

570. Ad. Claus und H. Mercklin: Ueber die Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Hydroxylverbindungen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Wir hatten zunächst die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin und Benzol unternommen in der Vermuthung, dass auch die Hydroxylgruppe an der Reaction theilnehmen und durch einen Phenylrest ersetzt werden möchte, so dass als Product ein triphenylirtes Propan entstände. Diese Vermuthung hat der Versuch nicht bestätigt; vielmehr wurden, als zwanzig Gramm Dichlorhydrin mit etwa dem gleichen Gewicht Aluminiumchlorid, indem das letztere in kleinen Quantitäten nach und nach zugegeben wurde, mit einem grossen Ueberschuss von Benzol (etwa 240 g) so lange erhitzt war, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand — nur geringe Quantitäten von harzartigen Producten erhalten, die nicht mit Wasserdämpfen überzutreiben waren. Ein grosser Theil des Dichlorhydrins wurde, nachdem die Reactionsmasse mit Wasser behandelt war, unverändert wieder erhalten. Als wir nach diesen Erfahrungen die Reaction unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel wiederholten, zeigte sich die Erscheinung, dass das Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwicklung klar gelöst wurde, und dass sich beim Erkalten dieser Lösung grosse Krystalle ausschieden. Diese Krystalle, die sich durch ihre Hygroskopicität auszeichnen, wurden vorsichtig gesammelt und mit Schwefelkohlenstoff unter Abschluss von feuchter Luft ausgewaschen. Beim Zusammenkommen mit Wasser erzeugen sie eine sehr lebhaft Reaction, aus der basisches Aluminiumchlorid und nur Dichlorhydrin, ohne dass Benzol oder ein Derivat desselben sich abscheidet, hervorgehen. — Die mit der möglichst gereinigten Substanz ausgeführten Analysen führten zu Zahlen, welche auf eine Verbindung stimmen, die sich aus zwei Molekülen Dichlorhydrin und einem Molekül Aluminiumchlorid durch Austritt von zwei Molekülen Salzsäure ableitet, entsprechend dem Schema:



	Berechnet	Gefunden
Al	11.96	12.96 pCt.
Cl	62.83	62.3 »
C	15.93	15.68 »
H	2.21	3.74 »

Das gefundene Zuviel an Aluminiumchlorid, ebenso wie der zu grosse Befund an Wasserstoff dürften in den Eigenschaften der Verbindung ihre einfache Erklärung finden.

Es wurde nun der Versuch der Einwirkung von Dichlorhydrin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung ohne Gegenwart von Benzol wiederholt, und dabei das gleiche Product erhalten. — Die Analyse eines mit Einhaltung aller nur möglichen Vorsichtsmaassregeln auf diese Weise dargestellten Präparates führten zu folgenden Resultaten: Cl = 62.6, C = 15.57, H = 3.13; während der Aluminiumgehalt wieder um etwa ein Procent zu hoch gefunden wurde.

Es lag nun der Gedanke nahe, auch andere organische Hydroxylverbindungen der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung auszusetzen. Wir haben diese Reactionen zunächst mit Phenol und Resorcin ausgeführt und dabei analoge Verbindungen erhalten. Da diese letzteren aus der heissen Schwefelkohlenstofflösung nicht so wie das Dichlorhydrin-Aluminiumchlorür beim Erkalten auskrystallisiren, so haben wir die Reaction ihrer Darstellung in folgender Weise ausgeführt.

Das Phenol, respective Resorcin, wird in der acht- bis zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, diese Lösung zum Sieden erhitzt und unter lebhaftem Schütteln in kleinen Portionen Aluminiumchlorid eingetragen, bis dasselbe auch nach längerem Digeriren nicht mehr gelöst wird. Auf zwanzig Gramm Phenol wurden so nahezu zwanzig Gramm Aluminiumchlorid verbraucht, während für zwanzig Gramm Resorcin über das doppelte Gewicht Aluminiumchlorid aufgenommen wird.

Die heisse Schwefelkohlenstofflösung wird von dem unveränderten Aluminiumchlorid in ein trocknes Gefäss mit weitem Hals schnell umgegossen, und nachdem das letztere mit einem abwärts gerichteten Chlorcalciumrohr verbunden ist, wird der Schwefelkohlenstoff durch das Chlorcalciumrohr hindurch abdestillirt. Die dabei hinterbleibenden neuen Aluminiumverbindungen werden mit kaltem, vollständig getrocknetem Petroleumäther, in welchem sie so gut wie unlöslich sind, ausgewaschen, um die letzten Spuren der Phenole zu entfernen, und dann in einem trocknen Luftstrom bei niedriger, 30° C. nicht übersteigender Temperatur vorsichtig getrocknet.

Das Product aus Phenol und Aluminiumchlorid stellt, so bereitet, ein graugelbes Pulver dar, welches unverändertem Aluminiumchlorid ähnlich erscheint, sich aber — frisch bereitet — in heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht und vollkommen auflöst. In kaltem Schwefelkohlenstoff ist es weniger löslich, und daher scheidet sich aus der concentrirten heissen Lösung beim Erkalten der grösste Theil, und zwar wieder in derselben Form eines gelben Pulvers, aus.

Beim Zusammenkommen mit Wasser erleidet die Verbindung unter Erzeugung eines zischenden Geräusches und unter lebhafter Wärmeentwicklung sofort Zersetzung, indem sich die Thonerde, resp.

basisches Aluminiumchlorid, ausscheidet und Phenol regeneriert wird. Dieselbe Zersetzung erfolgt langsam beim Liegen an feuchter Luft; unter Entwicklung des Geruchs von Phenol verwandelt sich die Substanz in eine weisse pulverige Masse.

Für die analytische Bestimmung der Thonerde kann diese Zersetzung durch Wasser benutzt werden, wenn man vorsichtig in einem geräumigen Platintiegel zu der abgewogenen Menge Substanz tropfenweise Wasser zugiebt, dann nach Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade zur Trockne dampft und endlich zur Entfernung des Salmiaks und des Phenols glüht.

Bei den Analysen wurden die folgenden Resultate erhalten, wobei zu bemerken ist, dass bei den Verbrennungen keine genauen Wasserbestimmungen zu erzielen waren, da immer geringe Mengen Aluminiumchlorid in das Chlorcalciumrohr sublimiren.

	Berechnet	Gefunden
Al	12.3	13.1 pCt.
Cl	24.2	25.8 »
C	49.1	47.8 »

Es führen diese Zahlen zu der Formel:



also zu einer Verbindung, die aus einem Molekül Aluminiumchlorid und drei Molekülen Phenol unter Austritt von drei Molekülen Salzsäure entstanden ist.

Allerdings stimmen damit die gefundenen Zahlen nicht genau überein, doch dürften sich bei der grossen Unbeständigkeit der Verbindung und bei den Schwierigkeiten, die sich ihrer Reindarstellung entgegenstellen, kaum präzisere analytische Resultate erwarten lassen.

Die Verbindung von Resorcin und Aluminiumchlorid hinterbleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und nach dem Auswaschen mit Petroläther und Trocknen mit trockner Luft als eine dicke, rothbraune Flüssigkeit, welche bis jetzt nicht sicher in krystallinische Form übergeführt werden konnte; doch scheint dieselbe bei genügend langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure allmählig auch fest zu werden. Sie ist ebenfalls in heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, und scheidet sich aus der heissen, concentrirten Lösung beim Erkalten zum grossen Theil wieder als Oel aus. Mit Wasser zersetzt sie sich noch energischer, als das Triphenolaluminiumchlorür unter knatterndem Geräusch und lebhaften Spritzen, so dass für sie zur Thonerdebestimmung nicht wohl die Zersetzung durch Auftropfen von Wasser in Anwendung gebracht werden kann. Die in einem geräumigen Platintiegel abgewogene Substanz wurde daher durch längeres Stehen in einer Wasserdampf haltigen Atmosphäre der langsamen Zersetzung

überlassen und dann nach vorsichtigem Zusatz von Ammoniak eingedampft und gegläht. Bei den Verbrennungen musste auch hier auf die Wasserbestimmung verzichtet werden.

Das Resorcinaluminiumchlorür entspricht der Formel:



und leitet sich also von einem Molekül Aluminiumchlorid und einem Molekül Resorcin unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure ab.

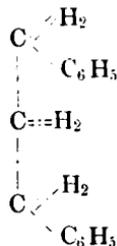
	Berechnet	Gefunden
Al	17.8	17.2 pCt.
Cl	46.7	47.4 >
C	23.7	25.0 >

Auch mit Hydrochinon und Brenzcatechin haben wir die gleiche Reaction bereits in Angriff genommen, und möchten uns vorbehalten, auch andere organische Hydroxylverbindungen, die Naphtole, Thymol, Glycerin etc. in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir das symmetrische Triphenylpropan auf andere Weise, nämlich aus dem Trichlorhydrin, respective Tribromhydrin, dargestellt haben. Dasselbe bildet eine gelbe, dicke Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck erst über 340° C. siedet, bei dieser Destillation aber immer Veränderungen erleidet und daher nur im luftverdünnten Raume unverändert destillirt werden kann. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	92.64 pCt.	92.21	92.33 pCt.
H	7.36 >	7.35	7.43 >

Mit der näheren Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs sind wir gegenwärtig noch beschäftigt und möchten hier nur noch bemerken, dass bei der Darstellung desselben aus Trichlorhydrin, resp. Tribromhydrin, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Menge das schon bekannte Diphenylpropan: das Dibenzylmethan der Formel:



entsteht. Das bei der fractionirten Destillation von 290—300° C. aufgefangene Product ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Berechnet für $C_{15}H_{16}$		Gefunden
C	91.8	91.3 pCt.
H	8.1	8.0 »

Freiburg i./B., im November 1885.

571. Ossian Aschan: Ueber *p*- und *o*-Nitroxanilsäure und die Reduction derselben.

(Eingegangen am 11. November.)

Wird Oxanilsäure mit der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure nitriert, so entsteht fast ausschliesslich die *p*-Nitroxanilsäure. Sie fällt beim Verdünnen der Nitirungsflüssigkeit mit Wasser als krystallinischer Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. Die *p*-Nitroxanilsäure ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in heissem Wasser, in Alkohol ziemlich löslich und krystallisirt aus Wasser in zolllangen, schwach gelben Nadeln, aus Alkohol in platten, kurzen Prismen. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur entweicht. Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_5 + H_2O$
C	42.10	42.09 pCt.
H	3.51	3.65 »
N	12.28	12.24 »

0.1526 der lufttrocknen Verbindung gab beim Erhitzen auf 110° 0.0121 Wasser, entsprechend 7.92 pCt., während die Theorie 7.89 pCt. erfordert.

Die *p*-Nitroxanilsäure schmilzt bei 210°. Ihre Kali- und Natronsalze sind ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser, das Ammonsalz ist leicht löslich in Alkohol. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt Chlorbaryum das Baryumsalz in unlöslichen Kugeln, das Silbersalz fällt in feinen Nadeln aus.

Durch Reduction der Nitrosäure wird eine Base erhalten, deren Hydrochlorat in glänzenden Blättchen aus der salzsauren Lösung anschiesst. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln. Die freie Base ist durch Uebersättigen der Lösung des salzsauren Salzes