

**465. Louis Henry: Ueber die Bichlorpropionsäure. (Berichtigung.)**  
(Eingegangen am 17. Octbr.: verl. in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Die vorletzte Nummer der Berichte enthält auf Seite 1499 und 1500 eine Notiz der HH. Werigo und Melikoff über die aus Glycerinsäure erhaltene Bichlorpropionsäure.

Im Laufe dieser kurz gefassten Mittheilung beschäftigten sich diese Herren mit der Bichlorpropionsäure, welche ich früher durch Oxydation des Dichlorhydrins,  $C_3H_5Cl \cdot [(OH)Cl]$  darstellte. Sie behaupten, dass der von mir dem Aethyläther dieser Säure zuertheilte Siedepunkt irrig und  $30^\circ$  zu niedrig ist. Diese Bemerkung wäre mir erspart worden, wenn sie die Berichtigungen zu Band VII dieser Berichte berücksichtigt hätten. Dort steht in der That, dass dieser Aether nicht bei  $150^\circ$ , wie fälschlich in meiner Abhandlung (VII, 414) angegeben ist, sondern bei  $180^\circ$  siedet. Auch findet man in meiner Arbeit über diese Verbindung im Bulletin de l'académie royale de Belgique folgendes:

*„Cet éther bout en se décomposant légèrement vers  $180^\circ$ , sous la pression de 750 Mm.“* (Tome XXXVII, 2. Série, p. 391, année 1874.)

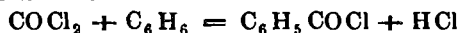
Es sind also die Bichlorpropionsäuren, welche aus der Glycerinsäure, aus dem Dichlorhydrin  $C_3H_5Cl \cdot (OH)Cl$  und aus dem Dichlorhydrin  $C_3H_5OH \cdot Cl_2$  erhalten werden können, vollkommen identisch.

Louvain, den 19. October 1877.

**466. A. Friedel, J. Crafts und E. Ador: Synthese der Benzoösäure und des Benzophenons mit Hilfe des Chlorkohlenoxyds.**

(Eingegangen am 24. September.)

Obleich Berthelot und andere Chemiker das Benzoylchlorür nicht nach der Formel



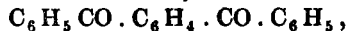
erhalten konnten und obschon Zwei von uns versucht hatten, Chlorkohlensäureäther auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium einwirken zu lassen, jedoch ohne Resultate zu erlangen, interessirte es uns, zu sehen, ob nicht Chlorkohlenoxyd und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium auf einander einwirken würden.

Das Resultat übertraf unsere Erwartungen. Die Reaction findet ohne Erwärmen statt und es entstehen wenig Nebenprodukte, aber als Hauptprodukt erhält man nicht das Benzoylchlorür, sondern Benzophenon, was leicht verständlich ist, da in einer früheren Notiz<sup>1)</sup> gezeigt wurde, dass das letztere leicht aus Benzoylchlorür und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht. Will man eine grössere

<sup>1)</sup> Compt. rend. 18. Juni 1877.

Menge Benzoylchlorür erlangen, so muss man einen Theil des Chlorkohlenoxyds opfern und die Reaction des Chloraluminiums auf das Gemisch unterbrechen ehe sie vollendet ist. Unsere Hoffnung, eine industrielle Darstellungsmethode gefunden zu haben, ist betrogen, aber das Verfahren, welches wir jetzt für die Bereitung des Benzophenons gefunden haben, ist im Grossen brauchbar, sobald diese Substanz in der Industrie Verwendung findet, denn man kann mit geringen Kosten sowohl Chlorkohlenoxyd wie Chloraluminium darstellen.

In dem ersten Versuch, den wir anstellten, durchstrich das nach der gewöhnlichen Art durch Passirenlassen gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlor durch den Sonnenstrahlen ausgesetzte Flaschen bereitete Chlorkohlenoxyd zuerst eine Benzol enthaltende, gleichfalls der Sonne ausgesetzte Flasche, hierauf eine lange, metallisches Zink enthaltende Röhre, die überschüssiges Chlor zurückhalten sollte, und schliesslich wurde das Gas durch zehn Benzol und 10—20 Gr. Chloraluminium enthaltende Kolben geleitet. Die Operation wurde ohne zu kühlen 6—10 Stunden im Gang erhalten. Am Schlusse derselben enthielt jeder Kolben, besonder aber der erste, Benzophenon in Benzol gelöst. Man gewinnt es leicht, indem man Wasser hinzufügt, um das Chlorür zu zerstören, darauf das Benzol abdestillirt und den Rückstand mit Pottaschelösung behandelt. (Bei diesem ersten Versuche enthielt die Pottaschelösung nur Spuren Benzoëssäure.) Das Benzophenon ist noch durch eine kleine Menge eines höher siedenden Oeles verunreinigt, welches sauerstoffreicher zu sein scheint, und ein Einwirkungsprodukt des Chlorkohlenoxyds auf das Benzophenon, vielleicht



sein könnte.

Man trennt das Benzophenon von der Hauptmenge dieses Oeles durch Krystallisation und zeigen die Krystalle die charakteristischen Formen des gewöhnlichen Benzophenons. Nach zwei- bis dreimaliger Destillation geht der grösste Theil bei 297—298° (nicht corr. Bar. 730 Mm.) über, aber der Schmelzpunkt liegt bei 43—44.2° an Stelle von 46—48°. Vergebens nahmen wir unsere Zuflucht zu fractionirten Destillationen und Krystallisationen bei verschiedenen Temperaturen, der Schmelz- und Siedepunkt änderte sich nicht.

Es ist hier zu bemerken, dass die Löslichkeit des Benzophenons in Alkohol bei Abkühlung desselben auf — 10 bis — 12° sehr vermindert wird; bei dieser Temperatur scheidet es sich vollkommen in Form feiner Nadeln aus.

Obgleich die physikalischen Eigenschaften unseres Benzophenons uns seine Reinheit zeigten, wurden bei der Analyse desselben immer 1—2 pCt. Kohlenstoff weniger als die Theorie fordert gefunden. In der Voraussetzung, dass das besprochene Oel die Ursache sei, und nachdem wir bemerkt hatten, dass es weniger als das Benzophenon in

verdünntem Alkohol löslich ist, versuchten wir es mit der fractionirten Fällung. Die letzten durch Wasser ausgefällten Portionen zeigten einen höheren Schmelzpunkt und bei einer neuen Darstellung, von der wir gleich sprechen werden, schmolz das auf diese Weise gereinigte Benzophenon bei  $46^{\circ}$  und siedete bei  $296.7-297^{\circ}$ . (Bar. 730 M. Thermometer bis  $50^{\circ}$  im Dampf.) Bei der Analyse gaben 0.1972 Gr. Substanz 0.6182  $\text{CO}_2$  und 0.0944  $\text{H}_2\text{O}$ .

|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 85.71      | 85.50     |
| H | 5.49       | 5.33      |

Bei dem zweiten Versuch suchten wir durch Vermehrung der Menge des angewendeten Chlorkohlenoxyds in Bezug zum Benzol mehr Benzoëssäure zu erhalten; zu diesem Zwecke liessen wir das Gas durch abgekühltes Benzol absorbiren. Da das Benzol bei  $+8^{\circ}$  krystallisirt und das Chlorkohlenoxyd bei derselben Temperatur siedet, so braucht man anfangs nur mässig zu kühlen aber bald wird der Gefrierpunkt niedriger gemäss der Absorption des Gases, so dass nach einiger Zeit das Benzol, selbst auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt, nicht mehr krystallisirt. Die Absorption des Chlorkohlenoxyds durch Benzol hat also bei niederer Temperatur keine Grenze; das Gas condensirt sich vollkommen. Wird eine Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol durch Kälte concentrirt, so findet sich ersteres fast ganz im flüssiggebliebenen Theile. Toluol und Xylol absorbiren das Chlorkohlenoxyd noch besser wie Benzol.

Unsere Versuche zeigen, dass dies eine sehr gute Methode zur Darstellung flüssigen Chlorkohlenoxyds ist. So wurden 250 Gr. Benzol, die in der Kälte 160 Gr. Gas aufgenommen hatten, vier Stunden lang erwärmt, zuerst auf  $30^{\circ}$ , dann nach und nach auf  $60^{\circ}$ . Bei dieser Temperatur enthielt das wieder abgekühlte Benzol noch 47 Gr. Chlorkohlenoxyd; die 113 Gr., welche sich verflüchtigt hatten, wurden leicht und vollkommen in einem auf  $-10^{\circ}$  abgekühlten Kolben bei einem Ueberdruck von 12 C. Quecksilber condensirt.

1. Versuch. Wir liessen einen schnellen Strom von Chlorkohlenoxyd drei Stunden lang durch zwei mit je 200 Gr. Benzol beschickte, bis zur partiellen Krystallisation abgekühlte Kolben streichen; der erste absorbirte 110 Gr. und der zweite 30 Gr. Letzterer musste von Zeit zu Zeit aus der Kältemischung genommen werden, damit sich die Röhren nicht verstopften. Man kann also, wie man sieht, leicht täglich 300—400 Gr. flüssiges Chlorkohlenoxyd darstellen.

Der Inhalt der ersten Flasche wurde mit 72 Gr. Chloraluminium behandelt, welche in kleinen Mengen viertelstündlich hinzugefügt wurden; die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur, setzt sich ohne grosse Wärmeentwicklung fort, und es entweicht ein regelmässiger Salzsäurestrom. Um möglichst wenig Chlorkohlenoxyd durch

die Salzsäureentwicklung zu verlieren, kühlten wir von Zeit zu Zeit den Kolben mit Eiswasser; lässt man ihn auf 0° oder etwas darüber erkalten, so hört die Reaction auf. Man lässt die Einwirkung sich während 20 Stunden vollziehen und bringt nach Verlauf dieser Zeit das Hinzufügen einer neuen Menge Chloraluminium keine Salzsäureentwicklung mehr hervor. Das Produkt wurde mit Wasser behandelt, dann die Benzollösung mit schwacher Pottaschelösung gewaschen und das Benzol abdestillirt. Man erhielt (die erste Menge wurde zweimal destillirt):

|                   |         |
|-------------------|---------|
| 90—290° (uncorr.) | 3.5 Gr. |
| 290—297           | 4.0 -   |
| 297—305           | 65.0 -  |
| 305—315           | 3.5 -   |
| 315—345           | 2.0 -   |

Sa. 78.0 Gr.

Alle diese Portionen (ausgenommen die letzte) bestehen ausschliesslich aus Benzophenon, welches leicht rein zu erhalten ist. Trotz der grossen Menge von Chlorkohlenoxyd erhielten wir bei diesem Versuch nur Spuren von Benzoësäure.

Der Inhalt des zweiten Kolbens, bestehend aus 200 Gr. Benzol und 30 Gr. Chlorkohlenoxyd wurden mit 43 Gr. Chloraluminium behandelt und erhielten wir:

|                   |         |
|-------------------|---------|
| 90—290° (uncorr.) | 3.0 Gr. |
| 290—297           | 2.5 -   |
| 297—305           | 28.0 -  |
| 305—315           | 5.0 -   |
| 315—345           | 1.0 -   |

Sa. 39.5 Gr.

und auch nur Spuren von Benzoësäure.

2. Versuch. Die Resultate sind verschieden, wenn man das Aluminiumchlorid nur verhältnissmässig kurze Zeit einwirken lässt. 200 Gr. Benzol, welche 25 Gr. Chlorkohlenoxyd absorbirt hatten, wurden abgekühlt bis 115 Gr. Benzol auskrystallisirt waren. Der flüssig gebliebene, fast das ganze Chlorkohlenoxyd enthaltende Theil wurde allein mit 30 Gr. Chloraluminium behandelt, welche im Laufe von  $\frac{3}{4}$  Stunden in kleinen Portionen zugefügt wurden, worauf die Einwirkung durch Wasserzusatz unterbrochen wurde. Das Produkt zeigte nach dem Absieden einen starken Geruch nach Benzoylchlorür, und gab eine mit wenig Alkohol behandelte Probe den charakteristischen Geruch des Benzoësäureäthers. 0.55 Gr. reine Benzoësäure konnte man durch Aether aus der wässerigen Lösung oder durch Pottasche aus der Lösung in Benzol ausziehen. Das Resultat der Destillation war folgendes:

|                    |         |
|--------------------|---------|
| 100—290° (uncorr.) | 0.5 Gr. |
| 290—297            | 2.5 -   |
| 297—305            | 7.5 -   |
| 305—335            | 1.5 -   |
| 335—360            | 1.5 -   |

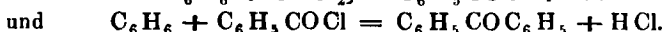
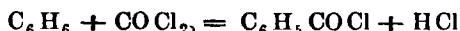
Sa. 13.5 Gr.

Dieses Experiment beweist, dass die beste Bedingung für die Bildung des Benzoylchlorürs eine kurze Dauer der Einwirkung des Chloraluminiums ist, so dass dieses Agens dasselbe nicht bei Gegenwart von Benzol in Benzophenon verwandeln kann. — Die erhaltene Benzoësäure siedete bei 243—245° (nicht corr. Bar. 730 Mm.) und schmolz bei 120.8°. Aus einem Theil wurde das Silbersalz dargestellt, das aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in den bekannten Blättchen des Silberbenzoates sich absetzte. 0.2445 Gr. desselben gaben 0.116 Ag.

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Ag | 47.15      | 47.44     |

3. Versuch. 227 Gr. Benzol absorbirten 64 Gr. Chlorkohlenoxyd in 3 Stunden; es wurden 40 Gr. Chloraluminium zugesetzt und die Reaction eine Stunde lang im Gang erhalten. Die Menge der Benzoësäure schien grösser zu sein wie beim zweiten Versuch. —

Nach diesen Versuchen kann man die Vorgänge wie folgt formuliren:



Wir setzen die Versuche fort und haben bereits analoge Körper mit Toluol und Xylol erhalten. Der Anthrachinongruppe angehörige Verbindungen konnten wir noch nicht darstellen und scheint sich der Körper  $\text{C}_6\text{H}_4 = \text{CO}$  nach dieser Reaction nicht zu bilden, obgleich es theoretisch nicht unmöglich ist.

Genf, September 1877.

#### 467. R. J. Friswell u. A. J. Greenaway: Ueber Thalliumplatincyamid.

(Eingegangen am 22. October.)

Im Jahre 1871 legte der Eine von uns der „Chem. soc.“<sup>1)</sup> die Beschreibung einer Verbindung von Thalliumplatincyamid mit Thalliumcarbonat vor. Der fragliche Körper bildet dunkel rothe Krystalle mit grünem, metallischen Reflex und liefert bei der Analyse zur Formel  $\text{Tl}_2 \text{Pt Cy}_4 \text{CO}_3 \text{Tl}_2$  führende Zahlen. In derselben Mittheilung wurde ferner angegeben, dass beim Behandeln obigen Salzes mit warmer

<sup>1)</sup> Chem. soc. Journ., Vol. XXIV, p. 461.