

stand wird mit Äther herausgespült, 2.1 g; zur Reinigung wird mehrmals aus wenig Eisessig mit 1 Tropfen konz. HCl und viel Äther umkrystallisiert. Das Chlorhydrat krystallisiert in 2 Formen, die bei 191° (korr.) schmelzen. Die eine Form sind büschelförmige Nadeln, die sich in kaltem Wasser verhältnismäßig leicht lösen. Versetzt man die heiße Lösung der ersten Form mit einigen Tropfen konz. HCl, so krystallisieren sechseckige Prismen, die in kaltem Wasser schwerer löslich sind. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, etwas weniger in warmem Essigäther, schwer löslich in Äther und Petroläther.

0.4864 g Sbst.: 19.3 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.1589 g Sbst.: 0.1804 g AgCl (Carius).

C₁₀H₁₃O₂NCl₂. Ber. Cl (gesamt) 28.36, Cl (ion.) 14.18.
Gef. » » 28.09, » » 14.09.

Zur Umwandlung in *N*-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-benzamid wurden 6 g Chlorhydrat mit 10 ccm kaltem Wasser verrieben und langsam mit der berechneten Menge *n*-KOH versetzt. Das Chlorhydrat geht zunächst in Lösung; gleichzeitig scheidet sich ein Öl ab, das in wenigen Minuten krystallisiert. Ausbeute 4.9 g (fast quantitativ). Zur Reinigung wurde aus wenig Essigäther und Petroläther umkrystallisiert. Schöne, sechseckige Platten, die bei 107–108° (korr.) schmelzen. Auch sonst war es völlig identisch mit dem weiter oben beschriebenen Präparat gleichen Namens. Zur Analyse wurde bei 86° und 1 mm getrocknet.

Ber. Cl 16.60. Gef. Cl 16.69.

192. Max Bergmann und Fritz Radt: Notiz über Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Chlorid und Anhydrid der Benzoesäure.

{Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie Berlin-Dahlem.}
(Eingegangen am 1. Juni 1921.)

Man weiß schon seit recht langer Zeit¹⁾, daß die Acetylierung alkoholischer Hydroxylgruppen mit Essigsäure-anhydrid durch Zusatz kleiner Mengen konz. Schwefelsäure stark gefördert werden kann. In neuer Zeit ist von ähnlicher katalytischer Wirkung der Schwefelsäure auf Benzoylierungen mit Benzoylchlorid²⁾ oder Benzoesäure-anhydrid³⁾ berichtet worden. Um die Wirkungsweise des Kata-

¹⁾ Vergl. bes. Franchimont, C. r. 89, 711 [1879]; Zd. H. Skraup, M. 19, 458 [1898].

²⁾ Reverdin, Helv. chim. act. 1, 205 [1918] und 2, 729 [1919].

³⁾ Wegscheider, M. 30, 830 [1909]; vergl. a. Merck, C. 1899, II 927.

lysators zu erklären, hat man vielfach als ersten Erfolg des Zusatzes die Entstehung gemischter Anhydride aus dem Carbonsäure-Derivat und der Mineralsäure vorausgesetzt. Aber die Abscheidung derartiger Produkte ist bisher in keinem Fall gelungen.

Wie wir nun beobachten konnten, bildet Schwefelsäure mit dem Chlorid und Anhydrid der Benzoesäure wohlkrystallisierte farblose Additionsprodukte, die zwar außerordentlich wasserempfindlich sind, sich aber trotzdem ohne allzu große Schwierigkeit auf folgende Weiss analysenrein erhalten lassen.

5 g reines Benzoylchlorid werden in 3 ccm trockenem Chloroform gelöst und dazu unter Umschütteln 3.4 g wasserfreie Schwefelsäure gefügt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, erwärmt sich nicht unbeträchtlich und zeigt höchstens ganz geringe Gasentwicklung. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung langer prismatischer Nadeln oder kompakterer Formen von guter Flächenausbildung. Kühlt man nach der Vermischung der Komponenten rasch, so erhält man schimmelpilz- oder blumenkohl-artige Drusen. Man bringt schließlich auf ein Saugfilter, das nur mit geringem Druck betrieben wird, wäscht erst mit einer Mischung von Chloroform und Schwefelkohlenstoff und dann mit Schwefelkohlenstoff; muß dabei aber Sorge tragen, daß die Krystalle nie ganz trocken werden, damit sie nicht mit feuchter Luft in Berührung kommen. Im Phosphorpentoxyd-Exsiccator getrocknet, hält sich das Präparat einige Tage unverändert. An der Luft wird es schnell zersetzt. Die Ausbeute beträgt bei dieser Art der Herstellung, welche auf die Gewinnung eines möglichst reinen Präparates zugeschnitten ist, gegen 55 % der Theorie, kann aber wesentlich erhöht werden.

0.2381 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.3357 g Sbst.: 0.2003 g AgCl. — 0.3614 g Sbst.: 0.3462 g BaSO₄.

C₇H₇O₅ ClS (238.61). Ber. C 35.22, H 2.96, Cl 14.90, S 13.43.

Gef. » 35.43, » 3.16, » 14.76, » 13.16.

Schmp. 52—53° nach vorheriger Sinterung. Bei der gleichen Temperatur beginnt die Schmelze wieder zu krystallisieren. Die Verbindung löst sich leicht in trockenem Äther und warmem Chloroform und Benzöl, ziemlich viel schwerer in Tetrachlor- und Schwefelkohlenstoff, dagegen fast gar nicht in Petroläther. Von Wasser wird sie augenblicklich unter Aufkochen und Bildung von Benzoesäure zersetzt. Hierin zeigt sich besonders charakteristisch die vermehrte Reaktionstendenz im Vergleich zum freien Säurechlorid. Aus trockenem Chloroform und anderen indifferenten Mitteln kann sie unverändert umkrystallisiert werden. Beim Zusammenbringen mit feuchten Lösungsmitteln ist aber sofort Gasentwicklung zu bemerken. Die Ver-

bindung zerfällt übrigens leicht wieder in ihre Komponenten; infolgedessen erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid schon in der Kälte ein Gemisch von Benzoylchlorid und Chlorsulfonsäure.

Schon Oppenheim hat im Jahre 1870 die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoylchlorid untersucht und geglaubt, unter Entwicklung von Salzsäure als erstes Produkt der Einwirkung eine Verbindung der Formel $C_6H_5.CO.SO_3H$ beobachtet zu haben. Sein abweichendes Resultat erklärt sich aus der Tatsache, daß er mit feuchter Schwefelsäure gearbeitet hat, deren Wassergehalt das primäre Additionsprodukt sofort zersetzt.

Das Anhydrid der Benzoesäure vereinigt sich mit Schwefelsäure unter ähnlichen Bedingungen. Das krystallisierende Additionsprodukt erhält auch hier nur ein Molekül beider Komponenten. Wir müssen dabei zunächst offen lassen, ob an der Bindung der Mineralsäure die beiden Carbonyle des Anhydrids beteiligt sind.

Der Versuch wurde hier mit der warmen Lösung von 8 g Benzoesäure-anhydrid in 4 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Auf Zusatz von 3.3 g Monohydrat begann schon in der Wärme Krystallisation, und schnell war die ganze Masse zu einem Brei farbloser Nadeln oder Prismen erstarrt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Schwefelkohlenstoff und sofortigem Trocknen im Exsiccator über Phosphorperoxyd betrug die Ausbeute mehr als 92 % der Theorie.

0.1846 g Sbst.: 0.3500 g CO_2 , 0.0642 g H_2O — 0.4867 g Sbst.: 0.3481 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_7S$ (324.23). Ber. C 51.83, H 3.73, S 9.89.

Gef. • 51.73, » 3.89, » 9.82.

Der Schmelzpunkt unserer Präparate war nicht ganz scharf. Der Hauptteil schmolz bei 70° , aber erst gegen 72° war die Masse ganz verflüssigt. Beim Abkühlen trat bei 69° Erstarrung ein. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, ferner erheblich in warmem Petroläther. Mit Wasser entsteht unter beträchtlicher Erwärmung freie Benzoesäure. Auch hier gibt Phosphorpentachlorid wieder ein Gemisch von Benzoylchlorid und Chlorsulfonsäure.

Die eingangs erwähnte, von Franchimont¹⁾, Thiele²⁾ und Skraup³⁾ ausgesprochene Auffassung, daß gemischte Anhydride von Carbonsäuren mit Schwefelsäure als wirksames Prinzip bei Acylierungen mittels Säure-anhydrid und Schwefelsäure anzusehen seien, schien ihre Bestätigung zu finden in Beobachtungen von Stillich⁴⁾, die für die

¹⁾ B. 12, 1941 [1879]. ²⁾ A. 311, 341 [1900].

³⁾ M. 19, 458 [1898]. ⁴⁾ B. 36, 3115 [1903]; 38, 1241 [1905].

Entstehung einer Acetyl-schwefelsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, sprachen. Wie weit eine solche Ansicht den Tatsachen gerecht wird, scheint uns nach den Beobachtungen an der Benzoesäure noch recht zweifelhaft. Wir verhehlen uns zwar nicht, daß unser Befund nicht ohne weiteres auf aliphatische Säuren übertragen werden kann, um so weniger, als bei den Derivaten der Benzoesäure die Wirkung eines Schwefelsäure-Zusatzes auf den Gang der Acylierung viel weniger deutlich in Erscheinung tritt, als bei der Acetylierung nach Franchimont-Skraup. Aber die Beobachtung von O. Aschan und E. Europäus¹⁾, daß auch Acetylchlorid mit völlig wasserfreier Schwefelsäure keinen Chlorwasserstoff entwickelt, spricht doch sehr dafür, daß auch bei der Essigsäure die Verhältnisse ähnlich wie bei Benzoesäure liegen, daß also zunächst einfache Additionsprodukte, nicht gemischte Säure-anhydride, entstehen. Daß solche Additionsprodukte die katalytische Wirkung des Schwefelsäure-Zusatzes ebenso gut zu erklären vermögen, darüber kann aber kaum ein Zweifel sein.

**193. Jakob Meisenheimer und Johannes Casper:
Über die Konstitution der Grignardschen Magnesium-
verbindungen.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 10. Mai 1921.)

Nach den Analysen von E. E. Blaise²⁾ und von V. Grignard³⁾ kommt den bei der Einwirkung von Magnesium auf Alkylhalogenide in ätherischer Lösung entstehenden (Grignardschen) organischen Magnesiumverbindungen die Zusammensetzung $\text{Alk} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hlg} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu. A. v. Baeyer und V. Villiger⁴⁾ stellten dafür die Konstitutionsformel I. auf, die von Grignard⁵⁾ in Formel II. abgeändert wurde.



W. Tschelinzeff⁶⁾ zeigte später in einer gründlichen Untersuchung, daß die nach der üblichen Grignardschen Methode darge-

¹⁾ B. 46, 2163 [1913].

²⁾ C. r. 132, 839 [1901]. Es können in dieser kurzen Mitteilung der Platzersparnis wegen nur die wichtigsten Arbeiten aus der umfangreichen Literatur zitiert werden. Eine Zusammenstellung der älteren Anschauungen nebst zahlreichen Literaturangaben findet man bei J. Schmidt, Ahrensche Sammlung chemischer Vorträge 10, 67 [1906] und 13, 357 [1908].

³⁾ A. ch. [7] 24, 441 [1901]. ⁴⁾ B. 35, 1202 [1902].

⁵⁾ C. r. 136. 1262 [1903]; Bl. [3] 29, 944 [1903].

⁶⁾ B. 39, 773 [1906].