

190. Arno Schumann: Ueber die Einwirkung von Titanchlorid auf Phenol.

(Eingegangen am 17. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn A. Pinner.)

Die bisher bekannten organischen Titanverbindungen gehören sämmtlich der Fettreihe an. Durch Einwirkung von Titanchlorid auf Phenol ist es gelungen, eine organische Titanverbindung aus der aromatischen Reihe zu erhalten.

Trägt man Titanchlorid in geschmolzenes oder besser in Benzol gelöstes Phenol ein, so beginnt sofort eine lebhaftere Salzsäureentwicklung; die Lösung färbt sich intensiv dunkelroth und scheidet nach einiger Zeit gleichfarbige Krystalle ab.

Zur näheren Untersuchung dieser Reaction wurde eine grössere Menge chemisch reinen Phenols in wasserfreiem Benzol gelöst und mit reinem Titanchlorid im Verhältniss von 1 Molekül $TiCl_4$ zu 4 Molekülen C_6H_5OII , unter starkem Schütteln, bei guter Kühlung tropfenweise versetzt. Nach beendeter Reaction wurde die Masse, behufs Verdrängung der in grosser Menge auftretenden Salzsäure, längere Zeit in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei zugleich ein Strom vollständig trockenen Wasserstoffs durchgeleitet wurde. Beim Abkühlen schieden sich aus der Benzollösung schöne dunkelrothe Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden konnten.

Die Krystalle zersetzen sich in feuchter Luft und im Wasser sehr schnell in Phenol, Titansäure und Salzsäure; in trockener Luft dagegen sind sie haltbar. Um dieselben für die Zwecke der Analyse möglichst zu trocknen, wurden sie mehrere Tage in einem luftleer gehaltenen Exsiccator über Aetzkalk aufbewahrt.

Da sich der fragliche Körper mit Wasser in Titansäure, Phenol und Salzsäure zerlegt, so wurde vermuthet, dass derselbe die Chlorwasserstoffverbindung eines Titansäurephenylesters sei. Die Analysen bestätigen dies und ergeben die Formel: $(C_6H_5O)_4Ti \cdot HCl$.

0.2128 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0.0970 g Wasser und 0.4948 g Kohlensäure.

Ber. für $(C_6H_5O)_4Ti \cdot HCl$		Gefunden
C	62.8	63.4 pCt.
H	4.6	5.0 »

0.2363 g Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.1070 g Wasser und 0.5473 g Kohlensäure.

Berechnet		Gefunden
C	62.8	63.1 pCt.
H	4.6	5.0 »

Zur Bestimmung des Titans wurde die Substanz mit Wasser zersetzt. Darauf wurde das Wasser zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis alles Titansäurehydrat ausgefallen war. Letzteres wurde filtrirt, gegläht und als Titansäure gewogen.

- I. 0.1613 g Substanz gaben 0.0288 g TiO_2 .
 II. 0.3148 g Substanz gaben 0.0566 g TiO_2 .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ti	10.96	10.92	10.99 pCt.

Nach der Zersetzung mit Wasser gaben bei der Chlorbestimmung:

- I. 0.1752 g Substanz 0.0565 g AgCl .
 II. 0.2805 g Substanz 0.0832 g AgCl .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	7.71	7.97	7.33 pCt.

Versuche, durch Einwirkung von Titanchlorid auf Zinkäthyl eine dem Siliciumteträthyl entsprechende Titanverbindung herzustellen, führten unter mannigfaltig abgeänderten Bedingungen nicht zum Ziele; es entwickelten sich dabei stets stark leuchtende Gase unter Abscheidung von Reductionsproducten des Titanchlorids.

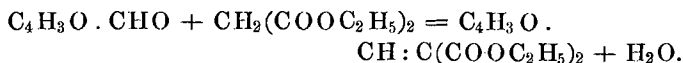
Königliches Polytechnikum Dresden.

Laboratorium von Prof. Hempel.

191. W. Marckwald: Ueber die Furfuralmalonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die mehrfach untersuchte Reaction der Aldehyde mit Malonsäureäther unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel, die zur Bildung ungesättigter Homologen der Malonsäure führt, war bisher noch nicht auf das Furfurol ausgedehnt worden. Es stand zu erwarten, dass sich auch hier die Reaction im Sinne folgender Gleichung vollziehen würde:



In der That geht unter geeigneten Bedingungen die Condensation leicht und glatt von statten.