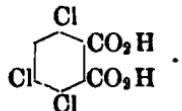


325. C. Graebe und S. Rostowzew: Ueber 3.4.6-Trichlor-phthalsäure.

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Wie der Eine von uns vor einem Jahre mitgetheilt hat, enthält die technische Dichlorphthalsäure immer eine mehr oder weniger grosse Beimengung einer Trichlorphthalsäure. Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, diese Säure zu isoliren und ihre Constitution zu ermitteln. Nach dem unten beschriebenen Verfahren ist es uns nun gelungen, diese Trichlorphthalsäure in reinem Zustande zu gewinnen und durch Ueberführen in Trichloranthranilsäure und in Trichloranilin ihre Structur festzustellen. Letzteres entspricht genau dem bekannten 2.4.5-Trichloranilin. Die in der technischen Säure vorhandene Trichlorphthalsäure enthält also die Chloratome in der Stellung, 3, 4 und 6.



Atterberg und Widmann hatten vor mehreren Jahren aus β -Pentachlornaphthalin und später Claus und Kautz aus Trichlor-o-xylool eine Trichlorphthalsäure erhalten, deren Anhydrid bei 157° schmilzt. Wir konnten bei unserer Säure den Schmelzpunkt niemals so hoch beobachten. Immerhin wäre es möglich, dass doch diese Säure mit der unseren identisch ist. Hr. D. Atterberg war so freundlich uns eine kleine Menge seines Pentachlornaphthalins zu schicken; doch gelang es uns nicht aus demselben eine genügende Menge Trichlorphthalsäure darzustellen, um die Frage endgültig zu entscheiden.

Darstellung und Eigenschaften der 3.4.6-Trichlor-phthalsäure.

Als Ausgangsmaterial wurden die Mutterlaugen benutzt, welche bei der Reindarstellung der 3.6-Dichlorphthalsäure erhalten werden. Zu diesem Zweck wird, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist, die technische Dichlorphthalsäure in den sauren Aethylester übergeführt und dieser aus Chlorkohlenstoff krystallisiert. In den Mutterlaugen befindet sich ein Gemenge von annähernd gleichen Theilen Dichlorphthalsäure- und Trichlorphthalsäure-Monoäthylester und ausserdem geringe Mengen eines neutralen Esters, dessen Bildung weiter unten besprochen wird. Nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs wird der Rückstand so lange auf 220—230° in einem

¹⁾ Diese Berichte 33, 2019 [1900].

Oelbad erhitzt, als noch Alkoholabspaltung eintritt. Beim Erkalten schwenkt man zweckmässig den Kolben in der Art um, dass sich das gebildete Anhydrid auf eine möglichst grosse Fläche vertheilt. Man erwärmt dann mit Wasser und verdünnt die Lösung bis keine Trübung mehr erfolgt. Es scheidet sich hierbei eine ölige Substanz aus, von der man die Flüssigkeit möglichst gut abtrennt. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und warm mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum gefällt. Man filtriert heiss und wäscht mit wenig warmem Wasser aus. Da dem so ausgeschiedenen Baryumsalz noch leicht etwas von dem oben erwähnten Oel anhaftet, welches die Reindarstellung der Säure erschwert, so zieht man das lufttrockne oder bei 100° getrocknete Salz mit Aether aus. Dann kocht man das Baryumsalz einige Mal mit heissem Wasser bis das zurückbleibende Salz eine Säure liefert, deren Anhydrid bei 148° schmilzt. Hierzu war meist ein dreifaches Auskochen nöthig, wie folgendes Beispiel zeigt. Für das erste Auskochen wurden für ein Theil Baryumsalz drei Theile Wasser und für die folgenden nur zwei Theile benutzt und immer heiss filtrirt, dann gut abgesaugt und mit wenig heissem Wasser ausgewaschen. Es wurde jedes Mal aus einer Probe die Säure isolirt und Schmelzpunkt und Chlorgehalt des Anhydrids bestimmt.

	Schmelzpunkt	Chlorgehalt
Nach dem ersten Auskochen . . .	141°	40.5 pCt.
> zweiten > . . .	144°	41.3 >
> dritten > . . .	148°	42.5 >

Dem Trichlorphitalsäureanhydrid, $C_8HO_3Cl_3$, entspricht 42.32 pCt.

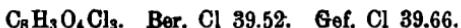
Zum Isoliren der Säuren erwärmt man am besten das Baryumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure. Das bei 100° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_8HO_4Cl_3Ba + H_2O$. Man dampft dann das Filtrat ein. Hat man etwas zu viel Schwefelsäure genommen, so zieht man nach dem Eindampfen die Säure mit Aether aus. Die Säure, deren Anhydrid bei 148° schmilzt, ist, wie aus obiger Chlorbestimmung und den Analysen der aus derselben enthaltenen Derivate hervorgeht, vollkommen reine Trichlorphitalsäure. Man kann auch das Baryumsalz durch Salzsäure zerlegen und dann durch Aether die Säure extrahiren, doch ist dies nur bei kleinen Mengen wie bei den Proben zweckmässig.

Die oben erwähnte, in Wasser unlösliche, ölige Substanz besteht wesentlich aus dem Diäthylester der Dichlorphitalsäure. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche bei $55-60^{\circ}$ schmelzen und deren Analyse einen Chlorgehalt von 24.79 pCt. ergab. Reiner Dichlorphitalsäurediäthylester schmilzt bei 60° und enthält 24.39 pCt. Chlor. Dieser neutrale Ester kann

sich nun entweder beim Kochen von Dichlorphthalsäureanhydrid mit Alkohol oder beim Erhitzen des sauren Esters auf 200° gebildet haben. Dass letzteres nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass wir beim Erhitzen von reinem Dichlorphthalsäuremonoäthylester keine Spur jener Verbindung erhielten. Sie muss also durch Einwirkung von Alkohol auf Dichlorphthalsäureanhydrid entstanden sein, was in Anbetracht der V. Meyer'schen Esterificirungsregel auffallend ist. Folgender Versuch zeigt aber, dass Alkohol allein einen, wenn auch kleinen Theil des Dichlorphthalsäureanhydrids direct in neutralen Ester überführt. 15 g reines Anhydrid wurden während zwei Stunden mit 30 g absolutem Alkohol bis zum Sieden erhitzen. Es hatten sich 17.7 g saurer Ester und 0.3 g neutraler Ester gebildet. Letzterer war in Natronlauge unlöslich und schmolz bei 60°.

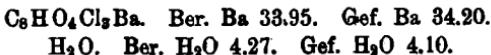
Die 3.4.6-Trichlorphthalsäure krystallisiert aus concentrirter wässriger Lösung in säulenförmigen Krystallen. In Wasser ist sie sehr reichlich löslich und es bilden sich sehr leicht übersättigte Lösungen. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Benzol.

Ein Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht bestimmen, da beim Erwärmen schon bei 130—140° die Anhydridbildung beginnt. Eine Temperatur von 150—160° genügt, um dieselbe vollständig zu bewirken.



Das Trichlorphthalsäureanhydrid schmilzt bei 148° und sublimirt in Nadeln. Kochen mit Wasser verwandelt es leicht in Trichlorphthalsäure.

Das zur Isolirung benutzte Baryumsalz, $\text{C}_8\text{HCl}_3\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ist sowohl in kaltem wie in heissem Wasser wenig löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur sehr geringe Mengen Wasser und man muss bis auf 180° erhitzen, um alles Krystallwasser zu verflüchtigen.



Der saure Methylester, $\text{C}_8\text{HCl}_3 < \begin{matrix} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}, (\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_3)$, bildet sich sehr leicht beim Erhitzen des Trichlorphthalsäureanhydrids mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol. Man erhält ihn in Form einer gelblichen, ölichen Substanz, welche in einer Kältemischung nicht fest wird und sich auch nicht krystallisiren lässt. Im Exsiccator war er nach 2—3 Monate zum Theil erstarrt und liessen sich Krystalle von 84—86° isoliren. Sowohl diese Krystalle wie der flüssige Ester gehen beim Erhitzen auf 220—230° vollkommen in das bei 148° schmelzende Anhydrid über. Die Thatsache, dass der Ester nur theilweise und schwierig erstarrt, spricht dafür, dass sich ein Gemenge der

beiden theoretisch möglichen Monomethylester gebildet hat. In Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Chlorkohlenstoff ist dieser Ester sehr reichlich und in Wasser sehr wenig löslich. Alkalien lösen ihn in der Kälte leicht auf.

Der saure Aethylester, $C_6HCl_3H < \begin{smallmatrix} CO_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix} C_2H_5$, ($C_{10}H_7O_4Cl_3$), bildet sich durch Kochen von Alkohol und Trichlorphthalsäureanhydrid. Er zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie der entsprechende Methylester. Er ist ebenfalls nur schwierig zum Erstarren zu bringen, doch leichter wie der Methylester. Er besteht offenbar auch aus den beiden sauren Aethylestern, denn es konnte kein bestimmter Schmelzpunkt erhalten werden. Das Gemenge beider Ester schmilzt zwischen $89 - 105^\circ$.

Der neutrale Aethylester, $C_6HCl_3(CO_2C_2H_5)_2$, ($C_{12}H_9O_4Cl_3$), wurde aus dem Silbersalz dargestellt und in Form eines Oeles erhalten, welches bei -18° noch nicht fest wurde.

Trichlorphthalimid, $C_6HCl_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$.

Dieses Imid baben wir durch Auflösen der Trichlorphthalsäure oder dessen Anhydrid in concentrirtem Ammoniak, Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf $240 - 250^\circ$ dargestellt. Am bequemsten führt man diese Operation in einem Becherglas aus, welches sich in einem Oelbad befindet und mit einem Uhrglas bedeckt wird. Man erhält das Imid fast immer gelblich gefärbt. Um es ganz farblos zu erhalten, muss man sehr sorgfältig gereinigte und sublimirte Trichlorphthalsäure anwenden. Das Imid schmilzt bei 236° und lässt sich gut aus Alkohol in Nadeln krystallisiren. Es löst sich in sehr viel heißem Wasser und reichlich in Aether und Alkohol. Concentrierte Alkalien regeneriren schon in der Kälte nach und nach die Säure und durch verdünnte Alkalien erfolgt diese Verseifung leicht beim Erwärmen.

$C_6H_2O_3NCl_3$. Ber. N 5.60, Cl 42.47.

Gef. $\rightarrow 5.72$, $\rightarrow 42.35$.



Dass bei der Umwandlung der Trichlorphthalsäure das Carboxyl 2 und nicht das Carboxyl 1¹⁾ durch NH_2 ersetzt wird, geht aus der

¹⁾ Man kann den Chloratomen in der 3.4.6-Trichlorphthalsäure auch die Bezeichnung 3.5.6 geben, was in diesem Falle zweckmässig ist, da Stickstoff bei der Stellungsangabe vor Chlor zu setzen ist.

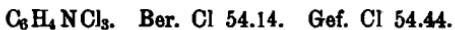
unten beschriebenen Bildung des 2.4.5-Trichloranilins hervor. Beim Behandeln von Trichlorphthalimid in alkalischer Lösung mit Natriumhypobromid wurde je nach den Versuchsbedingungen gar keine oder nur schlechte Ausbeuten von Trichloranthranilsäure erhalten. Bei Anwendung von unterchlorigsaurem Natron betrug die Menge der gebildeten Trichloranthranilsäure 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Diese Beobachtung hat uns veranlasst, eine Reihe vergleichender Versuche über die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium einerseits und unterchlorigsauren Salzen andererseits auf Amide und Imide, und zwar vor allem auf solche, die bei der Hofmann'schen Reaction keine guten Ausbeuten geliefert haben, durchzuführen; diese Versuche sollen den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden. Wir führen daher hier nur die Umwandlung des Imids in die Aminosäure mit Hölfe des Natriumhypochlorits an. Da das Imid der Trichlorphthalsäure leicht durch Aetznatron verseift wird, so wurde es durch Erwärmen mit einem Moleköl Natronhydrat gelöst, dann die Lösung von Hypochlorit und die nöthige Menge Aetznatron zugegeben. Für 5 g Imid wurden zum Lösen 0.9 g Aetznatron verwandt und nach dem Erkalten 45 g einer Lösung von Hypochlorit von 5.3 pCt. aktivem Chlor und 25 g einer Natriumhydroxydösung von 10 pCt. hinzugefügt. Dann wurde ungefähr 15 Minuten lang auf 80—90° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, einige Tropfen einer Bisulfitlösung zugeschüttet und mit Salzsäure gefällt. Es war ziemlich schwierig, aus der gefallenen Säure ein Product von ganz constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Am besten gelang es auf folgende Weise. Das Rohproduct wurde in Alkohol gelöst und die zur Neutralisation nöthige Menge concentrirtes Ammoniak hinzugefügt und etwas Chlorbaryumlösung zugetropft. Das sich anscheidende Chlorbaryum schlug ein Theil der Verunreinigungen mit nieder. Nach dem Filtriren wurde mit Salzsäure angesäuert und zu der auf 60—80° erwärmt Lösung Wasser zugegeben, wodurch ein Oel gefällt wurde. Aus der von demselben abdecantirten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten reine Trichloranthranilsäure, deren Schmelzpunkt bei weiteren Reinigungsversuchen sich nicht änderte.

$C_7H_4O_2Cl_3$. Ber. Cl 44.28. Gef. Cl 44.60.

Die Trichloranthranilsäure schmilzt bei 180°, löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln, schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser. Sie löst sich leicht in Alkalien, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure. Mit der einzigen bekannten, von Beilstein und Ruhberg dargestellten Trichloranthranilsäure ist sie, dem Schmelzpunkte nach, nicht identisch; diese schmilzt bei 210°.

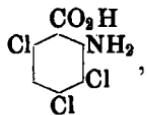
Beim Erhitzen auf 180° wird die Trichloranthranilsäure quantitativ in Trichloranilin und Kohlensäure gespalten. Aus 50-prozentigem Alkohol krystallisiert dieses in farblosen Nadeln, die bei 96°

schmelzen. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch.



Durch Acetylierung liefert es ein bei 185 – 185.5° schmelzendes Acetyl derivat. Die Eigenschaften des Trichloranilins stimmen also genau mit denen überein, welche von Lesimple für 2.4.5-Trichloranilin und von Beilstein und Kurbatow für das entsprechende Trichloracetanilid angegeben sind. Aus einer 3.4.5-Trichlorphthalsäure hätte sich entweder 2.3.4- oder das 3.4.5-Trichloranilin bilden müssen. Ersteres schmilzt bei 67.5° und letzteres bei 100°. Dass obiges Trichloranilin sich vom 1.2.4-Trichlorbenzol herleitet, wird noch dadurch bestätigt, dass durch Elimination der Aminogruppe ein flüssiges Product erhalten wurde. Die beiden anderen Trichlorbenzole sind fest.

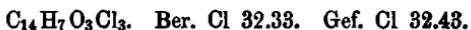
Aus der Constitution des Trichloranilins ergibt sich auch diejenige der Trichloranthranilsäure. Freilich ist das 2.3.5-Trichloranilin, welches aus einer 3.4.6-Trichloranthranilsäure,



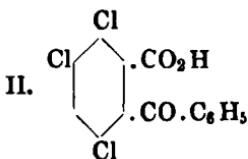
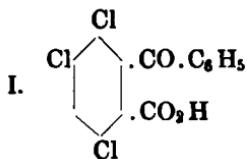
entstehen würde, nicht bekannt. Doch ist wohl kaum anzunehmen, dass der Schmelzpunkt desselben und seines Acetyl derivates genau mit denjenigen des bekannten 2.4.5-Trichloranilins und des entsprechenden Trichloracetanilids übereinstimmen würden. Wir glauben daher mit Recht anzunehmen, dass unsere Trichloranthranilsäure als 3.5.6-Derivat aufzufassen ist.



1 Theil Trichlorphthalsäureanhydrid, 6 – 8 Theile Benzol und $1\frac{1}{2}$ Theile Chloraluminium lieferten nach etwa zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Trichlorbenzoylbenzobenzoësäure. Aus Chloroform krystallisiert, wurden farblose Krystalle vom Schmp. 177° erhalten. Diese Säure ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, lässt sich am besten aus Chloroform oder Benzol krystallisieren. Sie ist auch in Alkohol und Aether löslich. Alkalien und Carbonate lösen sie leicht. Die geschmolzene Säure erstarrte nur schwierig und erst nach längerem Stehen.



Welcher von beiden folgenden Formeln obige Säure entspricht, bleibt noch zu entscheiden.



Aus obiger Trichlorbenzoylbenzoësäure kann nur das 1.2.4-Trichloranthrachinon entstehen und zwar eben sowohl, wenn die Säure der Formel I wie der Formel II entspricht. Zur Umwandlung wurde für 1 g Säure 5.6 ccm concentrirte Schwefelsäure angewandt. Bei zweistündigem Erwärmen auf 100° waren 14 pCt. und bei einer Reactionszeit von zwei Stunden 25 pCt. in Trichloranthrachinon verwandelt, der Rest bestand aus unveränderter Säure. Bei 150° betrug die Ausbeute 50 pCt.; dagegen stieg sie bei fünf Minuten langem Erwärmen auf 200° bis auf 75 pCt. In letzterem Falle war keine unveränderte Säure mehr vorhanden; es hat sich aber etwas Sulfonsäure gebildet. Das Trichloranthrachinon wurde durch Auskochen mit einer Natriumcarbonatlösung und Krystallisiren aus Chloroform oder Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Krystalle, welche bei 185.5° schmelzen, sich leicht in Benzol und Chloroform, weniger reichlich in Aether und Eisessig und schwer in Alkohol lösen.

$C_{14}H_5O_2Cl_3$. Ber. Cl 34.12. Gef. Cl 34.40.

Nach den Versuchen von Kircher liefert dasjenige Tetrachloranthrachinon, dessen Chloratome alle in demselben Kern enthalten sind, beim Verschmelzen mit Alkalien nur Phtalsäure. Ebenso verhält sich obiges Trichloranthrachinon und auch dann, wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird. Das Schmelzen mit Aetznatron wurde in einem Metalltiegel vorgenommen, der in ein Oelbad eintauchte. Auch als die Temperatur des Oelbades auf 145—150° gehalten wurde, waren neben Phtalsäure nur äusserst geringe und nur durch die Färbung bemerkbare Spuren von Alizarin gebildet worden. Letzteres verdankt wohl seine Entstehung einer kleinen Menge von Dichlorbenzoylbenzoësäure. Aus 1.5 g Trichloranthrachinon wurden 0.7 g Phtalsäure erhalten; theoretisch hätten sich 0.79 g bilden können.

Genf, Universitätslaboratorium.