

411. Adolf Staub und Watson Smith: Ueber ein Nebenprodukt der Aurinfabrikation.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

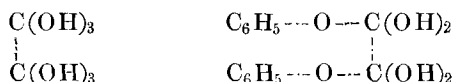
In einer früheren Mittheilung an die Chem. Society in London ¹⁾ sprach der Eine von uns im Verein mit Hrn. Claparède die Ansicht aus, dass die in der Aurinfabrikation auftretenden weissen Krystalle als eine Verbindung von 1 Molekül Oxalsäure mit 2 Molekülen Phenol aufzufassen seien. Weitere Untersuchungen haben nun diese Ansicht vollkommen bestätigt. Es gelang uns nämlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus reinem Eisessig und Trocknen über einem Gemisch von gebranntem Kalk und Chlorcalcium die Substanz vollkommen rein zu erhalten wie folgende Analyse zeigt:

0.4215 g Substanz gab 0.9280 g Kohlensäure und 0.1915 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₆
C	60.05	60.40 pCt.
H	5.05	5.03 »

Die Substanz schmolz dann unter geringer Zersetzung bei 126° bis 127° C., wobei zu bemerken ist, dass in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Substanz der Schmelzpunkt nur schwierig exact erhalten werden kann. Zu den früher erwähnten Eigenschaften fügen wir noch hinzu, dass dieser Körper sich beim mehrstündigen Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. vollständig zersetzt unter Bildung von Phenol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser.

Wie schon in der ersten Abhandlung angedeutet worden, kann diese Verbindung als Oxalsäure aufgefasst werden, in der die beiden Moleküle Krystallwasser durch Phenol ersetzt sind. Nimmt man folgende Constitutionsformel für die Oxalsäure an, so kann diese Verbindung auch als saurer Phenylorthooxalsäureäther bezeichnet werden:



Diese Ansicht wird unterstützt einerseits durch die unbeständige Natur des Körpers, andererseits auch dadurch, dass die beiden Naphthole, wenn auch schwieriger, entsprechende Verbindungen bilden. Bis jetzt ist es uns aber nicht gelungen, auch mit Rersorcin analoge Körper zu erhalten. —

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Phenylorthooxalat, wie zu erwarten war, Aurin. Ein quantitativ ausgeführter

¹⁾ Journal Chem. Soc. 1883, I, p. 358.

Versuch zeigte, dass sich durch Zusatz von Phenol die Ausbeute nicht steigert. 18 g dieses Körpers gaben beim 22stündigen Erhitzen auf 120—125° C. mit 7 g Phenol und 10 g Schwefelsäure nur 9 g rohes Aurin, während der grösste Theil des Phenols in *p*-Phenolsulfosäure überging. Während dieser Reaktion liessen wir die entweichenden Dämpfe und Gase durch Wasser passiren, wobei wir constatirten, dass nur Spuren von Ameisensäure entwichen waren. Da dies mit der in der früheren Abhandlung ¹⁾ ausgesprochenen Ansicht in Widerspruch steht, so entschieden wir uns die Sache näher zu untersuchen. Vorerst constatirten wir, dass bei Anwendung von Phenolsulfosäure resp. deren Salze an Stelle von Phenol, die Bildung dieses Nebenproduktes sich bedeutend vermindert. Folgendes Experiment erklärt die Entstehung desselben während des Aurinprocesses aufs deutlichste. In einen Kolben, in dem wasserfreie Oxalsäure vorsichtig sublimirt, leitet man Phenoldämpfe ein. Sofort setzt sich an den kühleren Theilen des Kolbens das Phenylorthooxalat in reichlichem Maasse an und ist leicht an den charakteristischen Blättchen zu erkennen. Dem Phenylorthooxalat kommt demnach auch nicht die ihm zugesprochene Rolle eines Zwischenproduktes im Aurinprocese zu, sondern es bildet sich einfach beim Zusammentreffen von sublimirender Oxalsäure mit Phenoldämpfen in den kühleren Theilen des Präparationsgefässes. Um die Frage zu entscheiden, ob nascirende Kohlensäure in Gegenwart von Phenol und Schwefelsäure Aurin zu bilden im Stande sei, wurde folgender Versuch ausgeführt, in welchem sich Kohlensäure sozusagen unter den gleichen Umständen bildet, wie im gewöhnlichen Aurinprocese, während die Bildung von Ameisensäure oder Kohlenoxyd ausgeschlossen ist.

2 g Malonsäure und 5 g Phenol, gut gemischt, wurden mit 10 g Schwefelsäure übergossen und im Oelbade langsam auf 120° C. erhitzt. Im gleichen Oelbade befand sich eine zweite Probe, nur aus Malonsäure und Schwefelsäure bestehend. In beiden Reagensröhren begann die Kohlensäureentwicklung gleichzeitig und war nach 3—4 Stunden beendet. Beim Eingiessen in Wasser ging alles in Lösung und nach Uebersättigen mit Alkali konnte auch nicht die geringste Spur einer Rothfärbung bemerkt werden. Dies widerspricht der von Zulkowski ²⁾ erst letzthin geäusserten Vermuthung, dass nascirende Kohlensäure die Aurinbildung bedinge, und wir fühlen uns eher geneigt, der Ansicht Nencki's ³⁾ beizustimmen, nach welcher die entstehende Ameisensäure dieselbe herbeiführt.

¹⁾ Journal Chem. Soc. 1883, I, p. 358.

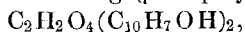
²⁾ Monatshefte für Chemie V, S. 108.

³⁾ Nencki, Journ. f. prakt. Chemie [2] 25, S. 278.

Verbindungen von Oxalsäure mit den beiden Naphtolen.

Versuche mit den isomeren Naphtolen haben gezeigt, dass diese mit wasserfreier Oxalsäure ähnliche Verbindungen bilden, wie das Phenol.

Die β -Naphtolverbindung (β -Naphtylorthoaxalat),



wird erhalten, wenn man die entsprechenden Mengen Oxalsäure und β -Naphtol, in Eisessig gelöst, zusammenbringt und während mehrerer Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt. Gut ist es, einen kleinen Ueberschuss von Naphtol anzuwenden. Auf diese Weise verhindert man die Gegenwart von nur schwierig zu entfernender freier Oxalsäure im Reaktionsprodukte, während das ungebundene Naphtol sich leicht durch Waschen mit Ligroin entfernen lässt. Nach dem Abkühlen der Eisessiglösung scheidet sich die Verbindung als weisses, krystallinisches Pulver aus, das nach raschem Absaugen des Eisessigs im Vacuum über gebranntem Kalk und Chlorcalcium getrocknet wurde. Dann wurde behufs Entfernung freien Naphtols mit Ligroin gekocht und gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Das so gereinigte Produkt ist ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver, das bei 167°C .¹⁾ unter geringer Zersetzung schmilzt.

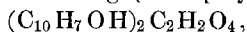
1) 0.2748 g Substanz gaben 0.7068 g Kohlensäure und 0.1106 g Wasser.

2) 0.2749 g Substanz gaben 0.7101 g Kohlensäure und 0.1212 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$
	I.	II.	
C	70.11	70.44	69.84 pCt.
H	4.79	4.90	4.76 »

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke wird es, wie nach dem Verhalten der Phenolverbindung vorauszusehen war, grösstentheils zersetzt unter Bildung von Naphtol und Ameisensäure, welche letztere leicht durch ihren Geruch und durch Reduktion der ammoniakalischen Silberlösung erkannt wurde. Was die übrigen Eigenschaften, wie Zersetzung durch Wasser u. s. w., anbelangt, so entsprechen sie sehr denen der Phenolverbindung, dass wir hierauf nicht näher einzugehen brauchen.

Die α -Naphtolverbindung (α -Naphtylorthoaxalat),



wurde ebenfalls auf oben angegebene Weise hergestellt. Indessen ist

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass die reine, vollkommen wasserfreie Oxalsäure bei 186 – 187°C . unter gleichzeitiger Zersetzung schmolz. Der Schmelzpunkt liegt also beträchtlich höher, als er gewöhnlich in Lehrbüchern angegeben wird.

die Reinigung des Endproduktes schon mit mehr Schwierigkeiten verknüpft. Der Schmelzpunkt befindet sich bei 163° C., wobei theilweise Zersetzung der Substanz eintritt. Das Aussehen und die übrigen Eigenschaften sind denen der β -Naphtolverbindung entsprechend ähnlich.

0.2327 g Substanz gab 0.5929 g Kohlensäure und 0.1016 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}O_6$
C	69.50	69.84 pCt.
H	4.86	4.76 »

Die Bildung dieser beiden Naphtolverbindungen erfolgt auch bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 120 — 130° C. Auf diese Weise dargestellt, ist es indessen äusserst schwierig, die Körper von freier Oxalsäure zu trennen.

Victoria University, Manchester.

412. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf Pyrrol. (Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

In gegenwärtiger Mittheilung geben wir einen kurzen Abriss unserer bisher noch nicht ganz vollendeten Untersuchung über die Einwirkung des unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalis auf Pyrrol. Indem wir hier nur die bemerkenswerthesten Thatsachen erwähnen, behalten wir uns für eine spätere ausführlichere Mittheilung eine genaue Beschreibung unserer Versuche vor und werden hierbei dann auch auf die theoretischen Folgerungen, die sich für die Constitution des Pyrrols ergeben, zurückkommen.

Das von uns angewandte unterchlorigsaure Natron war aus frischem Chlorkalk durch Zersetzung mit Soda dargestellt. Die Lösung war in der Weise verdünnt, dass sie 50 g wirksames Chlor in einem Liter enthielt. 10 g Pyrrol wurden in einem halben Liter dieser Lösung, die noch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, allmählich und unter längere Zeit fortgesetztem Schütteln eingetragen. Die Lösung erwärmt sich beträchtlich, nimmt nach kurzer Zeit eine braune Färbung an und es scheidet sich eine geringe Menge Kohle aus. Die so erhaltene Flüssigkeit, die einen beissenden Geruch besitzt, wurde nach Stehen über Nacht mit Wasserdampf destillirt. Es geht ausser bemerkenswerthen Mengen von Ammoniak ein in Wasser zum Theil zu Boden sinkendes Oel über, dasselbe besteht aus einem Gemisch von unangegriffen gebliebenem Pyrrol und gechlorten Pyrrolen, auf