

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].

Wasser unlösliche Flocken. Beim Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 280—300° liefert sie 2.3.4.5-Tetrachloranilin in geringer Ausbeute. Bezüglich Schmelzpunkt und Krystallform der Säure macht Tust keine Angaben; man wird daher annehmen dürfen, daß sie ihm nur in amorphem Zustande vorgelegen habe.

Nach unseren Untersuchungen erhält man Tetrachloranthranilsäure glatt bei Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf das saure Amid der Tetrachlorphthalsäure, welches seinerseits aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit wäßrigem Ammoniak in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht.

Die auf diesem Wege leicht in größerer Menge darstellbare Verbindung ist eine gut krystallisierte Substanz von scharfem Schmelzpunkt; sie bildet mit Basen fast ausnahmslos wohl charakterisierte krystallisierte Salze und geht beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt so gut wie quantitativ in 2.3.4.5-Tetrachloranilin über. Die Eigenschaften unserer Säure weichen daher von Tusts Beschreibung so erheblich ab, daß wir annehmen müssen, Tust habe die Säure nur in sehr unreiner Form in Händen gehabt, und wir sehen uns deshalb zu einer kurzen Mitteilung über unsere Versuche veranlaßt.

Tetrachlor-anthranilsäure.

286 g fein gepulvertes Tetrachlorphthalsäureanhydrid werden unter Rühren in 400 ccm 20-prozentiges Ammoniak eingetragen. Die Mischung erwärmt sich von selbst auf ca. 50°, wobei das Anhydrid vollkommen in Lösung geht. Arbeitet man mit stärkerem Ammoniak oder mäßigt man die Temperatursteigerung durch äußere Kühlung, so erhält man keine klare Lösung, da unter diesen Bedingungen das Ammoniumsalz der Tetrachlorphthalaminsäure zum Teil auskrystallisiert.

Die erhaltene Lösung gießt man ohne Verzug in überschüssige mit Eis versetzte verdünnte Schwefelsäure, wobei die Tetrachlorphthalaminsäure in weißen unlöslichen Flocken ausfällt. Sie muß nach dem Absaugen auf der Nutsche und Waschen mit Wasser alsbald weiter verarbeitet werden, da sie beim Aufbewahren im feuchten Zustand bald in Tetrachlorphthalsäure übergehen würde.

Zur Umwandlung in Tetrachloranthranilsäure löst man die feuchte Säure in 2 l Wasser, die mit etwa 800 g Eis versetzt sind, unter Zufügen der eben nötigen Menge Natronlauge auf und läßt in die auf 0—5° gehaltene Flüssigkeit eine alkalische Hypochloritlösung einfließen, die auf 1 Mol. NaOCl 2 Mol. Ätznatron enthält. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß eine herausgenommene Probe mit Anilinwasser eben Blaufärbung erzeugt. Es ist zur Erreichung dieses Punktes in der Regel etwas mehr wie 1 Mol. NaOCl notwendig. Zur Beseitigung des kleinen Überschusses von Hypochlorit fügt man einige Tropfen Bisulfit hinzu, erwärmt hierauf die Lösung etwa 3 Stunden auf 70—80° und versetzt in der Wärme mit überschüssiger Salzsäure. Die

hierbei in haarfeinen Nadeln ausfallende Tetrachloranthranilsäure kann durch Darstellung ihres Natriumsalzes vollständig gereinigt werden. Man löst die rohe Säure zu dem Zwecke in heißer ungefähr 12 prozentiger Sodalösung und versetzt mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung. Aus dem in kugeligen Krystallaggregaten herauskommenden Natriumsalz gewinnt man die freie Säure durch Lösen in heißem Wasser und Zufügen von Mineralsäure.

Die Tetrachloranthranilsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Eisessig und Benzol, leicht löst sie sich in Alkohol, Holzgeist und Äther und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in langen Nadeln, welche bei 182—183° unter Aufschäumen schmelzen. Die aus warmem Eisessig umkrystallisierte Substanz zeigt einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, was vielleicht auf einen Gehalt an Krystallwassersäure zurückzuführen ist. Zur Analyse wurde die aus Holzgeist krystallisierte Substanz auf dem Wasserbade getrocknet.

0.2947 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.5872 g Sbst.: 26.2 ccm N (17°, 752 mm). — 0.2750 g Sbst.: 0.5720 g AgCl.

C₇H₃O₂NCl₄. Ber. C 30.54, H 1.09, N 5.09, Cl 51.64.

Gef. » 31.13, » 1.46, » 5.12, » 51.46.

Die Tetrachloranthranilsäure hat so gut wie keine basischen Eigenschaften, sie ist dagegen eine starke Säure und gibt mit den meisten Metallen gut krystallisierte Salze. Die Alkalisalze sind leicht löslich, sie krystallisieren bei hinreichender Konzentration beim Erkaltenlassen ihrer warmen wäßrigen Lösung.

Das Natriumsalz wurde schon oben beschrieben, das Kaliumsalz bildet 6-seitige Tafeln, das Ammoniumsalz Blättchen. Aus der Lösung des letzteren Salzes in heißem Wasser erhält man durch Zusatz von Metallchloriden die übrigen, in der Mehrzahl schwerlöslichen Salze. Das Calciumsalz bildet Blättchen, das Bariumsalz Nadeln, das Silber-salz ein unlösliches weißes Krystallpulver; das Kupfersalz erhält man als hellgrüne gelatinöse Masse.

Tetrachloranthranilsäure kondensiert sich mit 1 Mol. Formaldehyd zu einer neutralen, gut krystallisierten Verbindung, die den in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen der Dichloranthranilsäuren analog zusammengesetzt und daher als Tetrachloranthranilsäureformalid zu bezeichnen ist.

Tetrachlor-anthranilsäure-Formalid, $C_6Cl_4 \begin{cases} NH \cdot CH_2 \\ CO \cdot \dot{O} \end{cases}$.

Man versetzt zur Darstellung dieser Verbindung eine heiße alkoholische Lösung der Tetrachloranthranilsäure mit etwas mehr als der einem Molekül entsprechenden Menge 30-prozentigen Formaldehyds, wobei die Flüssigkeit

sich alsbald in einen Brei glänzender weißer, schwerlöslicher Blätter verwandelt. Die Substanz schmilzt bei 216°. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0.5960 g Sbst.: 25.6 ccm N (21°, 761 mm). — 0.3046 g Sbst.: 0.6090 g AgCl.

$C_8H_5O_2NCl_4$. Ber. N 4.88, Cl 49.48.

Gef. » 4.90, » 49.44.

Von kalter Sodalösung wird die Verbindung nicht aufgenommen, in der Wärme dagegen leicht in die Ausgangsmaterialien gespalten. Cyankaliumlösung löst sie allmählich unter Bildung des Kaliumsalzes der ω -Cyanmethyl-tetrachloranthranilsäure, $C_6Cl_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ (Nädelchen vom Schmp. 178°), auf, welche beim Kochen mit Natroulauge in die zugehörige Dicarbonsäure umgewandelt wird.

2.3.4.5-Tetrachlor-anilin.

Beim Erhitzen auf eine wenig über ihrem Schmelzpunkt liegende Temperatur spaltet die Tetrachloranthranilsäure Kohlendioxyd ab und geht dabei in kurzer Zeit vollständig in 2.3.4.5-Tetrachloranilin über, das bei einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 121° gewonnen wurde. (Beilstein und Kurbatow¹⁾ geben den Schmp. 118° an.)

0.3800 g Sbst.: 20.8 ccm N (25°, 762 mm). — 0.4976 g Sbst.: 1.2344 g AgCl.

$C_6H_3NCl_4$. Ber. N 6.06, Cl 61.47.

Gef. » 6.12, » 61.37.

520. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[VI. Mitteilung²⁾.]

(Eingegangen am 26. Juli 1909.)

L. F. Iljin³⁾ hat mir vor kurzem in diesen »Berichten« den Vorwurf gemacht, daß meiner Auffassung nach »das Tannin mit der Digallussäure zu identifizieren sei«. Da sich diese Behauptung in die Fachliteratur einzuschleichen scheint, so verweise ich schon an dieser Stelle auf die von Iljin zitierte Publikation Bd. 41, S. 78 [1908] dieser »Berichte«, wo ich ausdrücklich

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 237 [1879].

²⁾ Diese Berichte 38, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]; 41, 77 und 3015 [1908]; 42, 1122 [1909]; vergl. auch Chem.-Ztg. 31, II, Nr. 72 [1907] und 34, Nr. 15 [1909].

³⁾ Diese Berichte 42, 1735 [1909].