

181. Ludwig Roser: Synthese von Ketonensäuren.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. April.)

Claisen hat die Benzoylcarbonsäure aus Benzoylcyanid mittelst Verseifung¹⁾ und aus Phenylquecksilber²⁾ mit Chloroxalsäureäthyläther erhalten. Ich suchte dieselbe Säure darzustellen, indem ich Chloroxalsäureäther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink einwirken liess. Statt des Chloroxalsäureäthyläthers wandte ich den Amyläther an, da derselbe sich leicht in grösserer Menge darstellen lässt. Oxalsäureamyläther wurde leicht durch Destilliren von entwässerter Oxalsäure mit Gährungsamylalkohol erhalten, derselbe wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte; das gebildete Amylchlorid und Phosphoroxychlorid wurde abdestillirt. Der Chloroxalsäureamyläther hinterblieb als ein durch zufällige Verunreinigung braungefärbtes, an feuchter Luft rauchendes Liquidum, das sich beim Destilliren zum Theil zersetzte und durch Wasser in Salzsäure, Oxalsäure und Amylalkohol zerlegt wurde.

Beim Erwärmen von Chloroxalsäureamyläther mit überschüssigem Benzol und etwas Aluminiumchlorid entwickelte sich viel Salzsäure; die Reaktion musste nach 3 Stunden unterbrochen werden, da sonst nur in Aether unlösliche Condensationsprodukte gebildet wurden. Es wurde zuerst das Aluminiumchlorid mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, dann das restirende Oel mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol verdampft, mit Wasser aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit mit Aether gewaschen und Salzsäure zugesetzt. Die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidenden Oeltröpfchen wurden durch Ausschütteln mit Aether entfernt; der Aether hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, das nach 24 Stunden erstarrt war. Es konnte nach mehrmaligem Wiederholen der Reaktion noch nicht eine zur Analyse genügende Menge der Säure erhalten werden, indessen lässt die violettrothe Färbung³⁾, die eine Spur der Säure, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Benzol nach kurzem Stehen gab, auf die Identität mit Claisen's Benzoylcarbonsäure schliessen.

Aus Toluol und Naphtalin konnten mit Chloroxalsäureamyläther und Aluminiumchlorid oder Chlorzink Säuren erhalten werden, die ganz dieselbe Farbenreaktion zeigten. Diphenyl gab eine Säure, die mit Schwefelsäure und Benzol schön smaragdgrüne Färbung ergab.

Auch mit Nitroderivaten wurde die Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink

1) Claisen, diese Berichte X, 344, 1663.

2) Claisen und Morley, diese Berichte XI, 1595.

3) Claisen, diese Berichte XII, 1505.

versucht. So lieferte Orthonitrotoluol eine unbeständige Säure; dieselbe wurde auf dem beim Benzol oben beschriebenen Wege aus dem Reaktionsprodukte eliminirt, sie konnte durch Umkrystallisiren aus Ligoïn in farblosen Krystallen des rhombischen Systems vom Schmelzpunkte 101—103° erhalten werden; leider hatte sich die Substanz nach achttägigem Liegen im Exsiccator zu einer dicklichen, mit Blasen durchsetzten Flüssigkeit zersetzt. Diese Säure gab mit Schwefelsäure und Benzol keine Farbenreaktion. Ihr Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus Nitrobenzol und Parannitrotoluol konnten bis jetzt keine Säuren erhalten werden, dieselben scheinen zu unbeständig zu sein.

Die weitere Untersuchung der angeführten Säuren, sowie die Einwirkung von Chloroxalsäureäther auf andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen und der Fettreihe und deren Derivate möchte ich mir vorbehalten.

Marburg, Universitätslaboratorium, den 12. April 1881.

182. P. G. Silber: Ueber die durch Einwirken von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminiumsilicatverbindungen.

(Eingegangen am 12. April.)

Die beim Einwirken von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminiumsilicatverbindungen sind schon vor langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Reinh. Hoffmann¹⁾ bestätigte die schon von Gmelin gefundene Thatsache, dass man bei Behandlung des Kaolins mit kohlensaurem Natrium im Stande ist, ein Silicat von der Zusammensetzung des Nephelins zu erhalten. Reinh. Hoffmann fasst diese Verbindung bekanntlich als Grundsilicat der Ultramarine der sogenannten kieselarmen Reihe auf.

Seit einiger Zeit schon mit der Untersuchung der beim Schmelzen von Kaolin mit Soda entstehenden Silicatverbindungen beschäftigt, theile ich in Kürze die von mir erhaltenen Resultate mit. Wenngleich ich die Untersuchung auf dem angeregten Gebiet noch nicht für ganz abgeschlossen ansehe, so glaube ich doch, dass das bisher von mir erhaltene Material nicht ohne Interesse für die Theorie der Constitution der Ultramarinverbindungen sein dürfte.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Kaolins drückt sich bekanntlich durch folgende Formel aus: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9$. Durch Einwirken von kohlensaurem Natrium auf diesen Körper lässt die Theorie nun zunächst zwei Reihen von Silicaten voraussehen, welche durch ihren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 5.