

Ich komme nun zu der vorher angezogenen Mittheilung zurück; ich schloss dieselbe mit folgenden Worten:

„4) Beide von mir im Anthraflavon aufgefundenen Bioxyanthrachinone sind denen von den HH. Schunck und Römer entdeckten so ähnlich, dass ich an die Identität derselben glaube. Den genauen Vergleich werde ich weiter ausführen und hoffe, später darüber berichten zu können.“

Daraus geht also hervor, dass ich mir vorbehalten hatte die verschiedenen Körper mit einander zu vergleichen. Hr. Caro war so freundlich mir eine kleine Probe der zwei Bioxyanthrachinone zu übersenden. Auch Hr. Schunck sandte mir kleine Mengen der von ihm entdeckten Körper.

Die HH. Schunck und Römer wussten also, dass ich mit demselben Gegenstande beschäftigt war; indem sie nun das Anthraflavon bearbeiteten, sind sie von der Regel abgewichen, die bis jetzt unter Fachgenossen galt.

Wenn sie geneigt wären mir den Vorwurf zu machen, dass ich mein Versprechen nicht eher gelöst, so ist meine Antwort einfach: Ich stehe einem Fabrikgeschäfte vor; meine Untersuchungen werden oft längere Zeit hindurch unterbrochen. Ich kann ihnen nur meine Erholungsstunden widmen; und eine Erholung ist es für mich, in mein Fach eingreifende theoretische Fragen zu bearbeiten.

Wenn nun ein bevorzugter Chemiker mit Wissen in ein von mir erschlossenes Gebiet eingreift (und solches ist denn auch die Ueberführung der Bioxy- in Trioxyanthrachinone durch Kochen mit Natronlauge und die Untersuchung des Anthraflavon von diesem Standpunkte), so darf ich wenigstens von ihm erwarten, dass er meine vorläufigen Mittheilungen citire ohne sie zu verstümmeln, und ihnen von ihrem Werthe zu rauben, wie gering solcher für ihn auch sein mag.

Paris, den 16. December 1877.

556. E. Ador u. J. Crafts: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium.

(Eingegangen am 21. December.)

In einer früheren Notiz haben wir gezeigt, dass man durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium zuerst Benzoylchlorid, dann als Endprodukt Benzophenon erhält:



und



Dieselbe Reaction findet auch zwischen Toluol und Chlorkohlenoxyd statt; der Wasserstoff wird nicht der Methylgruppe sondern dem Radikal C_6H_5 entzogen und man erhält schliesslich das Keton



so dass man als Zwischenprodukt das Chlorid einer der Methylbenzoesäuren haben muss; hierauf werden wir später zurückkommen.

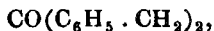
Das Chlorkohlenoxyd wird in sehr grossen Mengen vom Toluol (Siedepunkt 109° ; auf -15° abgekühlt) absorbiert. Wir fügten hierauf Chloraluminium in kleinen Portionen hinzu, bis wir selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Einwirkung mehr bemerken konnten.

Das Produkt wurde mit Wasser behandelt und darauf destillirt, wobei es zum grösseren Theile gegen 330° überging. Das zwischen 325 und 340° Siedende wurde in Alkohol aufgelöst und sich selbst überlassen. Nach Verlauf von einigen Tagen schieden sich schöne, dem rhombischen System angehörende Krystalle vom Schmelzpunkt 92° (uncorr.) aus. Das Geissler'sche Thermometer zeigte diese Temperatur während der Krystallisation des vorher geschmolzenen Ketons. Die Siedetemperatur ist $333-333.5^{\circ}$ (uncorr.; Thermometer bis 200° im Dampf) bei 725 Mm. Barometerstand.

Bei der Analyse erhielten wir folgende Zahlen: 0.1821 Gr. Substanz gaben 0.5715 Gr. CO_2 und 0.1145 Gr. H_2O , entsprechend

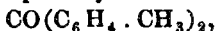
	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$.	Gefunden.
C	85.71	85.59
H	6.66	6.98

Man kennt drei Ketone, welchen diese Formel zukommt, das eine, von Popoff¹⁾ dargestellte, bildet bei 30° schmelzende und bei $320-321^{\circ}$ siedende Krystalle und ist das Dibenzylketon



welches bei der Oxydation Kohlensäure und Benzoesäure liefert.

Das zweite ist das Diparatolylketon



welches Fuchs²⁾ durch Destillation des Kalksalzes der Paratolylsäure erhielt. Dieser Autor beschreibt es nicht weiter und giebt nur an, dass er durch Oxydation mit Salpetersäure Toluybenzoesäure,



erhalten habe, ohne die zweite Methylgruppe oxydiren zu können.

Das dritte ist von Weiler³⁾ durch Oxydation des Dimethylphenylmethans, von Fischer⁴⁾ durch Oxydation des Dimethylphe-

1) Diese Berichte VI, 560.

2) Ebend. VI, 1255.

3) Ebend. VII, 1183.

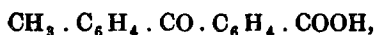
4) Ebend. VII, 1195.

nyläthans und von Hepp¹⁾ durch Oxydation des Ditolyläthylens erhalten worden. Es stellt dem rhombischen System angehörende, bei 95° (uncorr.) schmelzende Krystalle dar, welche beim Oxydiren zuerst eine bei 222° schmelzende Toluylbenzoesäure, dann eine Benzophenonbicansäure,



geben, deren Salze in Wasser viel löslicher als die der Monocarbonsäure sind. Dies Keton giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam ein bei 69° schmelzendes Hydrür $C_{15}H_{16}O$.

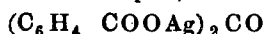
Unser Keton giebt durch in Essigsäure gelöste Chromsäure oxydirt auch zwei Säuren und zersetzt sich zuletzt in Kohlensäure. Man trennt die Säuren durch ihre Kaliumsalze. Die Toluylbenzoesäure,



bildet in Wasser viel weniger lösliche Salze wie die Bicansäure; sie wird aus der Lösung durch eine Säure in Form gelatinöser Flocken gefällt, schmilzt bei 228° und kann unzersetzt sublimirt werden. Das aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat erhaltene Silbersalz gab bei der Analyse: 0.1268 Gr. Substanz 0.0388 Gr. Ag entsprechend

	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Ag$.	Gefunden.
Ag	30.08	30.59

Die zweite Säure wird auch in galertartiger Gestalt gewonnen, indem man die in der Kälte aus dem Gemisch der beiden Salze bereitete Lösung des Kaliumsalzes mit einer Säure versetzt. Sie schmilzt und sublimirt oberhalb 300°. Das Silbersalz gab bei der Analyse 43.8 pCt. Ag an Stelle von 44.62 pCt., welche die Formel



fordert; es war also doch nicht ganz frei von monocarbonsaurem Salz. Endlich lieferte uns unser Keton nach dem Lösen in Alkohol und Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol sehr lösliche Nadeln, welche bei 61—61.5° schmolzen. Trotz der kleinen Verschiedenheiten, welche wir in den Schmelzpunkten dieser verschiedenen Körper beobachtet haben, glauben wir, dass unser Keton das Dimethylbenzophenon von Weiler und von Fischer ist, und dass unsere Substanzen, da wir eine weit grössere Menge von Material zu unserer Verfügung hatten, reiner waren. In der That sind die Ausbeuten ausgezeichnet und erhält man sehr wenig Nebenprodukte. Indessen bleibt nach dem Auskrystallisiren des Ketons aus der selbst auf —15° abgekühlten Lösung ein Oel gelöst, welches, mehrmals destillirt und soviel als möglich durch wiederholte Krystallisationen vom krystallisirbaren Keton befreit, zwischen 314 und 317° (uncorr.) siedet. Wir

¹⁾ Diese Berichte VII, 1413.

glaubten ein flüssiges Isomeres unter Händen zu haben, aber bei der Analyse erhielten wir etwas zu niedrige Zahlen (1 pCt. Kohlenstoff zu wenig), und bei der Oxydation bildeten sich dieselben Säuren, welche unser krystallisirtes Keton lieferte. In Folge dessen ist es wahrscheinlich, dass dieses Oel kein Isomeres, sondern nur unser Körper ist, der durch die Gegenwart einer kleinen Menge fremder Substanzen am Krystallisiren verhindert wird. Auf jeden Fall hat sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Toluol der Körper

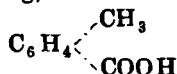


oder ein Körper



nicht gebildet, denn der erste müsste bei der Oxydation Benzoësäure und Toluylsäure, der zweite könnte Benzoësäure, α -Toluylsäure und Phtalsäure geben. Wir konnten aber keine Spur dieser Säuren auffinden.

Es bleibt noch übrig den Platz zu bestimmen, welcher dem in der ersten Phase der Reaction durch die Gruppe COCl aus dem Phenylrest verdrängten Wasserstoff zukommt. Zu diesem Zwecke liessen wir allmählig und in kleinen Portionen Chloraluminium auf ein Gemisch von 200 Gr. Toluol und 130 Gr. Chlorkohlenoxyd einwirken. Die Reaction wurde nach Verlauf von 10 Minuten durch Wasserzusatz unterbrochen, und die wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Verdunstung des Aethers vereinigten wir den Rückstand mit dem aus dem abgeschiedenen Benzol erhaltenen alkalischen Auszug und erhielten auf Zusatz einer Säure 0.5 Gr. einer schwachen, bei 177—178° (uncorr.) schmelzenden Säure. Dieselbe ist wenig löslich selbst in kochendem Wasser und krystallisirt und sublimirt ohne Zersetzung in Form von Nadeln. Ihr Kalksalz krystallisirt in dem Calciumbenzoat ähnlichen Nadeln, das Silbersalz, wenig in der Wärme löslich, in Form von Blättern. Der Analyse unterworfen gab es 44.15 pCt. Ag, die Formel



verlangt 44.44 pCt. Die von uns erhaltene Säure ist also Paratoluylsäure, welche man übrigens in fast theoretischer Menge erhält wenn man Ditolyketon mit geschmolzenem Aetzkali einige Stunden zum Sieden erhitzt; die Säure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein und bildet sich keine andere bei dieser Reaction. Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Zahlen: 0.1969 Gr Substanz gaben 0.0878 Gr. Ag, entsprechend 44.59 pCt. Ag.

Genf, November 1877.