das Material, woraus Graebe später die 3.6-Dichlorphthalsäure isolierte, so darf man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß auch Le Royer 3.6-Dichlorsäure, wenn auch in stark verunreinigtem Zustande in Händen hatte. Für diese Vermutung sprechen außer dem hohen Siedepunkt des Anhydrids (339—340°) die Schmelzpunkte des neutralen Äthylesters und des Imids der Säure Le Royers, die mit den Angaben von Graebe und Gourevitz über die entsprechenden Abkömmlinge der 3.6-Dichlorphthalsäure vollständig übereinstimmen.

Über die Konstitution der von Auerbach⁴⁾ durch Behandlung einer alkalischen Lösung von Phthalsäure mit Chlor erhaltenen Dichlorphthalsäure konnte ich mir bei der Dürftigkeit der Angaben dieses Autors kein Urteil bilden.

Über Dichlor-anthranilsäuren.

Die Theorie läßt die Existenz von sechs Dichloranthranilsäuren voraussehen. Hiervon ist bisher nur die 3.6-Säure (VIII) genauer untersucht und in ihrer Konstitution sichergestellt worden⁵⁾.

¹⁾ Claus und Berkefeld, Journ. f. prakt. Chem. [2] **43**, 582 [1891].

²⁾ Diese Berichte **19**, 3175 [1885]. ³⁾ Ann. d. Chem. **238**, 350 [1887].

⁴⁾ Chem.-Ztg. **1880**, 407 f.

⁵⁾ Graebe und Gourevitz l. c.; Friedlaender und Schreiber, diese Berichte **28**, 1385 [1895]; Bamberger und Demuth, diese Berichte **34**, 1326 [1901].

Eine zweite Dichloranthranilsäure hat Dorsch¹⁾ aus dichloriertem Isatin dargestellt. Da diese Säure, deren Schmelzpunkt ich nach öfterem Umkrystallisieren bei 231—232° fand (Dorsch gibt 222—224° an) nach meinen Versuchen beim anhaltenden Erhitzen über freier Flamme glatt in 2.4-Dichloranilin (Schmp. 63°; Acetylverbindung 147.5°) übergeht, muß man ihr die Konstitution einer 3.5-Dichlor-anthranilsäure (IX) zuschreiben.

In der vorliegenden Mitteilung sind drei weitere Isomere, nämlich die 3.4-, 5.6- und 4.5-Dichlor-anthranilsäure (V, VI, VII) beschrieben, und es bleibt nunmehr einzig die 4.6-Säure (X) unbekannt.

Die Dichloranthranilsäuren schließen sich in ihrem Verhalten ganz der Anthranilsäure an, doch tritt infolge der Anwesenheit der Chloratome im Molekül, wie zu erwarten, der basische Charakter mehr zurück. Wie die Anthranilsäure spalten sie beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und gehen dabei in die entsprechenden Dichloraniline über. Die Leichtigkeit, womit diese Zersetzung erfolgt, steht in enger Beziehung zur Konstitution, so zwar, daß die Substitution in der *o*-Stellung zur Carboxylgruppe eine erhebliche Lockerung der letzteren bewirkt, während umgekehrt Chlor in der Nachbarschaft der Aminogruppe den entgegengesetzten Einfluß hat. Dementsprechend ist von den Isomeren die 5.6-Dichloranthranilsäure die weitaus unbeständigste: sie zersetzt sich schon bei kurzem Erhitzen auf ungefähr 180° vollständig; das 3.4-Isomere dagegen ist in kleinen Quantitäten im Reagensrohr unverändert destillierbar und bedarf zur Umwandlung in Dichloranilin vielständigen Erhitzens auf 240°. Zwischen den beiden steht hinsichtlich Beständigkeit die 3.6-Säure, in welcher der Einfluß des einen Chloratoms durch denjenigen des anderen annähernd aufgehoben wird.

Verbindungen der Anthranilsäuren mit Formaldehyd.

In den Patentschriften 155628, 158090 und 158346 ist ein Kondensationsprodukt von Anthranilsäure mit Formaldehyd beschrieben, welches sich zwar in seinem chemischen Verhalten, speziell gegenüber Blausäure oder den Salzen derselben und gegen Alkalisulfite, einer Schiffschen Base analog verhält, trotzdem aber nicht die Konstitution einer solchen, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}=\text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, besitzen kann, da es in Alkalien in der Kälte unlöslich ist. Diese Verbindung ist der erste Repräsentant einer meines Wissens bisher unbekanntem Gruppe neutraler, monomolekularer Kondensationsprodukte zwischen *o*-Aminosäuren und Aldehyden, die man als lactonartige Anhydride von *N*-Alkylol-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 52 [1886].

verbindungen aufzufassen und denen man demnach die allgemeine

Konstitutionsformel $R \begin{array}{l} \text{NH-CH-R}_1 \\ \diagdown \quad | \\ \text{CO-O} \end{array}$ zuzuteilen hat¹⁾.

Ich schlage für diese Verbindungen die Bezeichnung »...alide« vor, wonach z. B. die Substanz der Konstitution $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH-CH}_2 \\ \diagdown \quad | \\ \text{CO-O} \end{array}$

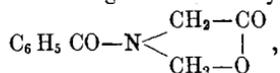
»Anthranilsäureformalid« zu benennen wäre. Diese Nomenklatur läßt sich ohne weiteres auf die Verbindungen beliebiger Aldehyde anwenden; sie hat ferner, worauf Hr. Prof. Jacobson mich freundlichst aufmerksam machte, den Vorzug, schon vor langer Zeit in einem analogen Falle angewandt worden zu sein, nämlich für die aus Oxy-carbonsäuren mit Chloral entstehenden Kondensationsprodukte der

Konstitution $R \begin{array}{l} \text{O-CH-CCl}_3 \\ \diagdown \quad | \\ \text{CO-O} \end{array}$, welche ihr Entdecker²⁾ »Chloralide« nannte.

Diese Aldehydverbindungen — vornehmlich diejenigen des Formaldehyds, welche bisher allein eingehender studiert worden sind — haben sich nun zur Charakterisierung der gechlorten Anthranilsäuren vorzüglich bewährt. Sie besitzen scharfe Schmelzpunkte und großenteils eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit. Dies ist besonders bei den Formaliden der in 6-Stellung chlorierten Anthranilsäuren der Fall. Sie werden, wie schon angedeutet, von Alkalien oder besser von Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten bei kurzem Digerieren in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme aber mit großer Leichtigkeit wieder in ihre Komponenten zerlegt. Sie bieten deshalb in manchen Fällen ein gutes Mittel zur Reinigung chlorierter Anthranilsäuren dar.

Beim Digerieren mit einer wäßrigen Lösung von Cyankalium lösen sich die Formalide allmählich auf unter Bildung der Kaliumsalze von ω -Cyanmethyl-Verbindungen, $R \begin{array}{l} \text{NH-CH}_2\text{-CN} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$; in analoger Weise führt die Behandlung mit Alkalisulfit zu sog. ω -Sulfo-säuren der Konstitution $R \begin{array}{l} \text{NH-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ (vergl. hierüber D. R. P. 155628, 158346 und die Patentanmeldung B. 52378).

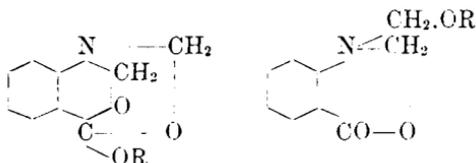
¹⁾ Ein analog konstituiertes Formaldehyd-Kondensationsprodukt einer acylierten Aminosäure ist die sogenannte Methylene-hippursäure,



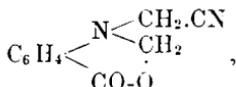
sowie ihr Nitroderivat (D. R. P. 148669, 153860).

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **193**, 35 [1878].

Mit der Bildung des einfachen Formalids ist die Aufnahmefähigkeit der Anthranilsäure und ihrer Substitutionsprodukte für Formaldehyd noch nicht erschöpft. Mit der gleichen Leichtigkeit gewinnt man unter geeigneten Bedingungen Produkte, welche auf 1 Mol. Anthranilsäure 2 Mol. Formaldehyd enthalten, sich aber im übrigen wie die Monoformalide verhalten und also eine entsprechende Konstitution besitzen müssen. Diese »Diformalide« sind vorerst nur in der Form von Alkyläthern isoliert worden, denen man eine der folgenden Formeln zuschreiben muß:



Der ersteren Formel, die sich von einer Orthocarbonsäure ableitet, dürfte einstweilen der Vorzug zu geben sein, ohne daß ein bündiger Beweis für die Unrichtigkeit der zweiten beigebracht wäre. Die Diformalide sind, ihrer Konstitution entsprechend, befähigt, zweimal in der für die Schiffschen Basen typischen Weise zu reagieren. Das Diformalid der Anthranilsäure beispielsweise liefert mit 1 Mol. Cyankalium das Nitril



das mit einem zweiten Mol. in das Dinitril $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_2.\text{CN})_2 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ übergeht. Näheres hierüber findet sich in der Patentanmeldung B. 52379.

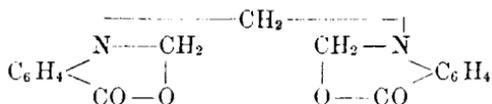
Die Äther der Diformalide zeichnen sich durch die Beweglichkeit der in ihnen enthaltenen Alkylgruppen aus. Es genügt z. B. den Methyläther einer solchen Verbindung kurze Zeit mit Äthylalkohol aufzukochen, um darin den Methylrest quantitativ durch den Äthylrest zu verdrängen.

Monoformalide wurden bisher aus 3.6-Dichloranthranilsäure und aus der in der nachfolgenden Mitteilung beschriebenen Tetrachloranthranilsäure erhalten. Ferner sind die in der Patentanmeldung B. 52378 beschriebenen Formaldehyd-Verbindungen der 3.5-Dichloranthranilsäure und der Dibromanthranilsäure von Greiff¹⁾ wahrscheinlich als Monoformalide aufzufassen. Diformalide sind aus 5.6- und 4.5-Dichloranthranilsäure, sowie aus der Anthranilsäure selber

¹⁾ Diese Berichte **13**, 288 [1880].

dargestellt worden, aus letzterer Säure allerdings vorerst nur in öligem Zustande. Auch die 6-Chlorantranilsäure von Cohn¹⁾ gibt nach vorläufigen Versuchen ein Diformalid.

Außer dem Mono- und dem Diformalid läßt die Theorie noch die Existenz eines dritten in Alkali unlöslichen Kondensationsprodukts zwischen Anthranilsäure und Formaldehyd voraussehen, dem die Konstitution eines Methylen-bis-anthranilsäureformalids,



zukommen müßte.

Eine Verbindung dieser Zusammensetzung entsteht nach Untersuchungen von Hrn. Dr. E. Münch, wenn man Anthranilsäure und Formaldehyd unter gewissen Bedingungen aufeinander einwirken läßt. Die Substanz ist bisher nicht eingehender studiert worden.

Die Anthranilsäuren vermögen sich nach diesen Ausführungen unter Berücksichtigung der von Heller und Fiesselmann²⁾ entdeckten Methylendianthranilsäure in vier verschiedenen Molekularverhältnissen mit Formaldehyd zu kondensieren, nämlich in den Verhältnissen

- 2 : 1 zu Methylen-dianthranilsäure
- 1 : 1 » Anthranilsäure-formalid
- 2 : 3 » Methylen-bis-anthranilsäure-formalid
- 1 : 2 » Anthranilsäure-diformalid.

Wie Formaldehyd kondensieren sich mit Anthranilsäuren unter geeigneten Bedingungen auch die andern Aldehyde zu Produkten, die in Alkalicarbonat unlöslich sind; nach Vorversuchen entstehen solche Verbindungen beispielsweise aus Acetaldehyd mit 3.6- oder 5.6-Dichlorantranilsäure und aus letzterer Säure mit Benzaldehyd, andererseits sind auch die in der Aminogruppe monoalkylierten Anthranilsäuren zur Bildung analoger Kondensationsprodukte befähigt; einige Beispiele hierfür findet man in der Patentanmeldung B. 52377.

Niementowski und Orzechowski³⁾ haben eine Reihe von Verbindungen der Anthranilsäure mit Aldehyden beschrieben und als Schiffsche Basen angesprochen. Ich habe mich mit diesen Substanzen bisher nicht beschäftigt, halte es aber nicht für ausgeschlossen, daß einzelnen davon die lactonartige Konstitution zukommt. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln läßt sich natürlich an

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 487 [1902]. ²⁾ Ann. d. Chem. **324**, 118 [1902].

³⁾ Diese Berichte **28**, 2809 [1895].

Hand der Analysenresultate nicht treffen, da die Lactone mit den Schiffischen Basen isomer sind.

Experimenteller Teil.

Chlorierung des Phthalsäureanhydrids.

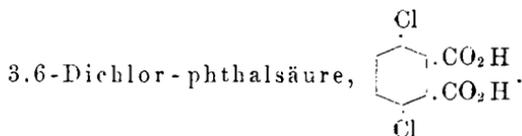
In einem geräumigen Rundkolben wird eine Lösung von 600 g Phthalsäureanhydrid in 3.24 kg rauchender Schwefelsäure von 23 % Anhydridgehalt mit 2 g Jod versetzt und unter sehr kräftigem Rühren (die Flüssigkeit soll zum Teil in dem Lufttraum des Kolbens zerstäubt werden) ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, wobei man die Temperatur der Mischung allmählich von 40 auf 60° steigert. Chlorstrom und Temperatur sind so zu regulieren, daß höchstens Spuren von freiem Chlor bzw. Schwefeltrioxyd entweichen. Je vollkommener die Bewegung der Flüssigkeit ist, um so rascher erfolgt die Absorption des Chlors. Die Operation ist beendet, wenn das Gewicht des Kolbens der Theorie entsprechend um 580 g zugenommen hat, wozu etwa 40-stündiges Chloreinleiten erforderlich ist. Man erwärmt jetzt noch so lange, bis das in der Flüssigkeit gelöste Chlor verschwunden ist, und entfernt den größten Teil der gebildeten Chlorsulfonsäure durch Abdestillieren aus einer tubulierten Retorte, bis die siedende Flüssigkeit die Temperatur ca. 250° zeigt. Der Destillationsrückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Man mischt ihn unter möglichster Vermeidung von Erwärmung mit etwa 4 kg Eis, wobei das Dichlorphthalsäure-Gemisch in Form von Anhydrid als weißes Krystallpulver erhalten wird, das man, um Verseifung zu vermeiden, alsbald durch Abnutschen von der sauren Flüssigkeit trennt. Sollte infolge der Erwärmung oder zu langem Stehen mit der wäßrigen Lösung ein Teil des Anhydrids sich gelöst haben, so kann dieser Teil der Substanz durch Ausäthern des Filtrates als freie Dichlorphthalsäure wiedergewonnen werden.

Das, wie oben beschrieben, gewonnene feuchte Anhydridgemisch versetzt man durch Behandlung mit ca. 4 l heißem Wasser, fällt aus der erhaltenen Lösung die darin noch vorhandene Schwefelsäure durch Zusatz der eben nötigen Menge Chlorbarium aus, neutralisiert nach dem Abfiltrieren vom Bariumsulfat genau mit Soda und versetzt bei Siedehitze mit einer konzentrierten Lösung von 300 g Chlorzink. Nach etwa 1-stündigem heißem Digerieren wird der gebildete Zinksalz-Niederschlag auf der Nutsche gesammelt. Das Filtrat versetzt man siedend heiß mit soviel Chlorcalciumlösung, daß eine abfiltrierte Probe, nach Zusatz von mehr Chlorcalcium aufgeköcht, keinen Niederschlag mehr gibt, und saugt den Calciumsalz-Niederschlag ebenfalls heiß ab.

Den Zinksalz-Niederschlag, der das Gemisch von 3.4- und 4.5-Dichlorphthalsäure enthält, löst man zur Isolierung und Trennung der freien Säuren in 1.2 l 25-prozentiger heißer Schwefelsäure auf. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert ein erheblicher Teil der Dichlorphthalsäure aus. Bisweilen besteht diese Krystallisation aus Tafeln von fast reiner 3.4-Dichlorsäure, in der Regel aber aus einem Gemisch beider Säuren. Man nimmt in letzterem Fall in Äther auf, erhitzt den Ätherextrakt zur Umwandlung in Anhydrid so lange auf ca. 220°, als noch Wasserdampf entweicht und destilliert das Anhydrid-

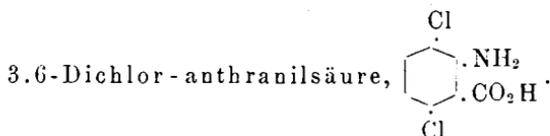
gemisch. Aus dem Destillat läßt sich das 4.5-Dichlorphthalsäureanhydrid leicht durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig siedendem Toluol im Zustande vollkommener Reinheit gewinnen. Man wiederholt das Umkrystallisieren so oft, bis der Schmelzpunkt 185—187° erreicht ist. Größere Schwierigkeiten bereitet die Reinigung der 3.4-Dichlorphthalsäure, deren Anhydrid, noch verunreinigt mit etwas 4.5-Anhydrid, in der Toluol-Mutterlauge gelöst bleibt. Zu ihrer Gewinnung entfernt man das Toluol durch Abdestillieren, verseift den Rückstand durch Behandeln mit heißem Wasser und krystallisiert die Säure mehrmals aus verdünnter Salzsäure um. Ganz rein gewinnt man die 3.4-Säure zweckmäßiger durch Verseifung ihres leicht in reinem Zustand erhaltlichen Hydroxylamin-Derivates.

Der Calciumsalz-Niederschlag besteht aus nahezu reinem 3.6-dichlorphthalsäurem Calcium. Man gewinnt daraus das 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid durch Zersetzen mit Salzsäure, Aufnehmen in Äther, Umwandlung des Ätherextraktes in Anhydrid, Destillation des letzteren und Umkrystallisieren des siedendem Xylol.



Die Eigenschaften der 3.6-Dichlorphthalsäure wurden übereinstimmend mit Graebes Angaben befunden. Die Säure geht beim Erhitzen, wie schon Graebe hervorhebt, vor dem Schmelzen in ihr Anhydrid über, den Schmelzpunkt des letzteren fand ich bei 190—191° (G.: 191°), denjenigen des sauren Äthylesters bei 130—131° (G.: 128—130°). Die Hydroxylaminverbindung — wie diejenige der 3.4-Dichlorphthalsäure (vergl. unten) dargestellt — krystallisiert aus Holzgeist in langen Nadeln vom Schmp. 255—258°. Das Anhydrid siedet bei 339° ohne Zersetzung.

Zur Ergänzung der Angaben Graebes wurden noch einige Salze der Säure untersucht: Die Salze mit Kalium, Natrium und Ammonium, und zwar sowohl die neutralen als die sauren sind in Wasser leicht löslich; das Calciumsalz bildet, aus der verdünnten heißen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium gefällt, schwerlösliche Blättchen, das Bariumsalz schwerlösliche quadratische Täfelchen, das Zinksalz leichtlösliche Nadeln (charakteristischer Unterschied von den beiden isomeren Säuren). Das Silbersalz ist ein fast unlösliches Krystallpulver.



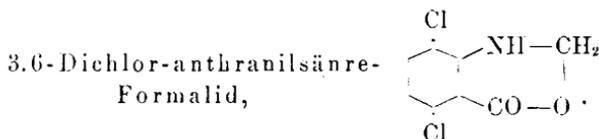
Bei der Darstellung der 3.6-Dichloranthranilsäure aus Dichlorphthalimid wurden Graebes Angaben befolgt, doch wurde anstelle

von Hypobromit die äquivalente Menge Natriumhypochlorit angewendet. Zur Reinigung der Säure eignet sich Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Eisessig mit wenig Wasser; man erhält sie aus diesem Lösungsmittel in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 151—153° (Graebe und Gourevitz fanden 142°, Friedländer und Schreiber 152°, Bamberger und Demuth 154.5—155° korr.).

Die Salze der Säure mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sind in Wasser leicht löslich; das Kupfersalz wird beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalses mit Kupfersulfat als grüne, kleisterige Fällung erhalten, die auch in der Wärme nicht krystallinisch wird (charakteristischer Unterschied von den Isomeren); das Silbersalz bildet schwerlösliche Nadeln.

Beim Erhitzen geht die Säure in 2.5-Dichloranilin über, welches seinerseits bei der Eliminierung der Aminogruppe reines *p*-Dichlorbenzol (Schmp. 53°) lieferte.

Charakteristisch für die 3.6-Dichloranthranilsäure ist ihre Verbindung mit Formaldehyd.



20.6 g 3.6-Dichloranthranilsäure werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und in die Flüssigkeit bei Siedehitze 20 g 30-prozentige Formaldehydlösung eingetropf. Man erhält dann noch etwa 1 Stunde am Rückflußkühler im Sieden, saugt nach dem Erkalten die herausgekommenen Krystalle ab und wäscht sie mit Methylalkohol. Zur Analyse krystallisiert man die Substanz aus siedendem Holzgeist unter Zusatz von etwas Formaldehyd um und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Für die Molekulargewichtsbestimmung wurde, da die Verbindung in Benzol zu schwer löslich ist, Eisessig angewandt, nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daß dieser in der Kälte nicht zersetzend einwirkt.

0.2498 g Sbst.: 0.404 g CO₂, 0.057 g H₂O. — 0.630 g Sbst.: 0.832 g AgCl.
— 0.2830 g Sbst.: 19.93 g Eisessig: Depression 0.245°.

C₈H₅O₂NCl₂. Ber. C 44.04, H 2.29, Cl 32.56, Mol.-Gew. 218.
Gef. » 44.11, » 2.54, » 32.67, » 226.

Die Verbindung schmilzt bei 159—161° ohne Zersetzung. Sie ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Holzgeist, Eisessig, Benzol u. dergl. und krystallisiert aus siedendem Holzgeist in langen Nadeln. Die Substanz besitzt keine sauren Eigenschaften und löst sich dementsprechend in der Kälte nicht in Alkalicarbonaten. Durch Behandlung mit heißer Sodalösung oder Natronlauge wird sie leicht in ihre Komponenten gespalten. Digeriert man die Krystalle mit

starker Cyankaliumlösung in der Kälte, so gehen sie unter schwacher Selbsterwärmung allmählich in Lösung und überschüssige Salzsäure fällt nunmehr ein Öl, das beim Verreiben bald kristallinisch erstarrt. Diese neue Verbindung löst sich in kalter Sodalösung leicht auf, sie krystallisiert aus Benzol in Nadelchen vom Schmp. 120—123° und besteht aus dem Mononitril der 3.6-Dichlor-phenylglycin-2-carbonsäure, $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird das Nitril leicht zu der zugehörigen Dicarbonsäure verseift, welche aus Wasser in schwer löslichen Nadeln krystallisiert, die zwischen 155—160° unter Zersetzung schmelzen.



Die 3.4-Dichlorphthalsäure bildet ungefähr $\frac{1}{3}$ des Chlorierungsgemisches. Sie ist durch Umkrystallisieren nur schwierig vollständig von der sie begleitenden 4.5-Dichlorsäure zu befreien. Zur Darstellung ganz reiner Säure geht man am besten von ihrem leicht rein zu gewinnenden Hydroxylamin-Derivat (vergl. unten) aus.

35 g dieses letzteren werden mit 200 ccm ca. 10-prozentiger Salzsäure 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der durch Eindampfen etwas konzentrierten Lösung krystallisiert die Säure beim Erkalten in rechteckigen Tafeln aus. Sie kann durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißer, verdünnter Salzsäure vollständig von anhaftendem, salzaurem Hydroxylamin befreit werden. Die so gewonnene Säure enthält gewöhnlich, von der Behandlung mit heißer Mineralsäure herrührend, eine Spur Anhydrid, welches durch Erwärmen mit Wasser leicht zerstört werden kann.

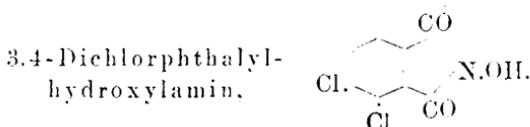
Die 3.4-Dichlorphthalsäure ist in Wasser noch leichter löslich als ihre beiden Isomeren; sie krystallisiert daraus in kleinen, rechteckigen Tafeln; auch in Äther löst sich die Säure leicht. Beim Erhitzen geht sie mit Leichtigkeit in ihr Anhydrid über. Die Höhe ihrer Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur hängt wegen der Anhydrierung, die indessen nicht so leicht wie bei der 3.6-Dichlorphthalsäure erfolgt, sehr von der Art der Bestimmung ab. Bei raschem Erhitzen findet man sie bei ungefähr 195°. Die Alkalisalze der 3.4-Dichlorphthalsäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des sauren Natriumsalzes, welches ziemlich schwer lösliche, flache Nadeln bildet. Das Calciumsalz krystallisiert in schwer löslichen, schief abgeschnittenen, kleinen Prismen, das Bariumsalz in schwer löslichen, haarfeinen Nadeln. Das Kupfersalz bildet ein fast weißes Krystallpulver, das Zink- und Silbersalz fast unlösliche, pulverige Niederschläge.

Das Anhydrid der 3,4-Dichlorphthalsäure, aus der reinen Säure durch längeres Erhitzen auf 220° und darauf folgende Destillation gewonnen, gab bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen.

0.7912 g Sbst.: 1.054 g AgCl.

$C_8H_2O_3Cl_2$. Ber. Cl 32.72. Gef. Cl 32.96.

3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid schmilzt bei 120—121°; durch geringe Verunreinigungen wird sein Schmelzpunkt, ebenso wie derjenige der Isomeren, erheblich herabgedrückt. Es löst sich in Chloroform, Benzol, Toluol u. dergl. viel leichter als die Isomeren und krystallisiert aus heißem Tetrachlorkohlenstoff in krustenförmig verwachsenen, rhombischen Tafeln. Der Siedepunkt des Anhydrids liegt bei 329°.



Zur Darstellung dieser charakteristischen Verbindung braucht man nicht von reiner 3,4-Dichlorphthalsäure auszugehen; man kann sich hierzu des rohen, aus dem Zinksalz gewonnenen, durch Krystallisation aus Toluol größtenteils von 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid befreiten Anhydrids bedienen.

108.5 g dieses Anhydrids werden, fein gepulvert, portionenweise zu einer kalten Lösung von 43.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 33 g calcinierter Soda in 250 cem Wasser, welche sich in einem geräumigen Kolben befindet, zugesetzt. Bei etwa halbstündigem Digerieren in der Kälte löst sich das Anhydrid vorerst zum größten Teil auf, dann erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Dichlorphthalhydroxamsäure. Man erhitzt nunmehr auf ca. 60°. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der zuerst klar gewordenen Lösung ein Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Nach etwa 1 Stunde wird kalt abgesaugt und mehrmals aus siedendem Holzgeist umkrystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.5368 g Sbst.: 0.668 g AgCl.

$C_8H_3O_3NCl_2$. Ber. Cl 30.60. Gef. Cl 30.79.

3,4-Dichlorphthalylhydroxylamin ist in Äther und kaltem Holzgeist ziemlich leicht löslich, noch reichlicher löst es sich in siedendem Holzgeist und krystallisiert hieraus in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 218—219°. Schwerlöslich ist die Substanz in Chloroform, Benzol u. dergl. Beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure wird sie leicht in Dichlorphthalsäure und Hydroxylamin gespalten. Sie gibt zum Unterschied von der zuerst gebildeten Dichlorphthalhydroxamsäure mit Eisenchlorid keine Farbeureaktion. Mit kalter Sodalösung färbt sie sich intensiv rot; beim Erhitzen verschwindet die rote Farbe bald,

und die klare Lösung enthält jetzt ein Gemisch von 3.4- und 5.6-Dichloranthranilsäure.

Umwandlung des 3.4-Dichlorphthalyl-hydroxylamins in 3.4- und 5.6-Dichlor-anthranilsäure.

Phthalylhydroxylamin läßt sich nach den Angaben des D. R. P. 130301 durch Kochen mit Sodalösung unter intermediärer Bildung von phthalhydroxamsaurem Salz glatt in Anthrauisäure überführen. Diese Reaktion verläuft ebenso gut bei Verwendung substituierter Phthalylhydroxylamine.

116 g 3.4-Dichlorphthalylhydroxylamin werden mit einer Lösung von 31.5 g calcinierter Soda in 800 ccm Wasser übergossen und der rotgewordene Krystallbrei nach Zusatz von etwas Alkohol zuerst auf dem Wasserbade und, wenn der größte Teil der Krystalle in Lösung gegangen ist, über freier Flamme am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis fast vollständige Entfärbung eingetreten ist. Die auf etwa $\frac{1}{2}$ l eingedampfte Lösung versetzt man nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion auf Kongo. Die hierdurch ausgefallten Krystalle bestehen aus einem Gemenge von etwa 60—70 % 5.6- und 30—40 % 3.4-Dichloranthranilsäure. Zur Trennung der beiden Säuren kann man ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser benutzen. Zweckmäßiger verfährt man folgendermaßen: Man löst das Säuregemisch in 2 l heißem Wasser und der zur Neutralisation eben nötigen Menge Ammoniak, versetzt heiß mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Chlorzink, gelöst in der dreifachen Menge Wasser (für die angewandte Menge sind etwa 65 g Zinkchlorid erforderlich), digeriert kurze Zeit bei Siedehitze, saugt den Zinksalz-Niederschlag bei etwa 30° ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Das Filtrat versetzt man siedendheiß mit Kupfervitriollösung, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorbringt.

Der Zinksalz-Niederschlag besteht in der Hauptsache aus dem Salz der 3.4-Dichloranthranilsäure. Zur Isolierung der Säure digeriert man ihn anhaltend mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung und säuert die vom Zinkcarbonat abfiltrierte Lösung mit Salzsäure an. Die hierbei ausfallende Säure enthält in der Regel noch eine gewisse Menge ihres Isomeren, was sich durch den noch viel zu niedrigen, beispielsweise bei 200° liegenden Schmelzpunkt kundgibt. Man kann sie in diesem Falle durch Wiederholung der soeben beschriebenen Trennungsmethode weiter reinigen. Die letzten Reste der 5.6-Dichloranthranilsäure entfernt man indessen am besten durch mehrstündiges Erhitzen der annähernd reinen Säure im Ölbad auf etwa 200°. Die 5.6-Dichlorsäure geht hierbei quantitativ in Dichloranilin über, während die 3.4-Säure unter diesen Bedingungen nicht zersetzt wird. Die in zweckentsprechender Weise von dem Dichloranilin getrennte Säure wird schließlich aus Eisessig umkrystallisiert.

Der Kupfersalz-Niederschlag, welcher die 5.6-Dichloranthranilsäure enthält, wird mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung digeriert und nach dem Filtrieren und Ein-

engen die Säure durch Zusatz von Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Zur Darstellung vollkommen reiner 5.6-Dichloranthranilsäure geht man am besten von ihrer Verbindung mit Formaldehyd aus, die man mit Sodalösung zersetzt (vergl. unten).

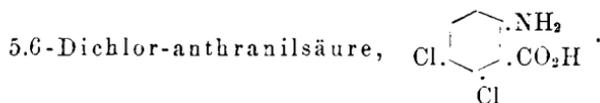


Die 3.4-Dichloranthranilsäure krystallisiert aus heißem Eisessig in Nadeln vom Schmp. 237—238°. Zur Analyse wurden diese bei 100° getrocknet.

0.582 g Sbst.: 0.8064 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$. Ber. Cl 34.47. Gef. Cl 34.28.

Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, ebenso in Benzol und kaltem Eisessig, leicht löslich dagegen in Alkohol und ziemlich leicht in Äther. Ihre Salze mit Kalium und Natrium bilden leicht lösliche Nadeln, das Calcium- und Bariumsalz in der Kälte schwer lösliche Blätter. Das Zinksalz ist ein weißer Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird, das Kupfersalz ein hellgrünes Krystallpulver; das Silbersalz besteht aus schwerlöslichen Nadeln. Die 3.4-Dichloranthranilsäure zeichnet sich vor allen ihren Isomeren durch ihre große Beständigkeit aus, sie sublimiert in Nadelchen und läßt sich im Reagensrohr in kleinen Mengen unzersetzt destillieren. Als 3 g der Säure in Kohlensäure-Atmosphäre 2 Stunden lang auf 240° erhitzt wurden, blieb etwa $\frac{1}{3}$ unverändert; aus dem Rest hatte sich eine flüchtige Base gebildet, die sich nach der Destillation mit Wasserdampf als reines 2.3-Dichloranilin erwies (Schmp. 23°, Acetylverbindung 161—162°). Damit ist auch die Konstitution der Dichloranthranilsäure eindeutig festgestellt.



Zur Darstellung reiner 5.6-Dichloranthranilsäure übergießt man 10.5 g ihrer unten beschriebenen Formaldehydverbindung mit einer Auflösung von ca. 4 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser und leitet durch die Mischung so lange einen kräftigen Dampfstrom, als noch Formaldehyd entweicht, engt dann auf dem Wasserbade ein und fällt mit Mineralsäure aus. Zur Analyse wurde die Säure aus verdünntem Holzgeist umkrystallisiert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

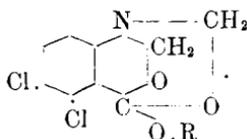
0.4631 g Sbst.: 0.6411 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$. Ber. Cl 34.47. Gef. Cl 34.25.

5.6-Dichloranthranilsäure schmilzt bei 176—177° unter Zersetzung. Sie ist in heißem Wasser viel reichlicher löslich als das 3.4-Isomere; leicht löst sie sich in Äther, Eisessig und in Alkoholen und kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in langen Nadeln. Von den Salzen sind diejenigen der Alkalimetalle leicht löslich, das Natriumsalz bildet Blätter, das Kaliumsalz Nadeln, Calcium- und Bariumsalz sind in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche, flache, schiefwinklige Prismen und Blätter, das Zink- und Silbersalz schwerlösliche Nadeln, das Kupfersalz ein hellgrüner kristallinischer Niederschlag.

Die Säure ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, womit sie die Carboxylgruppe abspaltet. Kurzes Erhitzen auf eine nur wenig über ihrem Schmelzpunkt liegende Temperatur genügt, um sie quantitativ in 3.4-Dichlor-anilin (Schmp. 69.5—71.5°, Acetylverbindung 122—123°) überzuführen.

5.6-Dichlor-anthranilsäure-Diformalid-alkyläther,



Zu einer Lösung von 20.6 g roher 5.6-Dichloranthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol setzt man bei Siedehitze 20 ccm Formaldehydlösung von 30 %/o. Nach wenigen Augenblicken verwandelt sich die Flüssigkeit in einen Brei nadelförmiger Krystalle, die nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Holzgeist gewaschen werden.

Die in Methylalkohol selbst in der Hitze recht schwer lösliche Verbindung zeigt den Schmp. 152.5°; sie besitzt die Zusammensetzung eines Methyläthers des Dichloranthranilsäure-diformalids. Die Methylgruppe ist darin sehr locker gebunden, denn schon beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol geht die Verbindung in den analogen, etwas leichter löslichen Äthyläther (Nadeln vom Schmp. 123—124°) über, den man auch erhält, wenn man bei der Darstellung der Formaldehydverbindung Äthylalkohol anstelle von Methylalkohol verwendet. Zur Analyse wurde der Äthyläther im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2825 g Subst.: 0.497 g CO₂, 0.102 g H₂O. — 0.524 g Subst.: 0.549 g AgCl.
— 0.2230 g Subst., 16.53 g Benzol: Depression 0.247°.

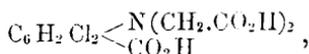
C₁₁H₁₁O₂NCl₂. Ber. C 47.83, H 3.99, Cl 25.73, M_{ol}.-Gew. 276.
Gef. » 47.98, » 4.01, » 25.92, » 273.

Die Verbindung ist ihrer Konstitution entsprechend in Alkalicarbonat in der Kälte unlöslich, löst sich aber beim Kochen damit unter Zerfall in ihre Komponenten leicht auf. In konzentrierter Cyankalium-

lösung löst sie sich beim Digerieren bei gewöhnlicher Temperatur allmählich. Mineralsäure fällt aus der entstandenen Lösung einen Sirup, der rasch krystallinisch erstarrt (kleine Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 170—173°). Diese neue Verbindung ist ebenso wie das Ausgangsmaterial in kalter Sodalösung unlöslich. Da sie ferner beim Kochen mit Natronlauge unter Entweichen von Ammoniak und Formaldehyd in eine zweibasische Säure übergeht, der man die Konstitution einer 3,4-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäure (flache Nadeln aus Holzgeist, Zersetzungspunkt um 200°) zuschreiben muß, so kann ihr nur die

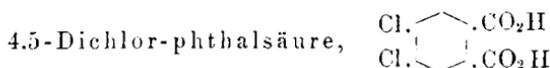
Konstitutionsformel $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} \diagup N \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CN \\ \diagdown CH_2 \\ \diagdown CO \cdot O \end{matrix} \end{matrix}$ zukommen. Damit stimmt

überein, daß sie befähigt ist, ein zweites Mal mit Cyankalium zu reagieren, wobei sie in das Dinitril $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} \diagup N(CH_2 \cdot CN)_2 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ übergeht, das beim Verseifen 5,6-Dichloranthranilo-diessigsäure,



(schwerlösliche, haarfeine Nadeln aus heißem Wasser, Zersetzungspunkt gegen 190°) liefert.

Unter den nämlichen Bedingungen wie Formaldehyd geben auch Acetaldehyd und Benzaldehyd mit 5,6-Dichloranthranilsäure gut krystallisierte, in Soda unlösliche Kondensationsprodukte. Die mit Acetaldehyd entstehende Verbindung bildet Nadelchen, die bei etwa 142° unter Zersetzung schmelzen; die Benzaldehyd-Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 179—180°.



4,5-Dichlorphthalsäure bildet sich bei der beschriebenen Arbeitsmethode nur in untergeordneter Menge; sie dürfte ungefähr $\frac{1}{6}$ des Chlorierungsproduktes der Phthalsäure ausmachen. Die Isolierung und Reinigung des Anhydrids ist schon oben beschrieben. Aus diesem erhält man die freie Säure in bekannter Weise durch Erwärmen mit Wasser. Sie krystallisiert daraus in langen, flachen Nadeln, welche bei raschem Erhitzen um 200° unter Anhydrisierung schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure sind ungefähr dieselben wie diejenigen der 3,6-Dichlorsäure. Ihre neutralen Salze mit den Alkalimetallen sind in kaltem Wasser leicht löslich, die sauren Salze dagegen — gewonnen durch Zusatz von Essigsäure zu der Lösung der neutralen Salze — ziemlich schwer löslich. Das saure Natriumsalz und Ammoniumsalz krystallisieren in Nadeln, das Kaliumsalz in Blättern mit

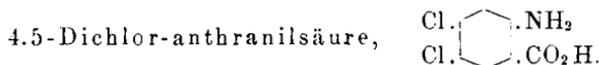
rhombischen Umrissen. Das neutrale Calciumsalz bildet kleine schwerlösliche Nadelchen, das Bariumsalz schwerlösliche, haarfeine Nadeln, das Zinksalz und das fest weiße Kupfersalz sind schwerlösliche Kristallpulver, das Silbersalz ein fast unlöslicher, pulveriger Niederschlag.

Das Anhydrid der 4.5-Dichlorphthalsäure krystallisiert aus heißem Toluol in Tafeln oder Prismen mit rhombischen Umrissen und besitzt den Schmp. 185—187°. Es löst sich in Benzol, Toluol u. dergl. in der Kälte schwer, bei Siedehitze leicht, recht schwer in Tetrachlorkohlenstoff; es siedet bei 313°.

0.751 g Sbst.: 0.9846 g AgCl.

$C_8H_2O_3Cl_2$. Ber. Cl 32.72. Gef. Cl 32.43.

Der saure Äthylester der 4.5-Dichlorphthalsäure, aus dem Anhydrid mit Alkohol dargestellt, krystallisiert aus Chloroform in breiten Nadeln vom Schmp. 133—134°. 4.5-Dichlorphthalyl-hydroxylamin bildet, aus Holzgeist krystallisiert, glasglänzende, an der Luft verwitternde, dicke Prismen, die bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erwärmen mit Sodalösung geht die Hydroxylaminverbindung quantitativ in 4.5-Dichloranthranilsäure über. Charakteristisch für die 4.5-Dichlorphthalsäure ist das Verhalten ihres Anhydrids gegen wäßriges Ammoniak. Digeriert man nämlich das fein gepulverte Anhydrid mit etwa 20-prozentigem Ammoniak, so verwandelt es sich unter geringer Selbsterwärmung, ohne daß auch nur vorübergehend Lösung einträte, in einen Brei von schwer löslichem, dichlorphthalaminsaurem Ammonium; 3.4- und 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid lösen sich bei analoger Behandlung vollständig auf.



108.5 g fein gepulvertes 4.5-Dichlorphthalsäureanhydrid werden in 200 ccm 18—20-prozentiges Ammoniak eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1 Stunde lang digeriert. Man setzt hierauf zu dem Kristallbrei verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion auf Kongo, saugt die Dichlorphthalaminsäure ab und befreit sie von Ammoniumsalz durch nochmaliges Lösen in der eben nötigen Menge ca. 5-prozentiger Natronlauge, Eingießen der Lösung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure, Absaugen und Auswaschen.

Zur Umwandlung in Dichloranthranilsäure werden 24 g der lufttrocknen Dichlorphthalaminsäure unter Zusatz von 1 Mol. Natronlauge in etwa 150 ccm warmem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit weiteren 2 Mol. Natronlauge versetzt und die 1 Mol. entsprechende Menge Natriumhypochloritlösung zugegeben. Man erwärmt jetzt auf dem Wasserbad auf 70—80°, bis die Umsetzung zu Ende ist, was man daran erkennt, daß eine Probe nach dem Zusatz von Natriumnitrit beim Ansäuern in der Kälte eine klare Lösung gibt,

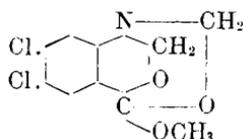
und läßt die warme Flüssigkeit, aus der in der Kälte dichloranthranilsaures Natrium ankrystallisiert, in einen geringen Überschuß konzentrierter Salzsäure einfließen. Die ausgefällte Dichloranthranilsäure kann man zur vollständigen Reinigung aus Eisessig umkrystallisieren.

0.3662 g Sbst.: 0.5042 g AgCl.

$C_7H_5O_2NCl_2$. Ber. Cl 34.47. Gef. Cl 34.06.

4.5-Dichloranthranilsäure schmilzt bei $213-214^\circ$; sie ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in Nadeln. Die Salze der Säure mit Natrium, Kalium und Ammonium bilden leicht lösliche Nadeln und lange Blätter, diejenigen mit Magnesium, Calcium und Barium ziemlich schwer lösliche Nadeln; das Zink-, Kupfer- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge. Gegen Hitze ist die 4.5-Dichloranthranilsäure sehr beständig; sie kann in ganz kleinen Mengen unzersetzt destilliert werden. Zu ihrer Umwandlung in Dichloranilin wurden einige Gramm in Kohlensäureatmosphäre 1 Stunde lang über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Die hierbei gebildete Base erwies sich als reines 3.4-Dichloranilin (beobachteter Schmp. $69-71.5^\circ$, Acetylverbindung $121-123^\circ$) und war somit identisch mit dem aus der 5.6-Dichloranthranilsäure gewonnenen Dichloranilin. Mit Formaldehyd gibt die 4.5-Dichloranthranilsäure je nach den angewandten Bedingungen und Mengenverhältnissen verschiedene Kondensationsprodukte, von denen indessen bisher nur eines eingehender untersucht worden ist.

4.5-Dichlor-anthranilsäure-
Diformalid-methyläther,



Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man die Lösung von 20.6 g 4.5-Dichloranthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol mit 40 ccm 30-prozentigem Formaldehyd, destilliert etwa 50 ccm der Flüssigkeit ab, gibt nochmals 50 ccm Methylalkohol zu, destilliert abermals ab und wiederholt diese Operation noch ein drittes Mal. Die nunmehr resultierende klare Lösung erstarrt in der Kälte zu einem Brei nadelförmiger Krystalle vom Schmp. $118-121^\circ$, welche bei der Analyse die obiger Formel entsprechenden Zahlen ergaben.

0.2455 g Sbst.: 0.4174 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.6474 g Sbst.: 0.7116 g AgCl.

$C_{10}H_9O_3NCl_2$. Ber. C 45.80, H 3.44, Cl 27.10.

Gef. » 46.37, » 3.51, » 27.19.

Die Verbindung ist in der Kälte schwer löslich in Methylalkohol, etwas leichter in Benzol und in warmem Methylalkohol, ferner schwer löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform. Ihr chemisches Ver-

halten ist vollkommen übereinstimmend mit demjenigen der Form-
aldehydverbindung der 5,6-Dichloranthranilsäure. Wie diese geht sie
beim Kochen mit Äthylalkohol in den Äthyläther (Nadeln vom
Schmp. 95–97°) über und reagiert mit zwei Molekülen Cyankalium.
Charakteristisch für die neue Verbindung ist, daß das erste Ein-
wirkungsprodukt von Cyankalium ein in der Kälte in Cyankalium-
lösung schwer lösliches Kaliumsalz gibt.

Chlorierung der Monochlor-phthalsäuren.

Die Anhydride der beiden Monochlorphthalsäuren wurden, in
rauchender Schwefelsäure gelöst, nach Zusatz von etwas Jod in der
für die Chlorierung des Phthalsäureanhydrids angegebenen Weise mit
1 Mol. Chlor behandelt und die Chlorierungsprodukte durch aufein-
ander folgende Ausfällung mit Chlorzink und Chlorcalcium in ihre
Bestandteile zerlegt.

3-Chlorphthalsäure-anhydrid (Schmp. 122°) gab hierbei neben
3,6-dichlorphthalsaurem Calcium eine Zinksalzfällung, die aus
reinem, von dem 4,5-Isomeren freiem 3,4-dichlorphthalsaurem
Zink bestand. Aus 365 g Monochloranhydrid wurden 275 g reines
3,6- und 87 g reines 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid erhalten, ersteres
also in weitaus überwiegender Menge. In dem Chlorierungsprodukt
des 4-Chlorphthalsäure-anhydrids (Schmp. 98°) konnten ande-
rerseits nur 3,4- und 4,5-, aber keine 3,6-Dichlorphthalsäure
nachgewiesen werden. Die Menge der entstandenen 3,4-Säure betrug
ungefähr das Doppelte der 4,5-Säure.

519. Victor Villiger und Louis Blangey: Über Tetrachlor-anthranilsäure.

[Mitteilung a. d. Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik
in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Tetrachloranthranilsäure ist vor längerer Zeit von Tust¹⁾ aus
Tetrachlorphthalsäure auf dem Umwege über Tetrachlorbenzoesäure
und Nitrotetrachlorbenzoesäure dargestellt worden. Nach Tusts Be-
schreibung bildet die Säure weißgraue Flocken, die durch mehrmaliges
Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser fast weiß erhalten werden
können. Ihre Salze mit Calcium, Barium und Kupfer bilden in

¹⁾ Diese Berichte 20, 2441 [1887]; 21, 1533 [1888].