

Die Gründe, welche für das Vorhandensein des Radicals $C_4H_3O_2$ in der Essigsäure, des Radicals C_4H_5 im Weingeist sprechen, beanspruchen wir nach der vorstehenden Untersuchung für die Annahme des Radicals $C_{14}H_4S_2O_6$ in der Sulfobenzoësäure; ebensowenig wie jene Radicale kann man dieses isoliren, man kann es aber an die Stelle des Wasserstoffs in die Typen einführen. Es hiefse den Thatsachen geradezu widersprechen, wenn man die Sulfobenzoësäure noch fernerhin als gepaarte Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure u. s. w. aufführen wollte.

7) Ueber die Chlorbenzoësäure ;

von Denselben.

In der vorhergehenden Abhandlung führten wir das Auftreten des Chlorbenzoylchlorürs bei der Destillation des Sulfobenzoylchlorürs an; die Zersetzung scheint einfach und nach folgender Gleichung vor sich zu gehen :



in der Wirklichkeit findet aber Abscheidung einer bedeutenden Menge Kohle statt, die vielleicht als secundäres Product zu betrachten ist, da die Reaction erst weit über 300° vor sich geht. Wie dem auch sein mag, das Destillat besteht im Wesentlichen aus Chlorbenzoylchlorür und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und *Chlorbenzoësäure* $C_{14}H_5ClO_4$. Am leichtesten wird sie aus dem Chlorür durch Kochen mit Kali und Fällen der kalischen Lösung mit Salzsäure dargestellt. — Aus der heißen wässerigen Lösung setzt sie sich in kleinen gelben Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle nicht entfärbt werden können; man erhält sie vollkommen weiß, wenn sie

erst an eine Base gebunden und aus der Lösung des Salzes mit einer Säure abgeschieden wird. In kaltem Wasser ist sie schwer, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether löslich; aus der Lösung in Weingeist krystallisirt sie in kleinen, concentrisch vereinigten Prismen; nie gleichen die Krystalle der Salicylsäure. Sie schmilzt bei ungefähr 140° , sublimirt aber schon früher in kleinen Nadeln.

1. 0,267 Grm. lieferten 0,518 Grm. CO_2 und 0,081 Grm. HO .

	gefunden	berechnet
C_{14}	53,5	52,9
H_5	3,2	3,3
Cl	22,9	—
O_4	20,4	—
	100,0.	

Die Lösung der Chlorbenzoësäure in Ammoniak verliert beim Verdunsten im Wasserbade viel Ammoniak, so daß der Rückstand fast reine Chlorbenzoësäure ist.

Das *Kali-* und *Natronsalz* konnten nicht in Krystallen erhalten werden, sie hinterblieben beim Verdampfen ihrer Lösungen als gummiartige Massen.

Chlorbenzoësaurer Baryt $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{BaClO}_4 + 3 \text{ aq.}$ Kleine, in Wasser leicht lösliche, nadelförmige Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

1. 0,122 Grm. verloren bei 100° 0,0125 Grm. Wasser.

2. 0,439 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt.

3. 0,097 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,050 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
Wasser	10,8	10,2	—	—
Baryum	30,4	—	30,3	30,2

Chlorbenzoësaurer Kalk $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{CaClO}_4 + 3 \text{ aq.}$ — Leicht lösliche, kleine schuppige Krystalle; bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser.

1. 0,362 Grm. verloren bei 100° 0,048 Grm. Wasser;
2. 0,145 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,057 Grm. schwefelsauren Kalk.

	berechnet	gefunden
Wasser	13,3	13,2
Calcium	11,3	11,5

Das *Bleisalz* ist ein weißer Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° nicht mehr an Gewicht verliert, dabei aber theilweise schmilzt und gelb wird.

Das *Kupfersalz* ist ein grüner Niederschlag.

Chlorbenzoësaures Silberoxyd $C_{14}H_4AgClO_4$. — Weißer, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferten 0,2265 Grm. 0,093 Grm. Silber.

	berechnet	gefunden
Silber	40,9	41,2

Nitrochlorbenzoëssäure $C_{14}H_4(NO_4)ClO_4$. — Die Chlorbenzoëssäure löst sich langsam in rauchender Salpetersäure; vermischt man die Lösung nach einigen Stunden mit Wasser, so entsteht sogleich kein Niederschlag, aber während mehrerer Tage setzen sich wasserhelle Tafeln der Nitrochlorbenzoëssäure ab. — In Weingeist und Aether sind sie leicht löslich und krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in Prismen; in Wasser schmelzen sie beim Erwärmen, lösen sich dann in der Siedhitze, ohne sich aber beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die trockene Säure schmilzt erst bei 118°.

Nitrochlorbenzoësaurer Baryt $C_{14}H_4Ba(NO_4)ClO_4 + 2 aq$. — Leicht lösliche, warzige Krystalle, die bis 100° das Krystallwasser verlieren.

1. 0,2395 Grm. verloren bei 100° 0,0155 Grm. Wasser.
2. 0,223 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0975 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Wasser	6,3	6,4
Baryum	25,4	25,6

Nitrochlorbenzoësäures Silberoxyd $C_{14}H_3Ag(NO_4)ClO_4$
 + aq. (?). — Aus der concentrirten Lösung der Säure fällt Silbersalpeter kleine, glänzende Blättchen, die sich beim Kochen der Flüssigkeit nicht schwärzen und in Wasser ziemlich löslich sind.

0,212 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,095 Grm. Chlorsilber.

Silber, berechnet nach der Formel $C_{14}H_3Ag(NO_4)ClO_4$
 + aq. = 34,0 pC.; gefunden 33,8 pC.

Chlorbenzoësäureäther $C_{14}H_4Cl(C_4H_5)O_4$. — Er wird durch Erhitzen des Chlorürs mit Weingeist oder der Säure mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt; man fällt und wäscht ihn mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. — Wie Benzoësäureäther riechendes und bei etwa 245° siedendes Liquidum.

0,2863 Grm. lieferten 0,226 Grm. Chlorsilber.

	gefunden	berechnet
Chlor	19,0	19,1

In einer Mischung von 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil concentrirter Salpetersäure löst er sich; verdünnt man nach 24 Stunden mit Wasser, so wird ein Oel abgeschieden, das sich nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt. Diese sind ohne Zweifel *Nitrochlorbenzoësäureäther* und können aus weingeistiger Lösung grofs und wasserhell erhalten werden.

Chlorbenzoylchlorür $C_{14}H_4ClO_2$. Wie schon oben erwähnt tritt diese Verbindung als Zersetzungsproduct des Sulfobenzoylchlorürs auf. Am vortheilhaftesten erhitzt man 1 Aequivalent Sulfobenzoësäure und 2 Aequivalent Phosphorchlorid in einer Retorte, so lange noch flüssige Destillationsproducte

übergehen und rectificirt diese mit eingesenktem Thermometer. Durch wiederholte Rectificationen gewinnt man ein gelbliches, bei etwa 285° siedendes Liquidum, das von kochendem Wasser in einigen Stunden in Salzsäure und Chlorbenzoësäure zerlegt und auch von verdünntem Kali und Ammoniak nur langsam angegriffen wird; mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bildet es dagegen sogleich Chlorbenzamid und Salmiak. — Diese Zersetzungen deuten auf das Chlorür der Chlorbenzoësäure. Bei der Analyse zeigte sich aber, dafs es noch mit andern, durch Destillation nicht zu entfernenden Stoffen verunreinigt war, da zu wenig Chlor (34,3 und 34,9 pC.) und auch noch Schwefel (1,0 pC.) gefunden wurde.

Das aus der Chlorbenzoësäure mit Phosphorchlorid dargestellte Chlorür war dagegen eine wasserhelle, stark lichtbrechende, bei etwa 225° siedende Flüssigkeit. Diese wurde analysirt.

0,2955 Grm. lieferten 0,49 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
Chlor	40,6	40,4

Chlorbenzamid N $\left\{ \begin{array}{l} C_{14}H_4ClO_2 \\ H \\ H \end{array} \right.$. — Das Chlorbenzoylchlorür

löst sich in concentrirtem Ammoniak unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung gelber, blättriger Krystalle von Chlorbenzamid, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist reinigt. — Sie lösen sich leicht in Weingeist und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmelzen bei 122° und sublimiren bei dieser Temperatur in geringer Menge.

1. 0,2895 Grm. lieferten 0,582 Grm. CO₂ u. 0,1175 Grm. HO
2. 0,276 " " 0,549 " " 0,107 " "
3. 0,1572 " " 0,01369 " Stickstoff.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C ₁₄	53,8	54,8	54,3	—
H ₆	3,9	4,5	4,3	—
Cl	23,0	—	—	—
N	9,0	—	—	8,7
O ₂	10,3	—	—	—
100,0.				

Eine Chlorbenzoësäure ist schon von Chiozza durch Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid und Zersetzen des Destillats mit Wasser dargestellt. Dieser Chemiker giebt an, dafs sie mit der Salicylsäure die grösste Aehnlichkeit besitze; unsere Chlorbenzoësäure konnte nie in grösseren Nadeln erhalten werden. Einige vorläufige Versuche zeigten uns, dafs beide Chlorbenzoësäuren, aus der Salicylsäure und Sulfobenzoësäure dargestellt, nicht identisch sind.

Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure schmilzt bei etwa 130°, die aus Sulfobenzoësäure bei etwa 140°.

Chlorbenzoësaurer Baryt aus Sulfobenzoësäure enthält 3 Aequivalente Krystallwasser; dasselbe Salz aus Salicylsäure dargestellt enthält kein Krystallwasser.

Chlorbenzoësaurer Kalk aus Sulfobenzoësäure enthält 3 Aequivalent Krystallwasser; dasselbe Salz aus Salicylsäure dargestellt enthält nur 2 Aequivalent Krystallwasser. Dieses letztere lieferte bei der Analyse :

0,5666 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,053 Grm. Wasser.

0,27 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,1025 Grm. schwefelsauren Kalk. Für $C_{14}H_4CaClO_4 + 2 \text{ aq.}$ ist :

	berechnet	gefunden
Wasser	9,3	9,3
Calcium	11,3	11,2