

sie schöne citrongelbe Nadeln, welche bei 193° schmolzen, und hiernach und nach ihrem Verhalten gegen Ammoniak, Barytwasser etc. Erythrooxyanthrachinon waren. Eine eingehendere Untersuchung gestattete das beschränkte Material nicht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

514. P. Tust: Ueber Tetrachlorbenzoësäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 1. August.)

Der Besitz einer grösseren Menge Tetrachlorphtalsäure¹⁾ gab Anlass zu dem Versuch, von ihr aus zu einer Tetrachlorbenzoësäure von bekannter Stellung überzugehen. Der Versuch gelingt leicht in folgender Weise.

Durch Umkrystallisiren gereinigte²⁾ Tetrachlorphtalsäure wird mit ihrem 2—3 fachen Gewicht Eisessig 3—4 Stunden im Rohr auf 300° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht kräftig Kohlensäure. Der Rohrinhalt, welcher meist vollständig krystallinisch erstarrt ist, wird behufs Verjagung des Eisessigs auf dem Wasserbade erhitzt und das gelbliche Product durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Tetrachlorbenzoësäure krystallisirt dabei aus, während kleinere Mengen von Tetrachlorphtalsäure in Lösung bleiben.

Tetrachlorbenzoësäure, $\overset{2.3}{\underset{4.5}{\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H} \cdot \text{C O}_2\text{H}}}$, ist in Wasser äusserst schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Aus diesen Lösungen, namentlich aus der wässrigen, krystallisirt sie in langen farblosen Nadeln aus. In Ligroïn ist die Tetrachlorbenzoësäure etwas schwerer löslich, die sich hierbei ausscheidenden Nadeln zeichnen sich jedoch durch hübschen seidenartigen Glanz aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°C . Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
C	32.43	32.30 pCt.
H	1.23	0.76 „
Cl	53.71	54.61 „

¹⁾ Für die freundliche Zuwendung derselben bin ich den Leitern der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse zu bestem Dank verpflichtet.
Liebermann.

²⁾ Ann. d. Chemie, Bd. 238, S. 318.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes der Tetrachlorbenzoë-säure giebt mit Chlorcalcium-, Chlorbaryum-, Kupfervitriol- und Bleizuckerlösung Fällungen der entsprechenden Salze der Säure. Das Calcium- und das Baryumsalz sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten scheiden sich dieselben in langen farblosen Nadeln aus. Das Kupfer- und das Bleisalz sind in Wasser unlöslich.

Tetrachlorbenzoësaurer Kalk, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CO}_2)_2 + 4\text{aq}$,

	Gefunden	Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CO}_2)_2 + 4\text{aq}$
H_2O	12.13	12.50 pCt.,

in der entwässerten Substanz

Ca	7.02	7.16 »
-------------	------	--------

Tetrachlorbenzoësaures Kupfer, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CO}_2)_2 + 3\frac{1}{2}\text{aq}$. Das wasserhaltige Salz ist hellblau und wird beim Entwässern grün. Das Trocknen geschah bei 125°C .

	Gefunden	Ber. für $\text{Cu}(\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CO}_2)_2 + 3\frac{1}{2}\text{aq}$
H_2O	9.97	9.78 pCt.,

in der entwässerten Substanz

Cu	10.61	10.87 »
-------------	-------	---------

Tetrachlorbenzoësäure-Aethyläther, $\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte alkoholische Lösung und 24stündigem Stehen erhalten. Derselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich und wird am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Der Aether krystallisirt in langen, sternförmig gruppirten farblosen Nadeln die bei 34.5°C . schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
C	37.82	37.50 pCt.
H	2.05	2.08 »
Cl	49.32	49.30 »

Eine Tetrachlorbenzoësäure ist bereits von Beilstein und Kuhlberg ¹⁾ aus Tetrachlorbenzotrichlorid dargestellt worden, welche die Stellung $\text{CO}_2\text{H}:\text{Cl}_4 = 1:2:3:4:6$ haben soll ²⁾. Hiernach wäre sie mit der vorstehenden isomer. Eine Entscheidung dieser Frage ist, da Beilstein und Kuhlberg ihre Säure nicht eingehender beschrieben haben, nicht möglich. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen (Beilst. u. Kuhlberg 187°C .) stimmen fast überein. In neuester Zeit haben ferner Claus und Bücher ³⁾ eine Tetrachlorbenzoësäure dargestellt, indem sie (2.3)- und (3.4)-Dichlorbenzoësäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzen. Der

¹⁾ Ann. d. Chemie, Bd. 152, S. 245.

²⁾ Beilstein, Handb., I. Aufl., S. 1111.

³⁾ Diese Berichte XX, 1621.

als noch nicht sicher angegebene Schmelzpunkt (165°) stimmt mit obiger Säure nicht überein.

Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})$. ^{2.3}_{4.5}⁶₁ Be-
hufs Nitrirung der Tetrachlorbenzoësäure wird diese mit abgeblasener
Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 und concentrirter Schwefelsäure
(die Säuren im Verhältniss 2:1) eine halbe Stunde lang im Sieden
erhalten. Die Umwandlung ist quantitativ. Beim Erkalten scheidet
sich das Nitroproduct alsbald in kleinen, schwach gelb gefärbten
Blättchen aus, vollständig aber erst nach Zusatz von Wasser. Die
Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure ist aus Alkohol und Aether sehr
leicht krystallisirbar. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Säure
zu Oeltropfen zusammen, welche anfangs unlöslich zu sein scheinen,
bei weiterem energischen Kochen aber in Lösung gehen und sich aus
dieser in silberglänzenden Blättchen wieder abscheiden.

Die Blättchen sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich;
beim Trocknen und schon beim Liegen an der Luft verlieren sie
ihren charakteristischen Atlasglanz. Die unter Wasser schmelzende
Substanz (I.) und die Krystalle (II.) sind übrigens, wie die Analyse
bestätigte, identisch und nur durch Wassergehalt unterschieden.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Cl	46.43	46.46	46.55 pCt.
N	4.35	—	4.59 »

Die Salze der Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure wurden analog den
Salzen der Tetrachlorbenzoësäure aus dem Ammoniaksalz dargestellt.

Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësaurer Baryt, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 + 2\frac{1}{2}\text{aq}$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in
kleinen farblosen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
		für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 + 2\frac{1}{2}\text{aq}$
H ₂ O	5.36	5.69 pCt.,

in der entwässerten Substanz

Ba	18.32	18.37 »
----	-------	---------

Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësaurer Kalk, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2)_2$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden
Blättchen. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2)_2$
Ca	5.77	6.02	6.15 pCt.

Tetrachloranthranilsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H})$. ^{2.3}_{4.5}⁶₁ Die Re-
duction der Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure wird am besten in der Weise

bewerkstelligt, dass man das Nitroproduct in ein zum Sieden gebrachtes Gemisch von rauchender Salzsäure und der vierfachen Menge granulirten Zinns einträgt. Das Nitroproduct wird unter Aufschäumen sehr schnell reducirt und scheidet sich in weissgrauen Flocken aus, die nach kurzer Zeit abfiltrirt und auf Porcellan getrocknet werden. Die Tetrachloranthranilsäure ist in Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen sehr leicht in gewöhnlichem Alkohol mit röthlicher Farbe. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen der Säure mit Wasser wird dieselbe fast farblos erhalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2H$
Cl	51.72	51.63 pCt.
C	30.66	30.54 »
H	0.92	1.09 »

Von den Salzen der Tetrachloranthranilsäure fallen das Calcium-, Baryum- und Kupfersalz beim Versetzen einer wässrigen Lösung von tetrachloranthranilsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Kupferacetatlösung, als in Wasser unlösliche Flocken aus.

Tetrachloranthranilsaurer Kalk, $Ca(C_6Cl_4NH_2 \cdot CO_2)_2$, bei 125^0 getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6Cl_4NH_2 \cdot CO_2)_2$
Ca	6.50	6.80 pCt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

515. C. Liebermann und Otto N. Witt: Ueber Azine des Chrysochinons.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der, wie es scheint, allgemeinen Anwendbarkeit der Azinreaction zur Bestimmung der Stellung von Diketonen und Diaminen lag es nahe, auch das Verhalten einiger höherer, meist zu den o-Diketonen gezählten Chinone (Chryso-, Pyren-, Pice-Chinon) mittelst der genannten Reaction zu untersuchen.

Das Chrysochinon liefert mit grosser Leichtigkeit wohl charakterisirte Azine, wenn man es mit Orthodiaminen in essigsaurer oder, noch besser, in wässrig-alkoholischer Bisulfidlösung zusammenbringt. Das zu den Versuchen benutzte Chinon war durch wiederholte Kry-