

starken gelben Nadeln, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern¹⁾. Es ist schwer löslich in kaltem Eisessig, leichter in heissem, sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. Das Anhydrid ist unlöslich in kalten verdünnten ätzenden und kohlen-sauren Alkalien; bei längerer Berührung indessen mit ätzenden Alkalien in der Kälte oder beim Erwärmen mit denselben geht es wieder in die Benzoylisatinsäure über. Beim Erhitzen schmilzt das Anhydrid nach vorherigem Zusammensintern bei etwa 206° unter Braunfärbung, aber ohne Gasentwicklung. Das Benzoylisatin giebt mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol eine ebenso schön blaue Färbung, wie das Isatin (vergl. Baeyer, diese Berichte XVIII, 2637) und dieser Umstand zeigt, dass bei der Indopheninbildung der Imidwasserstoff nicht be-theiligt ist. Bei der Analyse des Benzoylisatins wurde stets etwas weniger Kohlenstoff erhalten, als die Formel verlangt; indessen dürfte nach der Herstellung und dem Verhalten des Körpers ein Zweifel über die Natur desselben ausgeschlossen sein.

Ber. für C ₁₅ H ₉ NO ₃		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C ₁₅	180	71.71	70.46	70.64	70.04	— pCt.
H ₉	9	3.59	3.81	3.80	3.68	— »
N	14	5.58	—	—	—	5.59 »
O ₃	48	19.12	—	—	—	— »
	251	100.00.				

141. Paul Fritsch: Darstellung von Dichlorhydrinäthern aromatischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. März.)

Berthelot²⁾ beobachtete, dass die aus Glycerin und organischen Säuren unter Mitwirkung des Chlorwasserstoffs gebildeten Verbindungen nicht, wie er früher³⁾ vermuthet hatte, Mischungen der Monoglyceride der betreffenden Säuren mit Chlorhydrin, sondern homogene Substanzen von bestimmter Zusammensetzung seien, in welchen das

¹⁾ Schwarz (vergl. Beilstein, 2. Aufl., Bd. II, S. 1032) erhielt Benzoylisatin aus Benzoylchlorid und Isatin als einen amorphen dunkelbraunen Körper.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 303.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 312.

Glycerin zugleich mit Chlorwasserstoff und der organischen Säure verbunden sei. Eine aus Benzoësäure und Glycerin durch Chlorwasserstoff erhaltene Verbindung hält er für Benzochlorhydrin.

Nach Maxwell¹⁾ wird Glykolmonoacetat, ebenso wie eine Mischung von Glycol und Eisessig durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei 100° in Glycolchloracetin umgewandelt; auf demselben Wege erhielt er aus Benzoësäure und Glycol das Glycolchlorbenzoycin.

Unter solchen Umständen erscheint es merkwürdig, dass Göttig²⁾ als Reactionsproduct einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Auflösung von Salicylsäure in Glycerin das Monoglycerid der Salicylsäure erhalten haben will.

Nach meinen Beobachtungen entstehen bei dieser Reaction stets die Dichlorhydrinäther der aromatischen Säuren, wenn das Einleiten von Chlorwasserstoff so lange fortgesetzt wird, als noch Absorption desselben stattfindet.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Benzoësäure, Salicylsäure, *p*-Kresotinsäure oder Anissäure wird mit ungefähr dem gleichen bis doppelten Gewicht Glycerin durchtränkt; in diesen Brei wird bei Wasserbadhitze trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit tritt Verflüssigung ein; es bilden sich zwei Schichten, eine ölige und eine wässrige. Man setzt das Einleiten des Chlorwasserstoffes so lange fort, als noch Absorption desselben stattfindet, was durch Ermittlung der Gewichtszunahme festgestellt wird.

Das abgeschiedene Oel wird dann mit heissem Wasser mehrmals gut durchgeschüttelt, um Glycerin und etwaige Chlorhydrine zu entfernen und schliesslich noch mit schwacher Sodalösung gewaschen; das nunmehr erhaltene Rohproduct stellt den Dichlorhydrinäther der betreffenden Säure dar.

Benzodichlorhydrin wird im luftverdünnten Raum destillirt; es siedet unter einem Druck von 150 mm bei 230—235° und hat das specifische Gewicht 1.28 bei 15°; es ist ein dickes Oel, welches nicht krystallisirt. Möglicherweise ist es mit dem von Truchot³⁾ durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Epichlorhydrin dargestellten Benzodichlorhydrin identisch.

Die Dichlorhydrinäther der Salicylsäure, *p*-Kresotinsäure und Anissäure, welche ebenso, wie Benzodichlorhydrin in Wasser unlöslich sind, erstarren beim Abkühlen krystallinisch; sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich sind, gereinigt. Das Salicyldichlorhydrin krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 45°, das *p*-Kresotindi-

1) Ann. Chem. Pharm. 113, 115.

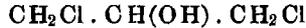
2) Diese Berichte X, 1817.

3) Ann. Chem. Pharm. 138, 297.

chlorhydrin in feinen Nadeln und schmilzt bei 45.5°, das Anisdichlorhydrin in glänzenden Schuppen und schmilzt bei 81°.

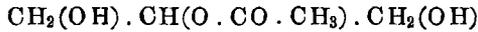
Zur Constitution dieser Dichlorhydrinäther möchte ich Folgendes bemerken:

Wird ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Eisessig und Glycerin bei 100° mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht nach Rebooul¹⁾ Dichlorhydrin und Acetodichlorhydrin neben wenig Acetochlorhydrin. Markownikoff²⁾ hat dann nachgewiesen, dass hierbei nur ein Dichlorhydrin von der Constitution



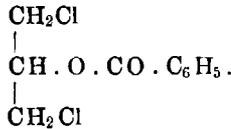
entsteht, welches bei der Oxydation das symmetrische Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ giebt.

Man darf also wohl annehmen, dass der Chlorwasserstoff auf das Gemenge von Eisessig und Glycerin zunächst ätherificirend wirkt, indem Monoacetin



gebildet wird, dass dann die beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden und dass schliesslich durch die wässrige Salzsäure eine Spaltung des Acetodichlorhydrins in Dichlorhydrin und Essigsäure bewirkt wird.

In analoger Weise dürfte dann auch Chlorwasserstoff auf das Gemisch von Glycerin mit einer aromatischen Säure einwirken, so dass beispielsweise dem Benzodichlorhydrin folgende Constitution zukommt:



Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Benzodichlorhydrin.

0.2888 g gaben 0.5435 g Kohlensäure und 0.1147 g Wasser.

0.156 g gaben 0.1952 g Chlorsilber.

0.18 g gaben 0.2265 g Chlorsilber.

		Berechnet	Gefunden		
		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : (\text{CH}_2\text{Cl})_2$			
C_{10}	120	51.50	51.33	—	— pCt.
H_{10}	10	4.29	4.41	—	— »
O_2	32	13.74	—	—	— »
Cl_2	71	30.47	—	30.96	31.13 »
		233	100.00		

¹⁾ Jahresberichte 1860, 456.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 362.

Salicyldichlorhydrin.

0.1992 g gaben 0.3518 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.
 0.308 g gaben 0.3562 g Chlorsilber.

		Berechnet		Gefunden		
		HO.C ₆ H ₄ .CO.O.CH:(CH ₂ Cl) ₂				
C ₁₀	120	48.19	48.17	—	—	pCt.
H ₁₀	10	4.01	4.03	—	—	»
O ₃	48	19.28	—	—	—	»
Cl ₂	71	28.52	—	28.60	—	»
		249	100.00			

p-Kresotindichlorhydrin.

0.3354 g gaben 0.6190 g Kohlensäure und 0.1410 g Wasser.
 0.2303 g gaben 0.4248 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.
 0.4054 g gaben 0.4516 g Chlorsilber.
 0.4829 g gaben 0.5332 g Chlorsilber.

		Berechnet		Gefunden			
		für (HO)(CH ₃).C ₆ H ₃ .CO.O.CH:(CH ₂ Cl) ₂					
C ₁₁	132	50.19	50.33	50.30	—	—	pCt.
H ₁₂	12	4.56	4.67	4.79	—	—	»
O ₃	48	18.25	—	—	—	—	»
Cl ₂	71	27.00	—	—	27.55	27.31	»
		263	100.00				

Anisdichlorhydrin.

0.3354 g gaben 0.619 g Kohlensäure und 0.141 g Wasser.
 0.2303 g gaben 0.4248 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.
 0.4054 g gaben 0.4516 g Chlorsilber.
 0.4829 g gaben 0.5332 g Chlorsilber.

		Berechnet		Gefunden			
		für (CH ₃ O).C ₆ H ₄ .CO.O.CH:(CH ₂ Cl) ₂					
C ₁₁	132	50.19	50.34	50.29	—	—	pCt.
H ₁₂	12	4.56	4.72	4.87	—	—	»
O ₃	48	18.25	—	—	—	—	»
Cl ₂	71	27.00	—	—	26.96	27.33	»
		263	100.00				