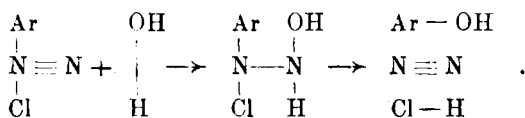


Geltung besitzt, so wie es nach Hantzsch für die Phenol-Bildung erwiesen erscheint, entsprechend der Gleichung:



#### 499. R. Lesser und R. Weiss: Über halogen-substituierte Phthalsäuren und Anthranilsäuren.

(Eingegangen am 6. Dezember 1913.)

Die nachfolgenden Untersuchungen über halogen-substituierte Phthal- und Anthranilsäuren sind von uns schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführt worden. Wenn wir sie heute, obwohl wir sie nicht für abgeschlossen halten, veröffentlichen, so geschieht es mit Rücksicht darauf, daß wir, durch andre Arbeiten in Anspruch genommen, vorläufig nicht darauf zurückkommen können, und weil es uns immerhin gelungen ist, einige frühere Angaben zu erweitern und andre richtig zu stellen.

Unsere Versuche erstreckten sich in erster Linie auf die Darstellung brom-substituierter Anthranilsäuren. Die Nachprüfung der Arbeit von Dorsch<sup>1)</sup>, der die Einwirkung von Brom auf Isatosäure studierte, bestätigt zwar seine Angaben über die Bildung der 3.5-Dibrom-anthranilsäure, dagegen nicht die über die gleichzeitige Entstehung einer Tribrom- und der Tetrabrom-anthranilsäure. Wir konnten zwar auch die Bildung einer Tribrom-anthranilsäure und sogar unter gewissen Bedingungen als Hauptprodukt beobachten, doch zeigte die von uns gefundene Säure durchaus andre Eigenschaften als die seine. Die Tetrabrom-anthranilsäure in dem Reaktionsgemisch nachzuweisen, gelang uns überhaupt nicht, und die Darstellung der Säure über die Tetrabrom-phthalsäure bzw. ihr Imid ergab die Unrichtigkeit der von Dorsch über sie gemachten Angaben.

Große Mühe haben wir auf die Trennung der bei der Bromierung von Phthalsäure nach Juvalta<sup>2)</sup> entstehenden Dibrom-phthalsäuren verwendet, leider bisher ohne Erfolg. Als besonders gut charakterisierte Derivate der halogen-substituierten Anthranilsäuren erwiesen sich die durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid entstehenden inneren Anhydride der Acetylierungsprodukte vom Typus  $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ,

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 33, 32 [1886].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 80, 522 [1910].

die aber wohl richtiger nach dem Vorgang von Mohr<sup>1)</sup> als Lactone

$$\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{N}=\text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{O}$$
 zu formulieren sind. So beständig wie diese, so unbeständig sind die freien acetylierten Säuren, die wir daher auch nur in einem Fall näher untersucht haben.

### Experimenteller Teil.

#### Tetrachlor-anthranilsäure.

Wir hatten die Säure schon vor der Mitteilung von Villiger und Blangey<sup>2)</sup> über das Tetrachlor-phthalsäure-imid rein dargestellt und haben ihren Angaben nur wenig hinzuzufügen.

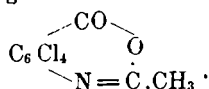
#### Formyl-Verbindung, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{COH}$ .

Durch Kochen der Säure mit Ameisensäure in feinen, weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 304–306° erhalten. Sehr leicht löslich in Alkohol und entsprechend der Konstitution in verdünnter Sodalösung.

0.1454 g Sbst.: 0.1749 g  $\text{CO}_2$ , 0.0183 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1221 g Sbst.: 0.1454 g  $\text{CO}_2$ , 0.0148 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1193 g Sbst.: 0.1429 g  $\text{CO}_2$ , 0.0125 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.198 g Sbst.: 0.3722 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_4$  (303). Ber. C 31.7, H 0.91, Cl 46.86.  
Gef. » 32.81, 32.42, 32.67, » 1.4, 1.34, 1.16, » 46.48.

#### Acetyl-Verbindung der Tetrachlor-anthranilsäure,



Durch Kochen der Säure mit Essigsäure-anhydrid erhalten und daraus umkrystallisiert, bildet sie feine Nadelchen von etwas gelblichem Stich. Schmp. 198–199°. Unlöslich in kalter Soda.

0.1878 g Sbst.: 0.3599 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_4$  (299). Ber. Cl 47.45. Gef. Cl 47.38.

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Kocht man sie kurze Zeit — 5–10 Minuten — in mit einigen Tropfen Wasser versetztem Eisessig, so scheidet sich nach dem Abkühlen die acetylierte freie Säure,  $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , in langen, atlasglänzenden Nadeln aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmp. 240–241°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in kalter Soda und sehr unbeständig, da sie sich schon bei längerem

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 2, S. 3937.

<sup>2)</sup> B. 42, 3549 [1909].

Liegen an der Luft unter Abspaltung von Essigsäure vollkommen zersetzt.

0.1755 g Sbst.: 0.3124 g AgCl. — 0.2097 g Sbst.: 0.3781 g AgCl.

$C_9H_5O_3NCl_4$  (Mol.-Gew. 317). Ber. Cl 44.7. Gef. Cl 44.04, 44.58.

Tetrachlor-phenyl-thioglykolsäure-2-carbonsäure,  
 $C_6Cl_4(CO_2H).S.CH_2.CO_2H$ .

Entgegen der Angabe von Orndorff und Nichols<sup>1)</sup> fanden wir, daß sich die Tetrachlor-anthranilsäure nur sehr schwer und nie vollständig diazotieren läßt.

Zur Darstellung der Thioglykolsäure-2-carbonsäure verfahren wir so, daß wir die in konz. Salzsäure mit einem Überschuß von Nitrit dargestellte Diazoverbindung, die in Wasser leicht löslich ist und durch Filtrieren von unveränderter Ausgangssäure getrennt war, in das Xanthogenat überführten, und dieses nach dem Verfahren des einen von uns<sup>2)</sup> mit Chlor-essigsäure umsetzten. Die Tetrachlor-phenyl-thioglykolsäure-2-carbonsäure, die sehr leicht in Wasser löslich ist, findet sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure in den letzten, durch Eindampfen erhaltenen Mutterlaugen und bildet einen rötlich-flockigen Niederschlag. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man sie als farblose, sich an der Luft aber rasch rosa färbende, undeutliche Krystalle — anscheinend Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung und Dunkelrotfärbung schmelzen. Die Ausbeute ist äußerst schlecht, so daß wir weitere Umsetzungsprodukte, namentlich den achtfach substituierten Thioindigo nicht analysenrein darstellen konnten.

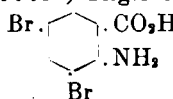

0.1985 g Sbst.: 0.2255 g  $CO_2$ , 0.0298 g  $H_2O$ . — 0.1975 g Sbst.: 0.3240 g AgCl. — 0.2037 g Sbst.: 0.1338 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_4O_4Cl_4S$  (350). Ber. C 30.87, H 1.16, Cl 40.57, S 9.14.

Gef. » 30.99, » 1.68, » 40.56, » 9.05.

Rauchende Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe und bildet beim Erwärmen den Octochlor-thioindigo, der sich beim Eingießen in Wasser in violettroten Flocken ausscheidet.

Einwirkung von Brom auf Isatosäure.

Bei der Wiederholung der Versuche von Dorsch<sup>3)</sup> zeigte es sich, daß neben der 3.5-Dibrom-anthranilsäure,  unter gewissen Bedingungen auch eine Tribrom-anthranilsäure ent-  


<sup>1)</sup> Am. 48, 473; C. 1913, I, 535.

<sup>2)</sup> Lesser, D. R.-P. 229067, Frdl. X, 463. <sup>3)</sup> l. c.

steht, die aber von der von ihm als solche beschriebenen Verbindung gänzlich verschieden ist.

#### Darstellung der 3.5-Dibrom-anthranilsäure.

Erwärmt man 36 g Isatosaure mit einer Lösung von 65 g Brom in 240 ccm Eisessig erst mehrere Stunden auf 110° und kocht dann längere Zeit bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung am Rückflußkühler, so scheidet sich nach dem Erkalten ein schwach gefärbter Krystallbrei aus, dessen Menge roh getrocknet ca. 43 g beträgt.

Nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol erhält man schließlich zu Drusen vereinigte, farblose Nadeln vom Schmp. 234—235° (Dorsch, l. c., Schmp. 226—228°), die identisch mit der anderweitig dargestellten 3.5-Dibrom-anthranilsäure sind.

0.1714 g Sbst.: 0.1794 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 6.7 ccm N (17.5°, 781 mm). — 0.1970 g Sbst.: 0.2520 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub> (295). Ber. C 28.47, H 1.68, N 4.74, Br 54.24.

Gef. » 28.55, » 2.22, » 5.57, » 54.44.

Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht das innere Anhydrid bezw. das Lacton der Acetylverbindung. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid oder Alkohol, gegen den sie ziemlich beständig ist, erhält man die Verbindung in langen, glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 174—175°. Unlöslich in kalter Soda.

0.1769 g Sbst.: 0.2179 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1723 g Sbst.: 0.2151 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.1841 g Sbst.: 6.7 ccm N (17.5°, 765 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.2382 g AgBr. — 0.2005 g Sbst.: 0.2355 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub> (319).

Ber. C 33.85, H 1.56, N 4.38, Br 50.19.

Gef. » 33.60, 34.06, » 2.13, 2.95, » 4.26, » 50.68, 50.00.

#### 3.5-Dibromphenyl-thioglykolsäure-2-carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H).S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Die Dibrom-anthranilsäure läßt sich verhältnismäßig leicht diazotieren. Setzt man die diazotierte Lösung mit Kalium-xanthogenat und Chlor-essigsäure um, so erhält man in mäßiger Ausbeute die Thio-glykolsäure-carbonsäure als einen schwach gefärbten Niederschlag. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, bildet die Säure gut ausgebildete, farblose Prismen, die bei 186—187° unter Zersetzung schmelzen.

0.1761 g Sbst.: 0.1905 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 0.1761 g AgBr. — 0.1587 g Sbst.: 0.1003 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S (370). Ber. C 29.18, H 1.62, Br 43.25, S 8.65.

Gef. » 29.49, » 2.24, » 43.7, » 8.69.

## Tribrom-anthranilsäure.

Erwärmt man Isatosäure mit überschüssigem Brom in Eisessig unter Rückfluß rasch auf ca. 120—125° bzw. zum schwachen Sieden des Eisessigs — z. B. 3.2 g Isatosäure mit 13 g Brom in 60 g Eisessig —, so scheiden sich nach dem Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung und Erkalten farblose Krystalle ab, die roh einen Schmelzpunkt zeigen, der meistens über 235° liegt, die also nicht identisch mit der Dibrom-anthranilsäure sind. Die Darstellung gelingt nicht immer, doch haben wir trotz zahlloser Versuche nicht die genauen Entstehungsbedingungen feststellen können. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, der ziemlich leicht löst, erhält man schließlich die Substanz in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom konstanten Schmp. 245—246° unter Zersetzung. Die Analyse zeigte, daß eine Tribrom-anthranilsäure vorliegt.

0.2053 g Stbst.: 0.1671 g CO<sub>2</sub>. 0.0285 g H<sub>2</sub>O. — 0.2070 g Stbst.: 0.1660 g CO<sub>2</sub>, 0.0272 g H<sub>2</sub>O. — 0.1943 g Stbst.: 4.7 ccm N (23.5°, 761 mm). — 0.1718 g Stbst.: 4.4 ccm N (18°, 768 mm). — 0.200 g Stbst.: 5.3 ccm N (22°, 744 mm). — 0.2017 g Stbst.: 0.3070 g AgBr. — 0.1660 g Stbst.: 0.2517 g AgBr. — 0.2008 g Stbst.: 0.3034 g AgBr. — 0.2451 g Stbst. gaben in 16.466 g Phenol 0.348° Depression. — 0.2353 g Stbst. gaben in 16.802 g Phenol 0.305° Depression.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>3</sub> (374).

Ber. C 22.45, H 1.04, N 3.74, Br 64.17.

Gef. » 21.89, 22.21, » 1.55, 1.46, » 2.72, 3.01, 3.1, » 64.75, 64.50, 64.3.

Ber. M 374. Gef. M 308, 331.

Die Tribrom-anthranilsäure ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, etwas leichter in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, schwer in Xylol. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Kohlensäure ab, doch tritt daneben noch weitere Zersetzung ein, so daß kein Tribrom-anilin gefaßt werden konnte. Ebenso mißlang der Versuch, letzteres durch Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr zu erhalten. Auch die Versuche, die Säure in Tribrom-benzoesäure überzuführen, scheiterten an der Unmöglichkeit, sie zu diazotieren.

Erwärmt man die Tribrom-anthranilsäure mit Ammoniak, so scheidet sich eine eigentümliche, rote, unlösliche Verbindung ab, die nicht näher untersucht wurde.

Das Bariumsalz, aus der Säure mit Bariumcarbonat dargestellt, bildet farblose in Wasser ziemlich leicht lösliche Schuppen, unter dem Mikroskop derbe, zu größeren Aggregaten vereinigte Krystalle.

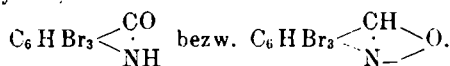
0.2344 g Stbst. verloren bei 130° 0.0188 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0595 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 4H<sub>2</sub>O. Ber. 4H<sub>2</sub>O 7.54, Ba 15.54.

Gef. » 8.02, » 15.71.

Kocht man die Säure mit Essigsäure-anhydrid, so erhält man eine in schönen farblosen Krystallen — anscheinend Rhomboedern —,

manchmal auch Nadeln krystallisierende Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid den Schmp. 145—146° zeigte. Nach der Analyse ist es aber nicht die erwartete Acetylverbindung bzw. ihr Anhydrid, sondern das Tribrom-anthranil selbst.



Die Verbindung ist unlöslich in Soda.

0.1617 g Sbst.: 0.1366 g CO<sub>2</sub>, 0.0226 g H<sub>2</sub>O. — 0.1750 g Sbst.: 4.3 ccm N (19.5°, 763 mm). — 0.1301 g Sbst.: 4.2 ccm N (17.5°, 724.5 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.2892 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>ONBr<sub>3</sub> (356). Ber. C 23.59, H 0.56, N 3.96, Br 67.41.

Gef. » 23.06, » 1.55, » 2.84, 3.58, » 67.12.

Die Säure zeigt auch hierin ein ganz abweichendes Verhalten. Worauf dies zurückzuführen ist, muß noch näher untersucht werden.

#### Tetrabrom-anthranilsäure.

Wie schon erwähnt, haben wir bei der Einwirkung von Brom auf Isatosäure eine Tetrabrom-anthranilsäure mit den von Dorsch angegebenen Eigenschaften nicht isolieren können. Die in der üblichen Weise aus dem Tetrabrom-phthalimid, das wir wegen seiner Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht analysenrein darstellen konnten, mittels Kalilauge und Kaliumhypochlorit erhaltene Tetrabrom-anthranilsäure bildet roh ein gelbes Pulver. Nach mehrmaligem Umlösen aus Soda und oft wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bzw. schwach verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Säure schließlich in fast farblosen Nadelchen vom konstanten Schmp. 204—205°. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Essigäther, schwerer in Eisessig, Chloroform, Xylol. Sie besitzt keine sehr große Krystallisationsfähigkeit und scheidet sich, wenn nicht ganz rein, nur undeutlich krystallinisch ab.

0.2085 g Sbst.: 0.1437 g CO<sub>2</sub>, 0.0178 g H<sub>2</sub>O. — 0.1987 g Sbst.: 4.4 ccm N (21°, 762 mm). — 0.2205 g Sbst.: 4.7 ccm N (21°, 759.5 mm). — 0.2047 g Sbst.: 0.3375 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>4</sub> (453). Ber. C 18.55, H 0.67, N 3.09, Br 70.62.

Gef. » 18.79, » 0.95, » 2.55, 2.45, » 70.18.

Das Bariumsalz, aus der Säure mittels Bariumcarbonats dargestellt, bildet in heißem Wasser ziemlich leicht lösliche, farblose Krystalle, anscheinend Prismen.

0.2166 g Sbst. verloren bei 110° 0.0114 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0432 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3½ H<sub>2</sub>O. Ber. 3½ H<sub>2</sub>O 5.70, Ba 12.19.

Gef. » 5.26, » 12.38.

Das Silbersalz, über das Ammoniumsalz dargestellt, bildet einen in Wasser fast unlöslichen, weißen, nicht krystallisierten Niederschlag.

0.3536 g Sbst.: 0.0663 g AgCl.

$C_7H_2O_2NBr_4$ . Ag. Ber. Ag 19.28. Gef. Ag 18.9.

Die Acetylverbindung bzw. ihr Anhydrid, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid farblose, längsseitig verwachsene Nadeln vom Schmp. 257—258°, die in Soda ganz unlöslich sind.

0.1220 g Sbst.: 0.1065 g  $CO_2$ , 0.0096 g  $H_2O$ . — 0.1282 g Sbst.: 0.1103 g  $CO_2$ , 0.0133 g  $H_2O$ . — 0.1478 g Sbst.: 0.2322 g AgBr.

$C_9H_3O_2NBr_4$  (477). Ber. C 22.64, H 0.62, Br 67.08.

Gef. » 23.81, 23.46, » 0.88, 1.15, » 66.9.

### Dibrom-phthalsäuren bzw. -anthranilsäuren.

Bei der Bromierung des Phthalsäure-anhydrids nach Juvalta<sup>1)</sup> mit der zur Bildung einer Dibrom-phthalsäure berechneten Menge Brom entstand mit einer weiterhin erwähnten Ausnahme in der Hauptsache die bekannte Dibrom-phthalsäure vom Schmp. 208—209° (Anhydrid 214—215°), deren Konstitution als 4.5-Dibrom-phthalsäure von Brück<sup>2)</sup> bewiesen wurde. Wir haben die ihm seinerzeit nicht gelungene Überführung über das Imid in die 3.4-Dibrom-2-amino-benzoesäure ohne Schwierigkeit erreicht.

Das Imid hat den Schmp. 245—246° (Brück 242—245°) und krystallisiert aus Eisessig in derben Prismen.

0.1979 g Sbst.: 0.2436 g AgBr.

$C_8H_3O_2NBr_2$  (305). Ber. Br 52.45. Gef. Br 52.4.

Mit Natronlauge und Natriumhypochlorit erhält man daraus die

Dibrom-anthranilsäure,  $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow CO_2H (1) \\ \text{---} NH_2 (2) \\ \searrow (Br)_2 (4, 5) \end{matrix}$ . Sie ist leicht löslich

in Eisessig und Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen vom Schmp. 228—229° unter Zersetzung.

0.2026 g Sbst.: 0.2567 g AgBr.

$C_7H_3O_2NBr_2$  (295). Ber. Br 54.2. Gef. Br 53.92.

Das Bariumsaltz bildet lange, zu Drusen vereinigte, in Wasser ziemlich leicht lösliche, farblose Nadeln.

0.2087 g Sbst. verloren bei 110° 0.0161 g  $H_2O$  und gaben 0.0610 g  $BaSO_4$ .

$(C_7H_4O_2NBr_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $3\frac{1}{2}H_2O$  7.98, Ba 18.9.

Gef. » 7.72, » 18.65.

Das Calciumsaltz bildet ebenfalls in Wasser ziemlich leicht lösliche farblose Nadeln, das Silbersaltz einen amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Die Acetylverbindung bzw. ihr Anhydrid krystallisiert

<sup>1)</sup> D. R.-P. 50177, Friedländer II, 93.

<sup>2)</sup> B. 34, 2741 [1901].

aus Essigsäure-anhydrid in farblosen, zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 184—185°. Sie ist unlöslich in Soda.

0.1867 g Sbst.: 0.2190 g AgBr.

$C_9H_5O_2NBr_2$  (319). Ber. Br 50.19. Gef. Br 49.92.

Diazotiert man die Dibrom-anthranilsäure in der üblichen Weise, so entsteht nach Zusatz des Natriumnitrits zunächst eine klare, schwach gefärbte Lösung, aus der sich beim Stehen allmählich fast farblose Nadeln — die Diazoverbindung — abscheiden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol erhält man die 3.4-Dibrom-benzoessäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 234—235°<sup>1)</sup> erhalten wird.

0.1576 g Sbst.: 0.1781 g  $CO_2$ , 0.0265 g  $H_2O$ . — 0.2041 g Sbst.: 0.2751 g AgBr.

$C_7H_4O_2Br_2$  (280). Ber. C 30.0, H 1.4, Br 57.14.

Gef. » 30.8, » 1.9, » 57.35.

Kocht man die feste Diazoverbindung mit Wasser bezw. verdünnter Schwefelsäure, so entsteht in sehr geringer Menge eine neue Säure, die durch mehrmaliges Umlösen aus Soda in farblosen Krystallen erhalten wurde. Schmp. 217—218°. Sie ist schwer löslich in Wasser, Eisenchlorid ruft Violettfärbung hervor.

Nach der Analyse liegt die 4.5-Dibrom-salicylsäure vor, die wahrscheinlich identisch mit der B. 10, 1706 [1877] beschriebenen Dibrom-salicylsäure vom Schmp. 218° unbekannter Konstitution ist.

0.1196 g Sbst.: 0.1532 g AgBr.

$C_7H_4O_3Br_2$  (296). Ber. Br 54.1. Gef. Br 54.5.

Schließlich wurde aus der Diazoverbindung mit Kalium-xanthogenat und Chlor-essigsäure noch die 4.5-Dibromphenyl-thioglykolsäure-2-carbonsäure,  $C_6H_2Br_2(CO_2H).S.CH_2.CO_2H$ , dargestellt. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol und krystallisiert aus letzterem in deutlich von Flächen begrenzten, farblosen Nadeln, die bei 240—241° u. Zers. und Dunkelrotfärbung schmelzen.

0.1970 g Sbst.: 0.1976 g AgBr. — 0.1977 g Sbst.: 0.1267 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_6O_4Br_2S$  (370). Ber. Br 43.2, S 8.65.

Gef. » 42.7, » 8.81.

Ein einziges Mal wurde beim Bromieren des Phthalsäure-anhydrids unter anscheinend denselben Bedingungen eine neue Dibrom-phthalsäure erhalten, die sich beim Eingießen des schwefelsauren Reaktionsgemisches in Wasser als farbloser, krystallinischer Niederschlag abschied. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser — in heißem

<sup>1)</sup> Beilstein II, 1224, Schmp. 232—233°.



ist sie leicht löslich — wurde sie in Nadeln bzw. Stäbchen vom Schmp. 194—195° erhalten.

0.1995 g Subst.: 0.2294 g AgBr.

$C_8H_4O_4Br_2$  (324). Ber. Br 49.36. Gef. Br 48.94.

Das Anhydrid, das durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt im Ölbad erhalten wurde, ist in Eisessig ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in langen, farblosen, vorn zugespitzten Nadeln mit deutlicher Flächenausbildung. Schmp. 152—153°.

0.1987 g Subst.: 0.2406 g AgBr.

$C_8H_2O_3Br_2$  (306). Ber. Br 52.2. Gef. Br 51.53.

Das Imid wurde durch Einleiten von Ammoniak in das geschmolzene Anhydrid dargestellt. Es krystallisiert aus Eisessig in Stäbchen. Schmp. 280—281°.

0.2050 g Subst.: 0.2502 g AgBr.

$C_8H_3O_2NBr_2$  (305). Ber. Br 52.4. Gef. Br 51.94.

Das Gemisch der Dibrom-phthalsäuren, das nach Abscheidung der 4.5-Dibrom-phthalsäure beim Eingießen in Wasser übrig blieb und den größten Teil des Reaktionsproduktes bildete, konnte trotz vieler darauf verwendeter Mühe nicht in seine Komponenten zerlegt werden.

### 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-phthalsäure.

Das Anhydrid der Säure, das nach Juvalta<sup>1)</sup> durch Bromieren von reinem 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid dargestellt wurde, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 269—270° (Juvalta 261°).

Das Imid krystallisiert aus Eisessig in gelben, glänzenden Nadeln. Sie sublimieren von ca. 315° an und schmelzen im Bloc Maquenne bei 362—364°.

0.2055 g Subst.: 0.1948 g CO<sub>2</sub>, 0.0104 g H<sub>2</sub>O.

$C_8HO_2NCl_2Br_2$  (374). Ber. C 25.67, H 0.28.

Gef. » 25.86, » 0.55.

Die 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-2-amino-benzoesäure wurde in der üblichen Weise aus dem Imid mit Natronlauge und Natriumhypochlorit dargestellt. Sie krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 193—194° u. Zers.

0.2174 g Subst.: 0.1858 g CO<sub>2</sub>, 0.0239 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_3O_2NCl_2Br_2$  (364). Ber. C 23.10, H 0.83.

Gef. » 23.30, » 1.23.

Das Bariumsalz, über das Ammoniumsalz dargestellt, bildet in heißem Wasser ziemlich leicht lösliche, farblose, glänzende Stäbchen.

0.2170 g Subst. verloren bei 110° 0.0144 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0535 g BaSO<sub>4</sub>.

$(C_7H_2O_2NCl_2Br_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $3\frac{1}{2}H_2O$  6.8, Ba 14.7.

Gef. » 6.64, » 14.5.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Acetylverbindung bezw. ihr Anhydrid kristallisiert aus Essigsäure-anhydrid in farblosen, feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 213—214°, die in Soda unlöslich sind.

0.2126 g Sbst.: 0.2125 g CO<sub>2</sub>, 0.0095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (388). Ber. C 27.83, H 0.77.

Gef. » 27.26, » 0.5.

Die Säure läßt sich nicht mehr diazotieren.

Techn.-Chem. Laborat. der Techn. Hochschule Charlottenburg.

## 500. H. Thoms und R. Beckstroem: Über die Bestandteile des Kalmus-Öls.

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

F. W. Semmler und K. E. Spornitz<sup>1)</sup> haben über die Bestandteile des Kalmus-Öls kürzlich eine Mitteilung veröffentlicht und in dieser auch unserer Arbeiten<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand aus den Jahren 1901 und 1902 gedacht. Die von unseren Befunden zum Teil abweichenden Ergebnisse der Semmler-Spornitzschen Arbeit sind zweifellos auf die verschiedene Provenienz der Öle zurückzuführen. Während die genannten Forscher ein Öl von russischen Kalmus-Wurzeln aus den Ostsee-Provinzen untersuchten, wurde unsere Arbeit mit einer terpenfreien Fraktion japanischen Kalmus-Öls ausgeführt. Sie war von Schimmel & Co. dadurch erhalten worden, daß bei der Rektifikation des Öls die zuletzt destillierenden Anteile, welche schwerer als Wasser waren, gesammelt wurden.

Der Unterschied in der Zusammensetzung unseres Öls und desjenigen der genannten Forscher geht schon daraus hervor, daß diese weder Calameon noch Asaron aus ihrem Öl isolieren konnten, während wir nach längerem Fraktionieren eine Ausscheidung von 1.25 % Calameon und 6.6 % Asaron erhielten, durch Einwirkung konzentrierter Arseensäure-Lösung auf die Fraktionen noch weit größere Mengen Asaron als Parasaron abschieden und durch die Methoxyl-Bestimmung des Öls auf einen Gehalt von ca. 38 % Asaron schließen mußten.

Wie Semmler und Spornitz, erhielten auch wir eine Fraktion, deren Analyse eine Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O erwarten ließ, doch erwies sich unsere Fraktion bei der Untersuchung als asaron-haltig. Mit Hilfe

<sup>1)</sup> 46, 3700 [1913].

<sup>2)</sup> B. 34, 1021 [1901]; 35, 3187—3195 [1902]; 35, 3195—3200 [1902].