

sprechende active Verbindung konnte bis jetzt nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Die anscheinend amorphe Verbindung giebt gleichfalls ein tiefblaues Kupfersalz, welches jedoch in Wasser etwas löslicher ist, und lieferte den Drehungswerth $[\alpha]_D = +21.8^\circ$.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt an anderem Orte.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

116. C. Graebe und Hermann Kraft: Ueber Oxydations-schmelzen.

(Eingegangen am 12. Februar 1906.)

Die erste Angabe, welche wir in der Literatur über die oxydirende Wirkung von stark erhitztem Alkali auf organischen Verbindungen auffinden konnten, ist in der klassischen Abhandlung von Dumas und Stas¹⁾ über die chemischen Typen enthalten. In derselben ist die Einwirkung des Kalihydrats auf die Alkohole und ihre hauptsächlichsten Aether beschrieben und betont, dass hierdurch den Chemikern eine einfache und neue Methode gegeben ist, um in vielen Fällen Alkohole in Säuren überzuführen. Die genannten Forscher erhielten zum ersten Male künstlich die Valeriansäure durch Erhitzen von Amylalkohol mit Kalikalk auf 170° und wiesen nach, dass bei diesen Oxydationen sich Wasserstoff entwickelt. Mit Bezugnahme auf diese Abhandlung zeigte dann Varrentrapp²⁾, dass Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat zu Palmitinsäure und Essigsäure oxydirt wird. In den Händen von Hlasiwetz und seinen Schülern wurde 25 Jahre später die oxydirende Wirkung der Alkalischemelze ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung der Harze und Pflanzenstoffe. Barth erhielt dann 1870 auf diese Weise aus den Kresolen die entsprechenden Oxybenzoësäuren.

Technische Bedeutung erlangte diese oxydirende Wirkung der Alkalien bei der Alizarinergewinnung. Die Industrie machte hierbei die wichtige Beobachtung, dass bei der Ueberführung von Anthrachinon-sulfonsäure in Alizarin ein Zusatz von chlorsaurem Kalium oder Salpeter zu der Schmelze von grossem Vortheil ist. Dasselbe Princip wurde dann von Graebe und Hönigsberger³⁾ bei der Darstellung von Chrysensäure aus Chrysochinon angewandt. Hierbei bewährte sich Bleisuperoxyd als das geeignetste Mittel und bewirkte eine Steigerung

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 73, 123 [1840], auch Ann. d. Chem. 35, 129 [1840].

²⁾ Ann. d. Chem. 35, 209 [1840]. ³⁾ Ann. d. Chem. 311, 269 [1900].

der theoretischen Ausbeute von 21 auf 88 pCt. Diese Schmelzen bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, welche man wohl im Gegensatz zu den gewöhnlichen Alkalischmelzen als Oxydationsschmelzen bezeichnen darf, haben wir im Anschluss an die Versuche über Chrysochinon zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Obwohl unsere Arbeit noch nicht vollkommen abgeschlossen ist, veröffentlichen wir die im Laufe des vergangenen Jahres erhaltenen Resultate schon jetzt, da uns mitgetheilt wurde, dass Friedländer und Löw ein Patent eingereicht haben, welches mit einem Theil unserer Versuche übereinstimmt.

Wir haben bisher das Verhalten der Kresole, des Phenols, des 1.3.4-Xylenols, der Kresotinsäure, des Eugenols und Thymols, sowie der Toluylsäuren, der Toluolsulfosäure, der Chinasäure und des Fluorens in der Oxydationsschmelze untersucht. Noch nicht abgeschlossen sind die analogen Versuche mit Resorcin und Tetrahydrocarbazol.

Die Oxydationsschmelzen haben wir in einem Nickeltiegel ausgeführt, der in ein Oelbad eintaucht; die Temperaturen wurden im Oel gemessen. Bei den Operationen wurde die Schmelze mittels eines Eisenspatels, der mit einer Turbine verbunden ist, umgerührt. Als Oxydationsmittel erwies sich in den meisten Fällen Bleisuperoxyd, welches bis zu Bleioxyd reducirt wurde, als das geeignetste. In einigen Fällen, in denen es, wie bei der Chinasäure, zu heftig wirkte, wurde es durch Bleioxyd ersetzt. Das Bleisuperoxyd wurde meist nach und nach in die auf 200—220° oder auch 250—260° erhitze Schmelze eingetragen. Die Oxydationen lassen sich sowohl mit Kalihydrat wie mit Natronhydrat bewirken, doch war bei Versuchen im Kleinen die Anwendung des Ersteren vorzuziehen, da die Masse leichter flüssig bleibt. Auch zeigte sich, wie beim *o*-Kresol angegeben ist, dass bei Kalihydrat eine weniger hohe Temperatur nöthig ist und unter gleichen Bedingungen die Ausbeuten besser ausfallen. Der Vergleich der Schmelzen bei Gegenwart von Bleisuperoxyd mit denen mit Alkali allein ergab durchweg, dass die Oxydation im erstereu Falle bei wesentlich niedriger Temperatur eintritt und viel bessere Ausbeuten liefert als bei Abwesenheit des Bleisuperoxyds. Auch wurden die Oxydationsproducte in reinerem Zustand erhalten. Die Versuche mit den Kresolen und Toluylsäuren zeigen, dass in der *o*- und *p*-Reihe die Oxydation annähernd gleich leicht erfolgt und ein Erhitzen auf 200—210° genügt, die *p*-Derivate bei gleichen Bedingungen aber etwas bessere Ausbeuten liefern. *m*-Kresol und *m*-Toluylsäure erfordern eine höhere Temperatur (250—260°) und ein längeres Schmelzen.

Unsere Untersuchung betrifft wesentlich diese vergleichenden Oxydationsvorgänge. Eine in jedem einzelnen Fall genauere Ausarbeitung

der besten Bedingungen, um zu der höchsten, erreichbaren Ausbeute zu gelangen, würde eine grössere Zahl von Versuchen, als wir bisher anstellen konnten, erfordern. Wie beim *o*-Kresol und der Kresotinsäure angegeben ist, liefern etwas grössere Mengen (20 g) bessere Ausbeuten als 5 g, mit denen wir meistens arbeiteten. Einen Uebelstand bei der Anwendung von Bleisuperoxyd bilden die relativ grossen Mengen, die erforderlich sind, was es auch nöthig macht, eine reichliche Quantität von Alkali anzuwenden, welche aber bei grösseren Operationen wesentlich verringert werden kann. Ob bei industriellen Darstellungen von Salicylsäure oder ähnlichen Verbindungen die Oxydationsschmelzen eine Wichtigkeit erlangen werden, entzieht sich unserer Beurtheilung. Für Präparate im Kleinen wird sie aber sicherlich oft gute Dienste thun. Es können z. B. die 2- und die 4-Oxyisoptalsäure auf keine andere Weise so zweckmässig dargestellt werden und zwar die erstere aus der *o*-Kresotinsäure, die zweite aus 1.3.4-Xylenol. Wie aus den Versuchen mit Thymol und Eugenol hervorgeht, lassen sich längere Seitenketten weniger leicht als die Methyl- zu Carboxyl oxydiren.

Kresole.

Barth hat keine Angaben darüber gemacht, bei welcher Temperatur er die Kresole mit Kalihydrat verschmolzen hat, doch scheint seinen Angaben nach die Temperatur eine ziemlich hohe gewesen zu sein. Wir haben nun festgestellt, dass schon bei 210–220° die Einwirkung beginnt, aber bei dieser Temperatur die Menge der gebildeten Säuren nur eine sehr geringe ist. In Gegenwart von Bleisuperoxyd erhielten wir bei derselben Temperatur Ausbeuten bis zu 86 pCt. der theoretischen.

5 g *o*-Kresol, 50 g Aetzkali von 88–90 pCt. und 10 g Wasser wurden auf 210–220° (im Oelbade gemessen) erhitzt und unter Umrühren 34 g Bleisuperoxyd nach und nach eingetragen. Theoretisch sind 33.3 g PbO₂, entsprechend drei Molekülen, nöthig. Es erfolgte rasch Reduction zu Bleioxyd, welches sich zum grössten Theil krystallinisch ausschied. Die Dauer der Schmelze betrug eine Stunde. Der grösste Theil des Alkalis wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, darauf vom Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat sauer gemacht und die Flüssigkeit sammt der darin suspendirten Fällung von Säure und Bleisulfat mit Aether ausgezogen. Es wurden 4.2 g Salicylsäure von 155° Schmelzpunkt erhalten. Ist unverändertes Kresol vorhanden, so trennt man mit Ammonium- oder Natrium-Carbonat.

Bei Anwendung von 20 g *o*-Kresol unter den gleichen Mengenverhältnissen und Versuchsbedingungen wurden 17.7 g Salicylsäure und 4 g unverändertes Kresol isolirt. Die theoretische Ausbeute, auf die

Menge des in Reaction getretenen Kresols berechnet, entspricht also 86 pCt. Bei einstündigem Schmelzen von 5 g *o*-Kresol mit 50 g Kalihydrat und 10 g Wasser ohne Zusatz von Bleisuperoxyd wurden bei 210–220° nur 0.25 g Salicylsäure gebildet.

5 g *o*-Kresol, 50 g Natriumhydroxyd, 10 g Wasser und 34 g Bleisuperoxyd lieferten 4 g Salicylsäure, also nur etwas weniger wie beim Benutzen von Aetzkali, doch musste, bis Reduction des Bleisuperoxyds eintrat, auf 250–260° erhitzt werden. Auch war die erhaltene Säure etwas weniger rein.

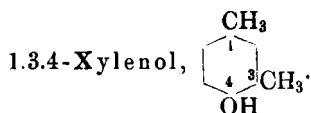
Aus 5 g *p*-Kresol, welche, genau, wie oben angegeben, mit 50 g Kalihydrat, 10 g Wasser und 34 g Bleisuperoxyd während einer Stunde bei 200–220° verschmolzen waren, entstanden 4.8 g *p*-Oxybenzoëssäure. Als nur 25 g Bleisuperoxyd angewandt wurden, bildeten sich 3.8 g und beim Ersatz des Superoxyds durch 6 g Kaliumchlorat nur 0.4 g *p*-Oxybenzoëssäure.

5 g *m*-Kresol lieferte bei Anwendung von Kalihydrat und 34 g Bleisuperoxyd bei 220° 1.3 g; bei einstündigem Erhitzen auf 250–260° 1.5 g und beim Schmelzen während 2½ Stdn. auf 260° 3.9 g *m*-Oxybenzoëssäure.

Thymol und Eugenol.

Die Oxydationsschmelzen des Thymols gaben keine günstigen Resultate; bei 210–220° trat fast keine Veränderung ein, und bei 250–260° war ein Theil verbrannt, ein anderer verharzt.

Eugenol wurde beim Verschmelzen mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd wesentlich in Isoeugenol verwandelt. Ein Theil wurde verbrannt und verharzt.



Jacobsen¹⁾ hatte bei mehrstündigem Schmelzen dieses Xylenols mit Kalihydrat ein Gemenge von Oxyisophtalsäure und 4-Oxytoluylsäure, (CO₂H : 3), neben unverändertem Xylenol erhalten. Die hierzu erforderliche Temperatur ist nicht angegeben, sei aber keine sehr hohe gewesen. Es war eine ziemlich umständliche Reinigung der Oxyisophtalsäure nöthig. Nach einstündigem Schmelzen des Xylenols mit Aetzkali bei einer Temperatur von 220° wurde fast genau die berechnete Menge von Xylenol zurückgewonnen und waren nur Spuren von Säuren entstanden.

¹⁾ Diese Berichte 11, 374 [1878].

Unter Zusatz von Bleisuperoxyd wurde bei derselben Temperatur mit sehr guter Ausbeute die 4-Oxy-isophtalsäure erhalten. Die Oxydation der beiden Methyle trat sowohl bei Anwendung von sechs Mol.-Gew. Bleisuperoxyd wie von drei Mol.-Gew. desselben ein. Im letzteren Falle war die Hälfte Xylenol unverändert geblieben und nur eine halb so grosse Ausbeute an Oxyisophtalsäure wie im ersteren entstanden. Oxytoluylsäuren waren nur in geringer Menge gebildet worden.

3 g Xylenol, 60 g Kalihydrat, 12 ccm Wasser und 36 g Bleisuperoxyd, entsprechend sechs Molekülen, lieferten bei einstündigem Schmelzen während einer Stunde neben wenig unverändertem Xylenol 3.3 g Säure. Dieselbe wurde zum Lösen der 4-Oxytoluylsäuren mit Chloroform extrahirt. Es blieben 3.1 g vollkommen farbloser 4-Oxyisophtalsäure zurück. Dieselbe schmolz bei Anwendung eines gewöhnlichen Thermometers, entsprechend den Angaben von Schall, bei 304—305°; ein ganz in's Bad eintauchendes Thermometer zeigte 310°. Alle Eigenschaften beweisen, dass reine 4-Oxyisophtalsäure vorliegt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Lösung.

Es wurden dann genau in gleicher Weise 6 g Xylenol mit 60 g Kalihydrat und 36 g Bleisuperoxyd verschmolzen. Neben 3 g unverändertem Xylenol wurden 3.1 g Säure erhalten, von denen 2.8—2.9 g in Chloroform unlöslich waren, die bei 300—302° schmolzen und in den Eigenschaften genau der mit der relativ doppelten Menge Bleisuperoxyd erhaltenen 4-Oxyisophtalsäure entsprachen. Um ganz sicher zu gehen, wurde diese Säure analysirt. Es wurden 53.4 pCt. Kohlenstoff und 3.35 pCt. Wasserstoff erhalten, statt der berechneten Menge von 52.7 und 3.3; sie kann demnach nur sehr wenig 2-Oxy-*p*-toluylsäure, welche ebenfalls in Chloroform unlöslich ist, enthalten haben; auch hätte sonst der Schmelzpunkt der Oxyisophtalsäure niedriger sein müssen.

In beiden Fällen hatte sich nur wenig in Chloroform lösliche Säure, 0.1—0.2 g, gebildet, welche mit Eisenchlorid die violette Färbung der *m*-Homosalicylsäure (4-Oxy-3-toluylsäure) zeigte.

Toluylsäuren.

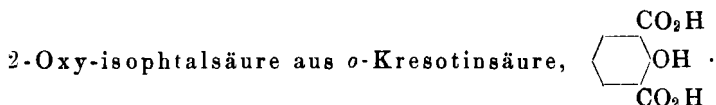
Diese Säuren lassen sich in der Oxydationsschmelze leicht in Phtalsäuren verwandeln. Bei der *p*-Verbindung wurde die beste und zwar eine quantitative Ausbeute erhalten. 5 g *p*-Toluylsäure, 40 g Kalihydrat, 8 g Wasser und 30 g Bleisuperoxyd lieferten bei halbstündigem Verschmelzen bei 220—230° 6.1 g Terephtalsäure (Theorie 6.17 g). Dieselbe enthielt nur eine Spur unveränderter Toluylsäure. Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen der Versuch ohne Bleisuperoxyd wiederholt. Es war nicht möglich, in der zurück-

gewonnenen Toluylsäure, welche bei 178° schmolz und deren Menge 5 g betrug, das Vorhandensein von Terephtalsäure nachzuweisen.

Bei dem Verschmelzen der *m*-Toluylsäure erwies es sich als zweckmässig, um zu einer guten Ausbeute zu gelangen, etwas mehr Alkali und Wasser anzuwenden. 5 g der Säure, 60 g Kalihydrat, 20 g Wasser und 30 g Bleisuperoxyd lieferten bei halbstündigem Schmelzen auf 220° 4.2 g Isophtalsäure, welche in einem zugeschmolzenen Capillarröhrchen bei 310° schmolz. Mit Wasser ausgekocht, wurde sie rein vom Schmp. 338° erhalten.

Die *o*-Toluylsäure liefert beim Verschmelzen nach den bei der *p*-Toluylsäure angegebenen Verhältnissen neben etwas unveränderter Säure als Hauptproduct Phtalsäure, daneben eine braun gefärbte und bei 270—280° schmelzende Säure, welche in Wasser schwer löslich ist und sich dadurch von den beiden anderen Säuren trennen lässt. Die Toluylsäure wurde von der Phtalsäure durch Chloroform geschieden. 10 g *o*-Toluylsäure lieferten 7 g robe und 5 g ganz reine Phtalsäure.

Zur Controlle wurde versucht, ob Phtalsäure in der Oxydations-schmelze beständig ist. 5 g Phtalsäureanhydrid mit 40 g Aetzkali und 8 g Bleisuperoxyd bei 220° verschmolzen, lieferten 4.7 g Phtalsäure, entsprechend 4.2 g Anhydrid. Gleichzeitig hatte sich ein brauner, schwierig erstarrender Körper in geringer Menge gebildet, welcher, wie die oben erwähnte, hoch schmelzende Säure, sich mit schwach grüner Fluorescenz in Alkalien löst.



Aus der technischen *o*-Kresotinsäure lässt sich mit sehr guter Ausbeute die bisher schwierig darstellbare 2-Oxyisophtalsäure gewinnen. Angewandt wurden 20 g *o*-Kresotinsäure, 120 g KOH, 95 g PbO₂ (berechnet 94.4 g) und 24 g Wasser; es wurde während einer Stunde bei 200—220° verschmolzen. Die Ausbeute betrug 20.5 g Oxyisophtalsäure vom Schmp. 230°, also fast 87 pCt. der theoretischen. Bei Anwendung von nur 5 g *o*-Kresotinsäure waren nur 4.2 g Oxyisophtalsäure erhalten worden, also nur 70 pCt. Ausbeute. Die Analyse des unten beschriebenen Methylesters beweist, dass eine Oxyisophtalsäure entstanden war.

Da in der 2 Oxyisophtalsäure das Hydroxyl zwischen den beiden Carboxylen steht, so erschien es möglich, dass dieselbe oder ihre Ester in ähnlicher Weise ein Zweikernchinon liefern könnten, wie es beim Uebergang des Pyrogalloldimethyläthers in Cedrret und des

2-Oxy-*m*-xylols nach Auwers und von Markovits¹⁾ in Tetramethyldiphenochinon der Fall ist. Bisher ist es uns aber nicht gelungen, durch Behandeln der freien Säure oder ihres Methylesters mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Chromsäureanhydrid dem Cedriret entsprechende Derivate zu erhalten. Die Gegenwart von Carboxylgruppen an Stelle von Methoxyl oder Methyl verhindert oder erschwert zum wenigsten die Chinonbildung, wie es auch bei der Hydrochinoncarbonsäure der Fall ist.

Der bisher unbekannte Dimethylester der 2-Oxy-isophtalsäure wurde durch directe Esterificirung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt. Die Ausbeute betrug 93 pCt. Er ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 72°.

0.1640 g Subst.: 0.3450 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.15, H 4.77.

Gef. » 57.37, » 4.87.

2-Methoxy-isophtalsäure.

Schall hatte die im Hydroxyl methylirte 2-Oxyisophtalsäure durch Oxydation der Methyläther-*o*-homosalicylsäure erhalten. Durch Methyliren mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung lässt sie sich leicht aus der Oxyisophtalsäure darstellen. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 216—218°, also bei derselben Temperatur wie Schall. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel C₉H₈O₅ entsprechen.

p-Toluol-sulfonsäure.

Da die Toluolsulfonsäuren beim Verschmelzen mit Alkali in Kresole übergehen, so schien es interessant, zu untersuchen, ob sie in der Oxydationsschmelze zuerst Sulfobenzoësäure oder direct Oxybenzoësäuren liefern. Wir haben zu unseren Versuchen das Chlorid der *p*-Toluolsulfonsäure benutzt, wie es in der Saccharinfabrication als Nebenproduct erhalten wird, und es mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd verschmolzen. Wir haben von letzterem sowohl drei wie vier Mol.-Gew. angewandt, um bei Anwendung der letzteren Menge auch die eventuell auftretende schweflige Säure zu oxydiren. Durch Extrahiren mit Aether wurden 3.1 g Säure erhalten. Dieselbe zeigte roh den Schmp. 113—120°, also viel niedriger wie für *p*-Oxybenzoësäure. Sie wurde darauf mit Chloroform behandelt, welcher den grössten Theil, 2.5 g, löste. Die in Lösung gegangene Säure bestand aus schwach gelblich gefärbter Benzoësäure, welche durch Krystallisation aus Wasser rein erhalten wurde. Sie schmolz bei 121° und lieferte bei der Analyse die der Formel C₇H₆O₂ genau entsprechenden Zahlen

¹⁾ Diese Berichte 38, 226 [1905].

(C 68.80, H 4.85). Die geringe Menge in Chloroform unlöslicher Substanz war stark bräunlich gefärbt, durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde *p*-Oxy-benzoëssäure vom Schmp. 210° erhalten. Prüfung auf Salicylsäure, die aus dem Chlorid beigemengter Orthoverbindung hätte entstehen können, zeigte, dass diese Säure sich nicht in der Schmelze gebildet hatte.

Beim Verschmelzen der *p*-Toluolsulfonsäure mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd war also der grösste Theil oxydirt worden, und gleichzeitig erfolgte der Ersatz der Gruppe SO₃H durch Wasserstoff. Ein Controllversuch, bei welchem dasselbe Chlorid mit der gleich grossen Menge Kalihydrat ohne Zusatz von Bleisuperoxyd bei 210—220° verschmolzen wurde, lieferte keine Spur von Benzoëssäure, auch hat sich bei dieser Temperatur kein Kresol gebildet. In Folge dieses unerwarteten Resultats beabsichtigen wir, in gleicher Weise das Verhalten der Sulfonsäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Seitenketten enthalten, genauer zu studiren.

Phenol.

Barth hatte gefunden, dass beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat neben Salicylsäure und Oxybenzoëssäure sich hauptsächlich Biphenole bilden. Beim Verschmelzen mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd haben wir ein Molekül des Letzteren für zwei Moleküle Phenol angewandt, um so zu den Biphenolen zu gelangen. Bei den bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuchen wurde aber neben unverändertem Phenol nur Salicylsäure erhalten. Bei 250° hatten sich aus 5 g Phenol, von dem 4 g zurückgewonnen wurden, 0.5 g Salicylsäure gebildet. Es waren 0.7 g Bleisuperoxyd angewandt worden. Beim Erhitzen bis auf 330° wurde das Bleisuperoxyd bis zu Blei reducirt, und die Menge der Salicylsäure betrug 1.5 g; das unangegriffene Phenol entsprach 1.2 g.

Da bei unseren Versuchen Biphenole nicht auftraten, so ist es wahrscheinlich, dass diese sofort weiter oxydirt werden, und dürfte wohl das Auftreten der Salicylsäure auf die Entstehung von Biphenolen als Zwischenproduct zurückzuführen sein.

Fluoren.

Weger und Döring¹⁾ haben vor einiger Zeit gezeigt, dass beim Schmelzen von Fluoren mit Kalihydrat *o*-Phenylbenzoëssäure entsteht; sie erhielten bis zu 9 pCt. vom angewandten Kohlenwasserstoff. Wir

¹⁾ Diese Berichte 36, 878 [1903].

haben nun eine Reihe von Versuchen gemacht, um zu ermitteln, ob sich die Oxydationsschmelze des Fluorens zur Gewinnung von *o*-Phenylbenzoësäure eignet. Die grösste Ausbeute betrug 28.5 pCt. von der theoretischen. 5 g Fluoren, mit 25 g Kalihydrat, 10 ccm Wasser und 15 g Bleisuperoxyd während 1—1½ Stunden auf 200° erhitzt, lieferten 1.7 g *o*-Phenylbenzoësäure. Der Versuch, in zugeschmolzener Röhre ausgeführt, um Verluste durch Sublimation zu verhindern, lieferte annähernd die gleiche Ausbeute, 1.6 g. Will man aber *o*-Phenylbenzoësäure darstellen, so ist es zweckmässiger, zuerst das Fluoren zu oxydiren und das Fluorenon zu verschmelzen, da nach den Angaben von Graebe und Rateanu 50 g Fluoren 40 g Phenylbenzoësäure liefern.

Chinasäure.

Der Eine von uns¹⁾ hatte früher gezeigt, dass beim Schmelzen der Chinasäure mit Kalihydrat Protocatechusäure entsteht. Wir haben den Versuch bei Gegenwart der berechneten Menge Bleisuperoxyd, 7 g für 5 g Chinasäure, wiederholt. Es ergab sich, dass schon bei 140—150° eine sofortige Reduction stattfand, dass aber ausser Bleioxyd auch Blei sich gebildet hatte. Die Ausbeute betrug 1.7 g Protocatechusäure, also 43.6 pCt. der theoretischen; ein Theil der Chinasäure war vollständig zerstört worden. Wir wiederholten nun den Versuch mit Bleioxyd. 5 g Chinasäure, 25 g Kalihydrat, 10 ccm Wasser und 6 g Bleioxyd wurden während einer Stunde auf 140—150° erhitzt. Das Bleioxyd war zu Blei reducirt. Es wurden 2.6 g Protocatechusäure, d. h. 65 pCt. der theoretischen Menge, erhalten. Zum Vergleich wurden dann 5 g Chinasäure mit genau derselben Menge Kalihydrat und unter denselben Bedingungen, aber ohne ein Oxydationsmittel, erhitzt. Es hatten sich nur 0.5 g Protocatechusäure gebildet.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 138, 203 [1866].