

gesetzt. — Alsbald sieht man im Rohr *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Kalkwasser im Gefäß *c* stark milchig werden und den die Kerze tragenden Waagebalken sich mehr und mehr senken. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde ist derselbe gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der Apparat auf den Fuss der Waage aufstösst.

211. Th. Kempf: Ueber kohlen saures Phenol.

(Vorläufige Mittheilung.)

Durch Erhitzen von 3 Thln. Phenol mit 2 Thln. flüssigem Phosgen auf 140° — 150° C. und nachherige Behandlung des Röhreninhalts mit verdünnter Natronlauge habe ich eine feste Substanz erhalten, welche aus heissem Alkohol in weissen, seideartig glänzenden Nadeln krystallisirt und nach der Formel $C_{13}H_{10}O_3$ zusammengesetzt ist.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78° C., verbreitet beim Erhitzen einen angenehm aromatischen Geruch und sublimirt in langen Nadeln.

Mit concentrirter Natronlauge erzeugt sie kohlen saures Natron und Phenoxyd-Natron. Dieselbe Zersetzung bewirkt noch leichter alkoholische Kalilauge. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen darauf ein unter Entbindung von Kohlensäure.

Diesem Verhalten nach scheint jene Substanz kohlen saures Phenol (C_6H_5)₂O₂(CO) zu sein.

Laboratorium des Prof. Kolbe.

212. E. Carstanjen: Ueber die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Vorläufige Mittheilung.)

Chromsäurechlorid, CrO_2Cl_2 , wirkt in reinem Zustande auf die meisten organischen Verbindungen zu heftig ein; letztere entzünden sich oder werden verkohlt, oder bilden harzartige, schlecht charakterisirte Zersetzungsproducte. Ich habe in dem Eisessig ein vorzügliches Verdünnungsmittel für das Chromsäurechlorid gefunden; weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° wirkt das Chlorid auch nur im Geringsten darauf ein. In der folgenden Mittheilung soll unter „Chromsäurechloridlösung“ eine Auflösung von Chromsäurechlorid in dem doppelten Volum Eisessig verstanden werden.

Chromsäurechlorid und Benzol.

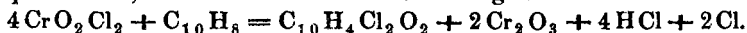
Das Benzol wurde in dem gleichen Volum Eisessig gelöst und die Chromsäurechloridlösung unter fortwährendem Umschütteln vorsichtig zugetropft, bis keine Einwirkung mehr erfolgte. Das Product der äusserst heftigen Reaction wurde mit Wasser versetzt und die grüne Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Die schön goldgelbe Benzol-schicht wurde abgehoben, und die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende gelbe Krystallmasse aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung besteht aus schönen goldgelben glänzenden Krystallblättchen, die durch die Analyse und ihr sonstiges Verhalten als reines Trichlorchinon erkannt wurden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



War das Chromsäurechlorid durch wiederholte Destillation vollständig von freiem Chlor gereinigt, so entsteht keine Spur Tetrachlorchinon (Chloranil), andernfalls lassen sich geringe Mengen davon nachweisen, wenn man die Hydro-Verbindungen der gechlorten Chinone durch kochendes Wasser trennt, und durch Eisenchlorid oder Salpetersäure wieder oxydirt*) (Verfahren von Gräbe).

Chromsäurechlorid und Naphtalin.

Naphtalin wurde in Eisessig suspendirt und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt. Die zuerst sehr heftige Reaction lässt allmählig nach und der Inhalt des Gefässes erstarrt zu einer gelblich grünen Masse. Bei der Behandlung mit Wasser bildet sich eine grüne Lösung und ein reichlicher, schwefelgelber, käsiger Niederschlag, der mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich, und krystallisirt daraus in schönen gelben Nadeln. Sie zeigte den Schmelzpunkt 188° , und die Analyse, führte zur Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$. Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften der Verbindung charakterisiren dieselbe als Bichlornaphtochinon; sie entsteht nach der Gleichung:



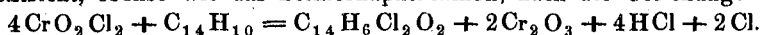
Das freie Chlor lässt sich bei der Reaction deutlich nachweisen, wenn Naphtalin nicht im Ueberschuss vorhanden war, im letzteren Falle verbindet es sich damit unter Bildung gechlorter Naphtaline.

Chromsäurechlorid und Anthracen.

Auch auf Anthracen wirkt Chromsäurechlorid unter Bildung chinonartiger Derivate ein; ich habe bisher aus Mangel an hinreichendem

*) Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Benzol habe ich ausführlicher in dem eben unter der Presse befindlichen Heft des Erdmann'schen Journ. f. prakt. Chem. beschrieben.

Material die Entstehung von Bichloranthrachinon nur durch die Alizarinbildung mit, schmelzendem Kali nachweisen können. Dasselbe entsteht, ebenso wie das Bichlornaphtochinon, nach der Gleichung:

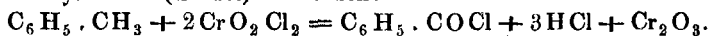


Gleichzeitig bildete sich eine grössere Menge prachtvoll sublimirenden chlorfreien Anthrachinons, welches analysirt wurde und der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ entsprach. Ich bezweifle nicht, dass bei veränderten Bedingungen die Reaction regelmässig bis zum Bichloranthrachinon wird geführt werden können, und behalte mir die einschlägigen Versuche, welche technisch nicht unwichtige Resultate ergeben könnten, vor. —

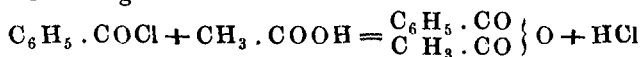
Beim Benzol, Naphtalin und Anthracen sehen wir also das Chromsäurechlorid den Kohlenwasserstoff stets unter Bildung chinonartiger Derivate verändern; ganz anders verläuft die Einwirkung bei denjenigen Kohlenwasserstoffen, wenigstens der Benzolreihe, die durch Substitution von Alkoholradikalen für Wasserstoff im Benzol entstanden gedacht werden müssen, sogenannten „Benzolen mit Seitenketten.“

Chromsäurechlorid und Toluol.

Die Reaction wurde ebenso wie beim Benzol angestellt, verlief aber etwas weniger heftig, als bei diesem. Die mit Wasser versetzte grüne Masse wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Abdessilliren eine reichliche Krystallisation hinterliess. Die Krystalle wurden in kochendem Wasser gelöst, wobei nur Spuren eines braunen Oels zurückblieben; beim Erkalten krystallisirte eine grosse Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, die durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt 120° und die Zusammensetzung der Benzoesäure zeigte. Die Säure hatte sich bei der Vorprüfung chlorfrei gezeigt, die Reaction war mithin nicht so verlaufen, wie ich ursprünglich vermuthete. Ich hatte die Entstehung von Chlorbenzoesäure oder Chlorsalicylsäure erwartet*) und konnte mir zuerst das Fehlen des Chlors in der Verbindung nicht recht erklären. Die Revision des Versuchs gab den verlangten Aufschluss. Die Reaction verläuft so, dass zunächst Chlor und Sauerstoff des Chromsäurechlorids nur auf das, 1 Atom Wasserstoff substituierende, Alkoholradikal im Methylbenzol (Toluol) einwirken:



$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ wirkt dann weiter auf den Eisessig im Sinne folgender Gleichung:



*) Journ. f. prakt. Chem. Oct. 1869.

und aus dem gemischten Säureanhydrid bildet sich mit H_2O Benzoesäure und Essigsäure.

Es ist mir gelungen, aus dem ursprünglichen Reactionsproduct durch Vermeidung des Wasserzusatzes das gemischte Säureanhydrid mit Aether zu extrahiren, und aus diesem das Benzoesäureanhydrid mit 41° Schmelzpunkt zu isoliren; ich zweifle nicht, durch die Wahl eines anderen Verdünnungsmittels für das Chromsäurechlorid als den Eisessig, auch das Benzoesäurechlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, erhalten zu können.

Chromsäurechlorid und Xylol.

Das angewendete Xylol war von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und destillirte vollständig zwischen $137-140^{\circ}$. Die Reaction verläuft ebenso, wie beim Toluol, und hoffe ich, später über die intermediären Glieder der chlorenden Oxydation ausführlichere Mittheilungen machen zu können. Das Xylol, bekanntlich ein Gemenge von Isoxylol und Xylol (beide Dimethylbenzol) liefert als Endproducte: eine Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure und dem Schmelzpunkt 173° , und Terephtalsäure. Das Isoxylol ist also zu der Säure, die man jetzt, nach Auffindung der Fittig'schen Orthotoluylsäure, wohl als Isotoluylsäure bezeichnet muss, oxydirt worden, während das Xylol Terephtalsäure gegeben hat.

Chromsäurechlorid und Mesitylen.

Reines, aus Aceton dargestelltes Mesitylen ist fast ganz unlöslich in Eisessig. Die Einwirkung der Chromsäurechloridlösung ist in Folge dessen äusserst heftig und man darf dieselbe deshalb nur tropfenweise zusetzen, um Explosionen zu vermeiden. Das entstehende Säureanhydrid ist äusserst beständig, selbst bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt es sich nur sehr langsam; es riecht kampferartig stechend. Durch Zersetzung mit kochender Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren, erhält man eine in haarfeinen Nadeln krystallisirende, in Wasser sehr schwer lösliche Säure von 166° Schmelzpunkt. Diese Eigenschaften kommen der Mesitylensäure

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \end{array} \right.$ zu; analysirt habe ich dieselbe noch nicht.

Ich beabsichtige, nach Vollendung der Untersuchung über die durch Alkoholradikale substituirten Benzole zunächst das Diphenyl der Einwirkung des Chromsäurechlorides zu unterwerfen, und demnächst die Einwirkung dieses äusserst reagirfähigen Körpers auf andere organische Verbindungen zu studiren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im November 1869.