

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Zehnte Abhandlung.

Ueber Di- und Trichlorbenzoësäure;

von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Obgleich Toluol durch Chromsäure leicht in Benzoësäure übergeführt wird, so geht doch das *gechlorte Toluol* $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ bei der Oxydation nicht in normale Chlorbenzoësäure über, sondern liefert dabei die von der Ortho-Chlorbenzoësäure total verschiedene *Para-Chlorbenzoësäure*. Es war nun für die Theorie der aromatischen Verbindungen von grossem Interesse, zu erfahren, ob sich in ähnlicher Weise vom *Dichlortoluol* eine von der Ortho-Dichlorbenzoësäure verschiedene *Para-Dichlorbenzoësäure* ableitet oder nicht. Unsere Versuche haben das Letztere nachgewiesen: *Ortho-Dichlorbenzoësäure* und *Para-Dichlorbenzoësäure* sind identisch.

I. Dichlorbenzoësäure.

1) Dichlorbenzoësäure aus Dichlortoluol.

Monochlortoluol geht leicht in *Para-Chlorbenzoësäure* über; weit schwieriger ist die Oxydation des *Dichlortoluols* $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$ durch Chromsäure. Es ist wochenlanges Kochen erforderlich, ehe sich eine namhafte Menge der Säure bildet. Verhältnismässig leichter werden die Derivate $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$; $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$ und $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$ von der Chromsäurelösung angegriffen; doch auch hier mufs die Einwirkung tagelang fortgesetzt werden, um nur einige Gramme der Säure zu erhalten. Die zu den Versuchen benutzte Chromsäurelösung

enthielt das gewöhnlich benutzte Verhältniß und war die Schwefelsäure dabei mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt worden. Wendet man eine concentrirtere Schwefelsäure an, etwa nur mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so tritt wohl eine lebhaftere Einwirkung ein, welche sich bis zur Entzündung der Masse steigern kann, aber gleichzeitig steigt auch der Verlust an gebildeter Säure durch weitergehende Oxydation. Wir haben uns schliesslich vorzugsweise des Chlorids $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$ *) zur Darstellung der Säure bedient, welches mit Wasser auf 200^0 erhitzt sich vollkommen umsetzt in Dichlorbenzoësäure und Salzsäure :



Eine auffallende Bemerkung möge hier Platz finden. Obgleich wir zu unseren Versuchen nur möglichst gut gereinigtes *Dichlortoluol-Trichlorid* (2—3) anwandten, war doch die erhaltene Dichlorbenzoësäure ziemlich unrein : sie enthielt zu wenig Chlor und zeigte einen zu niedrigen Schmelzpunkt, während die durch Oxydation mit Chromsäure aus den Dichlortoluol-Derivaten erhaltene Säure sich viel reiner erwies. Offenbar findet also bei der Einwirkung von Wasser auf das Chlorid 2 — 3 eine tiefergehende Zersetzung statt, unter Austritt von Chlor auch aus der Phenylgruppe. Einige später mitzutheilende Beobachtungen machen dieses wahrscheinlich ; doch kann diese secundäre Zersetzung nur gleichzeitig mit der Bildung der Säure vor sich gehen, denn Dichlorbenzoësäure für sich mit Wasser erhitzt blieb vollkommen unverändert.

Zur *Darstellung* von Dichlorbenzoësäure aus 2 — 3 erhitzt man letzteres mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200^0 , bis alles Chlorid umgewandelt ist, d. h. bis beim Erkalten der Röhreninhalt vollkommen erstarrt und kein un-

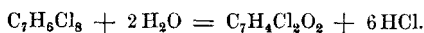
*) Vgl. diese Annalen CL, 300.

verändertes Chlorid mehr enthält. Man filtrirt dann die Säure ab, bindet sie an Baryt und reinigt das schwerlösliche Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Aus dem reinen Baryumsalz wird die Säure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt.

1. 0,230 Grm. im Schiffchen mit HgO verbrannt gaben 0,050 H₂O und 0,3710 CO₂.
2. 0,207 Grm. gaben 0,046 H₂O und 0,3315 CO₂.
3. 0,190 Grm. gaben 0,283 AgCl.

	Berechnet		Gefunden		
	1.	2.	1.	2.	3.
C ₇	84	24,0	44,0	43,7	—
H ₄	4	2,1	2,4	2,5	—
Cl ₂	71	37,2	—	—	36,8
O ₂	32	16,7	—	—	—
	191	100,0.			

Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, glänzenden, farblosen Nadeln. Sie ist in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; in Alkohol löst sie sich sehr leicht. Sie schmilzt bei 201 bis 202° und siedet bei höherer Temperatur constant und unzersetzt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich und wird durch Essigsäure aus ihren Salzen gefällt. — O. Pieper *) hat eine geringe Menge, augenscheinlich derselben Säure, bei der Spaltung eines Chloradditionsproductes des Toluols C₇H₆Cl₃ mit alcoholischem Natron erhalten :



Baryumsalz, 2(C₇H₃Cl₂O₂).Ba + 4H₂O. Von den Salzen der Dichlorbenzoësäure ist das Baryumsalz durch seine Krystallform und geringe Löslichkeit am Meisten geeignet, die Säure zu kennzeichnen. Es krystallisirt in prächtigen, glänzenden Büscheln von Krystallnadeln. In kaltem Wasser

*) Diese Annalen CXLII, 306.

ist es schwer löslich, leichter in siedendem. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht langsam über Schwefelsäure.

1. 0,711 Grm. verloren bei 170° 0,085 H_2O und gaben 0,280 $BaSO_4$.
2. 0,610 Grm. verloren bei 150° 0,074 H_2O und gaben 0,237 $BaSO_4$.
3. 0,7115 Grm. verloren 0,0915 H_2O .

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$2(C_7H_3Cl_2O_2)$	380	73,5	—	—	—
Ba	137	26,5	26,3	26,0	—
	517	100,0			
$4H_2O$	72	12,2	12,0	12,1	12,9
	589.				

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_3Cl_2O_2) \cdot Ca + 3H_2O$, krystallisiert in glänzenden Schuppen. Durch langsames Verdunsten werden breite glänzende Nadeln erhalten. Es ist in Wasser löslicher als das Baryumsalz und verliert von seinem Krystallwasser Nichts über Schwefelsäure.

1. 1,782 Grm. verloren bei 160° 0,2065 H_2O und gaben 0,219 CaO .
2. 0,945 Grm. verloren 0,1145 H_2O .
3. 0,9545 Grm. verloren 0,105 H_2O und gaben 0,274 CaO .

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$2(C_7H_3Cl_2O_2)$	380	90,5	—	—	—
Ca	40	9,5	9,9	—	9,5
	420	100,0			
$3H_2O$	54	11,4	11,6	12,1	11,0
	474.				

Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich und kann daher durch Fällung erhalten werden.

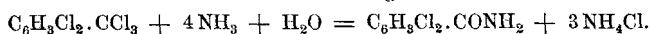
Der *Aether* ist eine angenehm riechende, bei 262 bis 263° constant und unzersetzt siedende Flüssigkeit. Derselbe

kann direct aus dem Chlorid 2 — 3 dargestellt werden, wenn man letzteres mit absolutem Alkohol auf 180° erhitzt :

$$C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3 + 4 C_2H_5O = C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 3 C_2H_5Cl + 2 H_2O.$$

Das Chlorid, $C_7H_3Cl_2O \cdot Cl$, ist eine bei 242° unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Das Amid, $C_7H_3Cl_2O \cdot NH_2$, erhält man durch Behandeln des Chlorids mit NH_3 , oder auch direct aus 2 — 3 durch Erhitzen mit der theoretischen Menge NH_3 auf 200° :



Das Amid bildet schöne, seideglänzende, gelbliche Nadeln. Es schmilzt bei 133° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Es löst sich in siedendem Wasser viel leichter als in kaltem. Sein Dampf besitzt einen besonderen aromatischen Geruch. Mit concentrirter Kalilösung gekocht entwickelt es NH_3 , doch zeigte die gleichzeitig gebildete Säure einen niederen Schmelzpunkt als Dichlorbenzoësäure.

1. 0,1985 Grm. gaben 0,302 AgCl.
2. 0,254 Grm. gaben 0,3775 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Cl	37,4	37,6	36,8.

Eine merkwürdige Zersetzung erleidet das Amid, wenn man es mit überschüssigem Ammoniak auf 200° erhitzt. Es tritt hierbei nämlich Zersetzung ein, *unter Austritt von Chlor*, eine für das Verhalten aromatischer Substitutionsproducte sehr auffallende Erscheinung.

Der Aldehyd, $C_6H_3Cl_2 \cdot COH$, bildet sich beim Erhitzen des Dichlortoluol-Dichlorids $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$ (2 — 2) mit Wasser auf 200°. Man gießt nach vollendeter Umwandlung das Wasser ab und schüttelt den Röhreninhalt mit schwachem Ammoniak, um die stets gleichzeitig entstehende Säure zu entfernen. Dann schüttelt man das zurückbleibende Oel mit einer concentrirten Lösung von Natrium-Bisulfit und filtrirt das gebildete Doppelsalz ab. Letzteres wird dann mit kaltem

Wasser übergossen und die filtrirte wässrige Lösung in der Kälte mit überschüssigem Natron versetzt. Es entsteht ein milchiger Niederschlag, der sich aber nach wenig Stunden in lange Krystallnadeln umwandelt. Letztere werden filtrirt, mit Wasser gewaschen, gepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,3395 Grm. gaben 0,073 H₂O und 0,5985 CO₂.
2. 0,2455 Grm. gaben 0,3965 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
C ₇	84	48,0	48,1	—
H ₄	4	2,3	2,4	—
Cl ₂	71	40,6	—	40,0
O	16	9,1	—	—
	175	100,0.		

Der Aldehyd krystallisirt in schönen feinen Nadeln. Er schmilzt bei 68° und verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Seine Dämpfe haben in der Hitze einen sehr heftigen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Scheidet man den Aldehyd aus seiner Sulfitverbindung in der Hitze aus, so erhält man ein Oel, das nur langsam erstarrt. Durch Alkalien wird die Sulfitverbindung leichter als durch Säuren zersetzt. Der Aldehyd löst sich in viel siedendem Wasser, doch krystallisirt beim Erkalten fast Alles wieder vollständig heraus. In Alkohol löst sich der Aldehyd leicht auf. Läßt man eine solche Lösung an der Luft verdunsten, so geht ein beträchtlicher Theil des Aldehyds in Säure über. Eine auf diesem Wege erhaltene Säure zeigte aber nicht den Schmelzpunkt der Dichlorbenzoesäure (201 bis 202°), sondern schmolz bereits bei 128°.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Aldehyds einen Strom Schwefelwasserstoff, so entsteht ein amorpher Niederschlag, offenbar C₇H₄Cl₂S.

Um *nitrierte Dichlorbenzoesäure**) darzustellen, haben wir sowohl Dichlorbenzoesäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, als auch Dichlortoluol-Trichlorid, $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$ (2—3), nitriert, ohne indessen das Gewünschte erreicht zu haben.

Dichlorbenzoesäure wurde in einem Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und höchst concentrirter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, dann mit Wasser gefällt, an Baryt gebunden und das Baryumsalz wiederholt umkrystallisirt. — In ähnlicher Weise wurde das Chlorid 2—3 nitriert, nur wurde hierbei auf Zusatz von Wasser nicht etwa ein nitriertes Chlorid 2—3 gefällt, sondern es war Alles sofort in Säure übergegangen. Es stimmt dies ganz mit dem Verhalten des Toluol-Trichlorids, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, überein**), welches beim Nitriren ebenfalls sofort in Nitrobenzoesäure übergeht. Auch hier wurde ein Baryumsalz dargestellt, und es ergab sich, daß dieses Baryumsalz vollkommen übereinstimmte mit dem durch Nitriren der Dichlorbenzoesäure erhaltenen. Die Analyse der Baryumsalze ergab aber das auffallende Resultat, daß ihre Zusammensetzung derjenigen des *monochlor-nitrobenzoesäuren* Baryums, $2(C_7H_3Cl(NO_2)O_2) \cdot Ba + 4H_2O$, entsprach.

1. 0,8025 Grm., aus nitrierter Dichlorbenzoesäure bereitet, verloren über Schwefelsäure 0,0935 H_2O und gaben 0,3055 $BaSO_4$.
2. 0,4705 Grm., aus nitriertem 2—3 erhalten, verloren über Schwefelsäure 0,051 H_2O und gaben 0,1815 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
$2(C_7H_3Cl(NO_2)O_2)$	401	74,54	—	—
Ba	137	25,46	25,4	25,4
	538	100,00		
$4H_2O$	72	11,8	11,6	10,8
	610.			

*) Vgl. R. Otto, diese Annalen CXXII, 149.

**) Diese Annalen CXLVI, 333.

Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, dafs bei den Versuchen zur Nitrirung der Dichlorbenzoësäure ein Chloratom ausgeschieden wurde und sich die von Hübner*) beschriebenen Chlornitrobenzoësäuren gebildet haben. Unsere Analysen und das Verhalten der Salze stimmen überein mit dem α chlornitrobenzoësäuren Baryum von Hübner. Da sich demnach beim Nitriren der Dichlorbenzoësäure ein Derivat der normalen Chlorbenzoësäure gebildet hat, so ergibt sich daraus die interessante Thatsache, dafs beim Nitriren der Dichlorbenzoësäure dasjenige Chloratom eliminiert wird, welches im gechlorten Toluol und also auch in der Para-Chlorbenzoësäure enthalten ist.

Ehe wir an die Weiterbeschreibung unserer Beobachtungen gehen, können wir nicht umhin, nochmals auf die Leichtigkeit hinzuweisen, mit welcher unsere Säure einen Theil ihres Chlors abgibt. Das Verhalten des Amids gegen Ammoniak und Kali, die Oxydation des Aldehyds, endlich das Verhalten der Dichlorbenzoësäure gegen Salpetersäure ist um so auffallender, als die später zu beschreibende Trichlorbenzoësäure Nichts von dieser leichten Spaltbarkeit zeigt.

2) Dichlorbenzoësäure aus Benzoësäure.

Stenhouse**) beobachtete, dafs bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure sich *Mono*-, *Di*- und *Tri*-chlorbenzoësäure bilden, deren Reindarstellung ihm aber nicht gelang. In einer früheren Abhandlung***) wurde gezeigt, dafs sich hierbei zunächst *normale* (Ortho-)Chlorbenzoësäure bildet. Wir haben die Reaction verfolgt und uns überzeugt, dafs dieselbe ein eben so einfaches, wie bequemes Mittel abgibt, sich reine Dichlorbenzoësäure zu verschaffen.

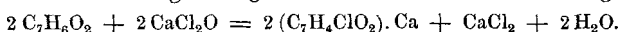
*) Zeitschr. f. Chem. 1866, 614.

**) Diese Annalen LV, 1.

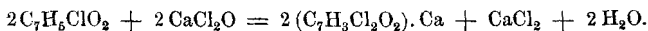
***) Dasselbst CXXXIII, 250.

Man erhält Benzoësäure in gelindem Kochen mit einer klaren concentrirten Chlorkalklösung, von welcher man stets neue Portionen zusetzt, so oft die alte verbraucht erscheint. Man fährt mit dem Zusatz der Chlorkalklösung so lange fort, bis die Flüssigkeit neutral oder alkalisch reagirt. Dann säuert man mit concentrirter Salzsäure an, filtrirt nach dem Erkalten die gefällte Säure ab und unterwirft dieselbe in gleicher Weise der Wirkung der Chlorkalklösung. Ist man wieder bis zur Neutralität angelangt, so wird abermals mit HCl versetzt und die gefällte Säure auf's Neue mit Chlorkalklösung behandelt. Dieselbe Operation ist nöthigenfalls noch 1 bis 2 Male zu wiederholen, bis die meiste Säure in Dichlorbenzoësäure umgewandelt ist. Zu lange darf indefs die Operation nicht fortgesetzt werden, da sich sonst Trichlorbenzoësäure bildet. Die rohe Dichlorbenzoësäure bindet man an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Aus dem reinen Baryumsalz fällt man die freie Säure.

Die Einwirkung erfolgt offenbar nach der Gleichung :



Es tritt daher, ganz abgesehen vom freien Aetzkalk in der Chlorkalklösung, nach einiger Zeit neutrale Reaction ein, und da, wie es scheint, der Chlorkalk nur auf die freie Säure substituierend einwirkt und nicht auf das Kalksalz, so muß die Flüssigkeit angesäuert und die gefällte Monochlorbenzoësäure einer erneuten Behandlung mit Chlorkalk unterworfen werden.



Die freie Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln. Sie ist in heißem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem. Sie schmilzt bei 201 bis 202° und destillirt vollkommen unzersetzt.

1. 0,231 Grm. gaben 0,346 AgCl.
2. 0,2545 Grm. gaben 0,0565 H₂O und 0,411 CO₂.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	44,0	—	44,0
H	2,1	—	2,5
Cl	37,2	37,1	—

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H_3Cl_2O_2) \cdot Ba + 4H_2O$, krystallisirt in glänzenden feinen Nadeln.

1. 0,6045 Grm. verloren 0,071 H₂O.
2. 0,553 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,247 BaSO₄.
3. 0,4235 Grm. verloren bei 150° 0,050 H₂O.

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
Ba	26,5	—	26,3	—
4H ₂ O	12,2	11,8	—	11,8

29,124 einer bei 18° gesättigten wässerigen Lösung des Baryumsalzes gaben 0,0145 BaSO₄.

100 Thle. Wasser lösen also bei 18° 1,10 Thle. Salz.

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_3Cl_2O_2) \cdot Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden Schuppen.

1. 0,918 Grm. verloren bei 150° 0,1015 H₂O.
2. 0,5715 Grm. verloren bei 150° 0,062 H₂O.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
3 H ₂ O	11,4	11,1	10,9.

Aus Obigem ergibt sich demnach, dafs die durch Chloriren der Benzoësäure erhaltene Dichlorbenzoësäure vollkommen übereinstimmt mit dem Derivat des Dichlortoluols.

Es bleibt uns nur noch übrig, frühere Beobachtungen über Dichlorbenzoësäure anzuführen.

R. Otto*) erhielt durch Zerlegen der *Dichlorhippur-säure* eine *Dichlorbenzoësäure*, deren Schmelzpunkt er bei

*) Diese Annalen CXXII, 147.

196,5 bis 197° fand, was mit dem von uns beobachteten Schmelzpunkt annähernd stimmt. Das *Baryumsalz* enthielt nur $3\text{H}_2\text{O}$ (statt $4\text{H}_2\text{O}$) und das *Calciumsalz* $2\text{H}_2\text{O}$ (statt $3\text{H}_2\text{O}$). Letzteres erhielt er in Warzen, ersteres bald in Warzen, bald in büschelförmigen Nadeln. Ganz so verhielten sich auch unsere Salze, so lange sie nicht gehörig gereinigt waren. Es ist deshalb wohl anzunehmen, daß sich aus Dichlorhippursäure genau dieselbe Dichlorbenzoësäure bildet, wie die aus Benzoësäure.

Später stellte R. Otto*) eine Dichlorbenzoësäure dar durch Behandeln von *Chlorbenzö-Sulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2 \cdot \text{SO}_3$ mit PCl_5 . Nach seinen Angaben glich sie der aus Dichlorhippursäure erhaltenen, schmolz aber bereits bei 170°. Das (aus Alkohol) krystallisirte Baryumsalz enthielt 2 bis $3\text{H}_2\text{O}$.

Eine von unserer Säure wahrscheinlich verschiedene *Dichlorbenzoësäure* (= *Dichlorsalylsäure*?) hat Kekulé beobachtet**). Das durch Destillation von Salicylsäure mit PCl_5 erhaltene *Chlorsalylsäure-Chlorid*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO} \cdot \text{Cl}$, wird nämlich bei jeder erneuten Destillation chlorreicher und liefert dann mit Alkohol den bei 245° siedenden Dichlorbenzoëäther, während wir den Siedepunkt dieses Aethers bei 262 bis 263° fanden. Merkwürdig ist, daß dieser Aether beim Behandeln mit Kali oder Ammoniak stets Derivate der *Monochlorsalylsäure* liefert.

II. Trichlorbenzoësäure.

1) Trichlorbenzoësäure aus Trichlortoluol.

Trichlorbenzoësäure läßt sich leicht darstellen, wenn *Trichlortoluol-Trichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ (3 — 3), mit Wasser auf 260° erhitzt wird. Bei 200° findet keine Umsetzung statt;

*) Diese Annalen CXXIII, 226.

***) Dasselbst CXVII, 155.

erst gegen 250° tritt die Spaltung ein und ist bei höherer Temperatur vollständig. Man filtrirt die gebildete Säure und löst sie durch Kochen mit Ammoniak. Das Kochen muß lange fortgesetzt werden, da sich die rohe Säure nur langsam in Ammoniak löst, wahrscheinlich weil derselben noch Spuren unveränderten Chlorids hartnäckig anhängen. Beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung krystallisirt das Ammoniaksalz aus, welches man nur durch eine Säure zu zerlegen braucht, um die Trichlorbenzoësäure sofort rein zu erhalten. — Oder man bindet die rohe Säure an Baryt und zerlegt das reine Barytsalz durch Salzsäure.

1. 0,2105 Grm. gaben 0,290 CO_2 und 0,244 gaben 0,030 H_2O .
2. 0,2365 Grm. gaben 0,452 AgCl .

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
C_7	84	37,2	37,5	—
H_3	3	1,3	1,4	—
Cl_3	106,5	47,2	—	47,2
O_2	82	14,3	—	—
	225,5	100,0		

Die *Trichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in kleinen weißen Nadeln, die getrocknet eine seidglänzende Masse bilden. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich viel leichter in heißem. In kaltem absolutem Alkohol löst sie sich leicht. Sie schmilzt bei 163° und sublimirt in langen feinen Nadeln. Es ist sehr bemerkenswerth, daß die Spaltung des Chlorids 3 — 3 so glatt erfolgt, während, wie oben gezeigt wurde, die aus der Zersetzung von 2 — 3 hervorgehende Dichlorbenzoësäure bei Weitem nicht so rein ist. Die Schmelzpunkte der gechlorten Benzoësäuren zeigen einige Eigenthümlichkeit :

	Benzoësäure	121°
Para-Chlorbenzoësäure	236°	Ortho-Chlorbenzoësäure 153°
	Dichlorbenzoësäure	201°
	Trichlorbenzoësäure	163° .

Janasch*) hat Trichlorbenzoësäure bereits früher erhalten, durch Behandeln des Trichlortoluols (3—0) mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure. Seine Angaben stimmen mit den unsrigen völlig überein. Der von ihm eingeschlagene Weg ist zur Darstellung größerer Mengen der Säure ungeeignet.

Das *Ammoniak*salz, $C_7H_2Cl_3O_2(NH_4)$, krystallisirt leicht in feinen Nadeln oder Blättchen. Es ist in kaltem Wasser nicht besonders leicht löslich und verliert über Schwefelsäure Nichts an Gewicht.

1. 0,650 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,265 Pt.
2. 0,679 Grm. gaben ebenso 0,267 Pt.
3. 0,5115 Grm. gaben 0,199 Pt.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$C_7H_2Cl_3O_2$	224,5	—	—	—	—
NH_4	18	7,4	7,6	7,5	7,5
	242,5.				

Das *Baryum*salz, $2[(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba] + 7H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem. Es verliert schon über Schwefelsäure fast alles Krystallwasser.

1. 0,8395 Grm. verloren über Schwefelsäure $0,0665 H_2O = 7,9 pC$.
2. 0,451 Grm. verloren bei 160° $0,041 H_2O$ und gaben 0,162 $BaSO_4$.
3. 1,022 verloren $0,0975 H_2O$.
4. 1,0485 verloren $0,100 H_2O$.

	Berechnet		Gefunden		
			2.		
$2 C_7H_2Cl_3O_2$	449	—	—	—	—
Ba	137	23,4	—	23,3	—
	586		2.	3.	4.
$\frac{7}{2} H_2O$	63	9,7	9,1	9,7	9,5
	649.				

*) Diese Annalen CXLII, 301.

Das *Calciumsalz*, $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Es ist in kochendem Wasser leichter löslich als das *Baryumsalz*.

0,450 Grm. gaben 0,031 H_2O und 0,050 CaO .

	Berechnet		Gefunden
2 $C_7H_2Cl_3O_2$	449	91,8	—
Ca	40	8,2	8,5
	489	100,0	
2 H_2O	36	6,8	6,9
	525.		

Das *Strontiumsalz*, $2C_7H_2Cl_3O_2 \cdot Sr + 4H_2O$, krystallisirt in kleinen weissen Krystallnadeln.

1. 0,5635 Grm. gaben 0,068 H_2O und 0,1555 $SrSO_4$.

2. 0,529 Grm. gaben 0,063 H_2O und 0,1415 $SrSO_4$.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
2 $C_7H_2Cl_3O_2$	449	—	—	—
Sr	87,6	14,4	14,7	14,4
	536,6			
4 H_2O	72	11,8	12,0	11,9
	608,6.			

Das *Magnesiumsalz* ist äußerst leicht löslich. — Das *Zinksalz* krystallisirt in sehr feinen Nadeln. — Das *Bleisalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in heissem. — Das *Kupfersalz* ist ein grüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_7H_2Cl_3O_2(C_2H_5)$, wurde aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt. Der durch Wasser gefällte, mit Alkalien gewaschene Aether wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2905 Grm. gaben 0,496 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	42,0	42,1.

Der Aether ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in langen flachen Nadeln. Schmelzpunkt 65° . Riecht obstartig.

Das *Chlorid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot COCl$, erhält man durch Zersetzen der Säure mit etwas überschüssigem PCl_5 und Fractioniren. Die zwischen 270 und 274° übergehenden Antheile erstarren sehr bald. Das reine Chlorid schmilzt bei etwa 41° und siedet fast unzersetzt bei 272° . Es ist in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff äußerst leicht löslich.

Das *Amid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CONH_2$, erhält man, wenn man das Chlorid portionenweise in abgekühltes concentrirtes Ammoniak einträgt. Das ausgeschiedene Product wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

0,281 Grm. gaben 0,542 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	47,4	47,1.

Das *Amid* krystallisirt aus Benzol in blendend weissen feinen Nadeln. Es schmilzt bei $167,5^{\circ}$, ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, löst sich in kochendem Benzol ziemlich leicht, fast gar nicht in kaltem. In kaltem absolutem Alkohol ist es leicht löslich, in kochendem Schwefelkohlenstoff oder Aether sehr schwer, in kaltem so gut wie gar nicht löslich.

Der *Aldehyd*, $C_6H_2Cl_3 \cdot COH$, bildet sich beim Erhitzen des *Trichlortoluol-Bichlorids*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CHCl_2$ (3 — 2), mit Wasser auf 260° . Der erstarrte Röhreninhalt wird abfiltrirt, durch Auskochen mit Ammoniak die entstandene Säure entfernt und der rückständige rohe Aldehyd in Alkohol gelöst. Man schüttelt die alkoholische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natrium-Bisulfit, filtrirt das entstandene Doppelsalz ab, löst es, unter gelindem Erwärmen, in Wasser und zerlegt die filtrirte wässrige Lösung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

1. 0,2165 Grm. gaben 0,317 CO₂.
2. 0,206 Grm. gaben 0,428 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C ₇	84	40,1	39,9	—
H ₃	3	1,4	—	—
Cl ₃	106,5	50,9	—	51,3
O	16	7,6	—	—
	209,5	100,0		

Der *Aldehyd* bildet sehr feine weisse Nadeln. Er schmilzt bei 110 bis 111° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen; die Dämpfe haben einen stechenden Geruch. In kochendem Wasser ist er unlöslich, in Alkohol löst er sich leicht.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Aldehyds einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffgases, so erhält man einen weissen, amorphen, pulverigen Niederschlag, in Alkohol unlöslich, offenbar C₇H₃Cl₃S.

Nitro-Trichlorbenzoesäure, C₆H(NO₂)Cl₃.CO₂H. Man trägt Trichlorbenzoesäure in ein Gemisch gleicher Raumeile höchst concentrirter Salpetersäure und Vitriolöl ein und erhält einige Zeit in gelindem Kochen. Nach dem Erkalten gießt man das Säuregemisch in Wasser, bindet die gefällte Säure an Baryt und zerlegt das durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz durch Salzsäure.

0,3035 Grm. gaben 0,481 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39,3	39,2.

Die *Nitro-Trichlorbenzoesäure* ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig in siedendem, daraus beim Erkalten in kleinen weissen kurzen Nadeln krystallisirend. Schmelzpunkt 220°; in Alkohol, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich.

Das *Baryumsalz*, $2(\text{C}_7\text{H}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3\text{O}_2) \cdot \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet ein schweres, krystallinisches, feines Pulver, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich.

0,5035 Grm. gaben 0,027 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
$(\text{C}_7\text{HCl}_3(\text{NO}_2)\text{O}_2)_2\text{Ba}$	676	—	—
$2\text{H}_2\text{O}$	36	5,1	5,3
	<hr/>		
	712.		

Das *Calciumsalz*, $2[2(\text{C}_7\text{HCl}_3(\text{NO}_2)\text{O}_2) \cdot \text{Ca}] + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine, weisse, kurze Nadeln, die in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,888 Grm. gaben 0,0375 H_2O und 0,081 CaO .

	Berechnet		Gefunden
$2\text{C}_7\text{HCl}_3(\text{NO}_2)\text{O}_2$	539	—	—
Ca	40	6,9	6,3
	<hr/>		
	579		
$\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	27	4,4	4,2
	<hr/>		
	606.		

Wir benutzen die Gelegenheit um mitzutheilen, dafs es uns nicht gelungen ist, diese Säure durch Oxydation von *nitriertem Trichlortoluol*, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, zu bereiten.

Trichlortoluol (3 — 0) löst sich in höchst concentrirter Salpetersäure. Die nur gelinde erhitzte Lösung liefs auf Zusatz von Wasser ein Oel fallen, das bald erstarrte. Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Substanz entsprach der Formel $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_3(\text{NO}_2)$. — Schmelzpunkt 58° .

0,2325 Grm. gaben 0,419 AgCl .

	Berechnet	Gefunden
Cl	44,2	44,5.

Dieses *Nitro-Trichlortoluol* wurde von dem gewöhnlich angewandten Chromsäuregemisch (die Schwefelsäure mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt) nicht angegriffen.

Amido-Trichlorbenzoësäure, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, stellt man am Besten dar, indem man Nitro-Trichlorbenzoësäure

mit dem doppelten Gewicht Zinn und *überschüssiger concentrirter* Salzsäure kocht, bis alle Säure in Lösung gegangen ist. Man verdünnt dann die Flüssigkeit mit Wasser und krystallisirt die nach einiger Zeit gefällte Säure aus Wasser um.

0,260 Grm. gaben 0,467 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	44,3	44,4.

Die *Amido-Trichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in feinen kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 210° und ist auch in kochendem Wasser schwer löslich. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Mineralsäuren daraus gefällt. Durch den Eintritt der *drei* Chloratome sind die basischen Eigenschaften der Amidobenzoësäure erheblich geschwächt. Zwar löst sich die Amido-Trichlorbenzoësäure noch in concentrirter Salzsäure, wird aber aus dieser Lösung schon durch Wasser gefällt. Dagegen verbindet sie sich leicht mit Basen.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7HCl_3(NH_2)O_2) \cdot Ba + 3H_2O$, krystallisirt in kurzen flachen Säulen und ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

0,6805 Grm. gaben 0,055 H_2O und 0,241 $BaSO_4$.

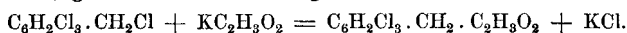
	Berechnet		Gefunden
$2 C_7HCl_3(NH_2)O_2$	479	77,8	—
Ba	137	22,2	22,4
	616	100,0	
$3 H_2O$	54	8,1	8,1
	670.		

Natrium-Amalgam wirkt auf die Säure chlorentziehend. Ueber das Reductionsproduct werden wir später berichten.

Alkohol der Trichlorbenzoësäure, $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_2HO$.

Wir haben bereits auf S. 291 in Bd. CL dieser Annalen mitgetheilt, dafs das *Trichlortoluol-Chlorid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_2Cl$ (3 — 1), sehr leicht doppelte Zersetzungen eingeht. So

braucht man nur diesen Körper mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat am aufrechtstehenden Kühler zu kochen, um sehr bald eine Abscheidung von Chlor wahrzunehmen, gemäß der Gleichung



Es wird in der That nur Ein Chloratom als KCl abgeschieden; doch ist es, um die Zersetzung vollständiger zu machen, vortheilhaft, das Gemenge von 3 — 1, Alkohol und Kaliumacetat im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° zu erhitzen. Ist keine Abscheidung von KCl mehr bemerkbar, so filtrirt man es, wascht das KCl mit Alkohol aus und destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Rückstand versetzt man mit Wasser, wobei ein Oel niederfällt, das in kürzerer oder späterer Zeit erstarrt. Die erhaltenen abgepressten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und führten dann zur Formel des freien Trichlorbenzylalkohols $C_7H_5Cl_3O$.

1. 0,238 Grm. gaben 0,483 AgCl.
2. 0,309 Grm. gaben 0,6285 AgCl.
3. 0,181 Grm. gaben 0,050 H₂O und 0,270 CO₂.
4. 0,2485 Grm. gaben 0,059 H₂O und 0,371 CO₂.
5. 0,264 Grm. gaben 0,5375 AgCl.
6. 0,2185 Grm. gaben 0,3215 CO₂.

Berechnet		Gefunden						Berechnet				
Trichlorbenzyl- Alkohol		1.	2.	3.	4.	5.	6.	Essigs. Tri- chlorbenzyl				
C ₇	84	39,7	—	—	40,7	40,6	—	40,1	C ₉	108	42,6	
H ₅	5	2,4	—	—	3,0	2,6	—	—	H ₇	7	2,8	
Cl ₃	106,5	50,3	50,1	50,2	—	—	50,3	—	Cl ₃	106,5	42,0	
O	16	7,6	—	—	—	—	—	—	O ₂	32	12,6	
<hr/>								<hr/>				
211,5		100,0.								253,5		100,0.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, daß unser Product wesentlich aus freiem Trichlorbenzylalkohol bestand und nicht aus dessen Essigäther. Völlig rein haben wir diesen Körper vorläufig nicht erhalten, denn der Schmelz-

punkt der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate schwankte noch zu sehr. Wahrscheinlich waren demselben Spuren des Essigsäureäthers, vielleicht auch des Aethyläthers, $C_7H_4Cl_3(C_2H_5)O$, oder von unzersetztem Chlorid 3 — 1 beigemischt. Jedenfalls beweisen unsere Zahlen, daß durch den Eintritt der drei Chloratome in den Benzylalkohol die alkoholischen (basischen) Eigenschaften des letzteren erheblich gemindert worden sind, so daß die Essigsäureverbindung, wenn überhaupt existirend, jedenfalls sehr unbeständig ist.

Um uns endlich von der Alkoholnatur unseres Präparates, dessen Reindarstellung wir einstweilen nicht verfolgt haben, zu überzeugen, haben wir den Alkohol in bekannter Weise mit Chromsäurelösung gekocht, und dabei eine Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der Trichlorbenzoësäure zeigte.

2) Trichlorbenzoësäure aus Benzoësäure.

Obgleich die oben nachgewiesene Identität der Dichlorbenzoësäure mit Para-Dichlorbenzoësäure es als wahrscheinlich erscheinen liefs, daß auch die Trichlorbenzoësäure aus Trichlortoluol identisch ist mit der Säure aus Benzoësäure, so haben wir es doch für wünschenswerth erachtet, diese Vermuthung durch den Versuch zu prüfen. Das Resultat entsprach vollkommen den Erwartungen.

Um Dichlorbenzoësäure in Trichlorbenzoësäure zu verwandeln, braucht man erstere nur mit concentrirter Chlorkalklösung in gelindem Sieden zu erhalten, die neutrale Lösung mit HCl zu fällen und das Behandeln der aus neutraler Lösung gefällten Säure mit Chlorkalklösung so oft zu wiederholen, bis alle Säure in Trichlorbenzoësäure umgewandelt ist. Diese Umwandlung erfolgt aber weit schwieriger, als diejenige der Benzoësäure in Dichlorbenzoësäure, und so einfach auch diese Methode auf den ersten Blick scheint, so

dürfte man doch weit rascher zum Ziele kommen, wenn man sich Trichlorbenzoësäure durch Zerlegen des Toluolchlorids 3 — 3 bereitet. Schon der Umstand, dafs auf letzterem Wege unmittelbar eine fast reine Säure gewonnen wird, spricht zu Gunsten dieses Verfahrens.

Die nach Obigem aus Benzoësäure bereitete Trichlorbenzoësäure enthält fast immer noch mehr oder weniger Dichlorbenzoësäure. Um sie von letzterer zu befreien, verwandelt man sie durch Alkohol und Salzsäure in den Aethyläther. Der Aether der Trichlorsäure ist fest, derjenige der Dichlorsäure flüssig. Den erhaltenen festen Aether reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Abpressen, und zerlegt ihn dann durch concentrirtes Aetzkali.

Die so erhaltene *Trichlorbenzoësäure* ist von der in Obigem beschriebenen Säure in nichts verschieden.

0,148 Grm. gaben 0,279 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	47,2	46,7.

Das *Baryumsalz* entsprach der Formel $2[(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba] + 7H_2O$.

0,2485 Grm. verloren bei 150° 0,0245 H₂O und gaben 0,088 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,4	23,1
H ₂ O	9,7	9,9.

Das *Calciumsalz* war nach der Formel $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ca + 2H_2O$ zusammengesetzt.

0,457 Grm. verloren Nichts über Schwefelsäure, aber bei 160° 0,0295 H₂O und gaben 0,050 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8,2	8,4
H ₂ O	6,8	6,4.

Der *Aether* bildet grofse Krystalle von aromatischem Geruch. Schmelzpunkt 65°.

Diese Angaben stimmen völlig überein mit dem oben Mitgetheilten.

Wir theilen anhangsweise vorläufige Beobachtungen über höhere Benzoylderivate mit, von deren Weiterverfolgung wir einstweilen Abstand genommen haben.

Tetrachlorbenzoesäure, $C_7H_2Cl_4O_2$, haben wir erhalten beim Erhitzen von *Tetrachlortoluol-Trichlorid*, $C_6HCl_4 \cdot CCl_3$ (4—3), mit Wasser auf 280° . Man filtrirt den Röhreninhalt ab und zieht, durch anhaltendes Kochen mit NH_3 , die gebildete Säure aus. Dieselbe zeigte bei verschiedenen Darstellungen den ziemlich constanten Schmelzpunkt 187° . — Das *Baryumsalz* krystallisirte in feinen weissen Nadeln. — Da sich Dichlorbenzoesäure bereits nur sehr langsam durch Chlorkalklösung in die Trichlorsäure umwandelt, so ist es sehr unwahrscheinlich, dafs man auf diesem Wege die Tetrachlorsäure wird darstellen können.

Der *Aldehyd* dieser Säure scheint beim Erhitzen des *Tetrachlortoluol-Bichlorids*, $C_6HCl_4 \cdot CHCl_2$, mit Wasser auf 280° zu entstehen. Aus dem abfiltrirten Röhreninhalt konnte durch Ammoniak etwas Säure (wahrscheinlich Tetrachlorbenzoesäure) ausgezogen werden, und die Lösung des Rückstandes in wässrigem Alkohol schied beim Schütteln mit Bisulfit ein krystallinisches Doppelsalz aus.

Der *Alkohol*, $C_7H_4Cl_4O$, der Tetrachlorbenzoesäure bildete sich direct beim Erhitzen von Tetrachlortoluolchlorid, $C_6HCl_4 \cdot CH_2Cl$, mit absolutem Alkohol und Kaliumacetat auf 180° . Man filtrirt das abgeschiedene KCl ab, wäscht mit Alkohol, zieht den Alkohol ab, fällt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das nach einigen Tagen erstarrende Oel nach dem Abpressen aus Wasser oder verdünntem Weingeist um.

0,2055 Grm. gaben 0,478 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	57,7	57,5.

Auch hier bedingt es offenbar die saure Natur des Chlors, dafs der zunächst gebildete Essigäther offenbar von nur sehr geringer Beständigkeit ist.

Pentachlorbenzylalkohol, $C_6Cl_5 \cdot CH_2HO$, haben wir, wie den Tetrachloralkohol, direct erhalten beim Erhitzen von $C_6Cl_5 \cdot CH_2Cl$ mit absolutem Alkohol und Kaliumacetat auf 200° . Die Abscheidung des Alkohols geschah, indem das Chlorkalium mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde derselbe aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,2975 Grm. gaben 0,332 CO_2 und 0,033 H_2O .
2. 0,2135 Grm. gaben 0,550 $AgCl$.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	29,9	30,4	—
H_3	3	1,1	1,2	—
Cl_5	177,5	63,3	—	63,6
O	16	5,7	—	—
	280,5	100,0.		

Der *Pentachlorbenzylalkohol* krystallisirt in feinen, weissen, kurzen Nadeln. Schmelzpunkt 193° . — Er ist in Wasser und kaltem absolutem Alkohol unlöslich, und löst sich wenig in siedendem Alkohol. — Als wir den Alkohol mit Kalium-Bichromat und Schwefelsäure, die mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser verdünnt war, längere Zeit kochten, verschwand aller Alkohol, ohne dafs eine Spur einer organischen Säure nachgewiesen werden konnte. — Auch beim Erhitzen des Chlorids 5 — 1 mit einer alkoholischen Lösung von KHS trat Abscheidung von KCl ein, indem vielleicht $C_7H_3Cl_5S$ gebildet wurde.

Da sich das Chlorid 5 — 2 mit Wasser selbst bei 300° nicht umsetzt, so konnte ein *Pentachlor-Benzaldehyd* nicht gewonnen werden, und da es uns nicht gelang, ein *Perchlor-Toluol*, $C_6Cl_5 \cdot CCl_3$, darzustellen, so halten wir die Existenz von *Pentachlor-Benzoësäure* überhaupt für unwahrscheinlich.

St. Petersburg, Juni 1869.