XXXIV.

Synthese organischer Säuren mittels chloriger Säure.

Von

L. Carius.

(Auszug aus Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 129.)

Durch die Einwirkung der wässerigen chlorigen Säure auf Benzol hat der Vff. eine Säure dargestellt, welche er *Trichlorphenomalsäure* nennt, weil sie vorläufig ihrer Constitution nach als das Trichlorsubstitut einer der Aepfelsäure homologen Säure sich zu erkennen giebt.

Zuerst wurde die Trichlorphenomalsäure durch Schütteln der chlorigen Säure mit Benzol gewonnen, der Vf. hat aber nachher gefunden, dass ihre Darstellung zweckmässiger und ergiebiger ist, wenn man 12 Th. reines Schwefelsäurehydrat mit 6 Th. Wasser verdünnt, mit 0,7—0,8 Th. reinen Benzols tüchtig durchschüttelt, dazu successiv 1,5 Th. chloresaures Kali in sehr kleinen Antheilen hinzufügt und so lange schüttelt, bis das Salz gelöst ist. Man verhüte Erhitzung über 30°! Nach mehreren Tagen erwärmt man das Gefäss auf 60—70°, worauf sich das abgeschiedene saure Kalisulfat wieder löst und beim Erkalten krystallisiren würde, wenn man nicht die Flüssigkeit mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnte. Schliesslich hebt man das aufschwimmende überschüssige Benzol ab, verdampft, zieht den braunen Rückstand mit Wasser aus, schüttelt letzteres mit Aether, und behandelt die wässerige unter dem Benzol gestandene Flüssigkeit ebenfalls mit Aether. Beide Aetherauszüge werden vom Aether befreit und im Vacuo verdampft, wobei aus einer zähen Masse Krystalle der neuen Säure anschliessen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie rein erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_5 = \left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$

und ihre Bildung erklärt sich so

Sie bildet farblose monoklinische Blättchen oder aus Alkohol, Benzol oder Aether dicke Tafeln von 1,5 spec. Gew.

im geschmolzenen und wieder erstarrten Zustande, schmilzt bei $131-132^{\circ}$ und giebt dabei Dämpfe von anscheinend unveränderter Säure aus. Vorsichtig erhitzt ist sie ohne Kohleabscheidung flüchtig, rasch erhitzt zersetzt sie sich bei 180° . In heissem Wasser löst sie sich leicht und färbt sich an der Luft röthlich, in Alkohol, Aether und Benzol ist sie auch leicht löslich. Die frische wässerige Lösung enthält keine Salzsäure, aber nach einiger Zeit findet man solche darin.

Ihre Salze, von denen das Blei- und Silbersalz weisse Niederschläge bilden, sind äusserst unbeständig und die anfangs neutrale Lösung derselben reagirt bald sauer und enthält Chlormetall. Barytwasser zersetzt die Lösung der Säure schnell und giebt eine neue Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$, entsprechend der Gleichung

Durch Reductionsmittel (Zn, Sn und HCl oder HJ) geht die Säure entweder in die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ oder bei heftiger Einwirkung in Bernsteinsäure über.

Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Oxalsäure oxydirt, auch aus ammoniakalischem Silbernitrat scheidet sie Silber ab.

Bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure entstehen als Nebenproducte stets mehr oder weniger Oxalsäure, je nachdem die Operation vorsichtig geleitet wurde oder nicht, und eine amorphe chlorhaltige Säure, welche farblos und zerfliesslich ist, die Fällung der Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze durch Alkalien verhindert, ammoniakalische Silberlösung reducirt und aus kalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul abscheidet. Nach der Analyse scheint sie isomer mit der Trichlorphenomalsäure zu sein. Endlich findet sich noch als Nebenproduct Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, ferner eine in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung und eine dickflüssige Substanz, welche Chlorphenol sein könnte.

Die oben als Reductionsproduct erwähnte Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (?), welche durch Einwirkung von Zink erhalten wurde, bildet eine farblose amorphe zerfliessliche Masse und ebenfalls nur amorphe Salze, daher die definitive Feststellung der Formel bis auf weiteres der Vf. sich vorbehält.

Phenakonsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$. So nennt der Vf. die durch Einwirkung des Barythydrats auf Trichlorphenomalsäure entstehende Säure. Man scheidet sie aus ihrem Barytsalz durch Schwefelsäure ab und krystallisirt sie aus Wasser. Sie enthält alsdann Krystallwasser, welches wahrscheinlich 1 Aeq. beträgt und bei 130° erst weggeht. Aus ihrer Isomerie mit der Aconitsäure ist der Name entlehnt.

Die Phenakonsäure krystallisirt in zarten Prismen, Nadeln und breiten Blättern, die verwittert kreideähnlich werden. Bei 200° sublimirt sie in vier- bis sechsseitigen Prismen, bei 220° zersetzt sie sich unter Wasserabgabe in eine neue Säure und Kohle. Sie löst sich in 148,7 Th. Wasser von $16,5^\circ$, ist in Lösung sehr beständig und enthält 4 vertretbare Wasserstoffatome, von denen 3 gewöhnlich durch Metalle ersetzt werden können. Ihr neutrales Ammon- oder Barytsalz fällt Eisenchlorid bräunlichgelb, Silbernitrat und Bleiacetat weiss, die freie Säure giebt keine Niederschläge.

Mit *Kali* bildet Phenakonsäure dreierlei Verbindungen, welche durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kalisulfat zu bereiten sind. Unter diesen erhält man das zweifach saure $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ in schönen zwei- und eingliedrigen Prismen und Tafeln, die bei 130° sich bräunen, bei 200° schmelzen und saure Dämpfe aushauchen, indem kohlige Masse hinterbleibt.

Das *Ammonsalz* verliert beim Abdampfen Ammoniak und hinterlässt ein krystallinisches saures Salz.

Das *Kalksalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ca}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in perlglänzenden Tafeln und Blättchen von der Form eines Briefcouverts, verliert sein Wasser zwischen 90 und 150° und löst sich leichter in Wasser als das Barytsalz.

Das *Barytsalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ba}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet schöne perlglänzende Blätter, auch Säulen, die ihr Wasser bei 100 — 150° abgeben und erhitzt sich wie das Kali- und Kalksalz aufblähend zersetzen. Es löst sich schwer in kaltem und nicht viel leichter in heissem Wasser. Man erhält es bei der Darstellung der Phenakonsäure (s. oben) und reinigt es durch Umkrystallisiren.

Das *Kupfersalz* scheidet sich beim Verdampfen einer Lö-

sung von Kupferoxydhydrat in der Säure als grünes krystallinisches Pulver ab, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Aus dem verdampften gummiartig gewordenen Filtrat davon fällt Alkohol einen Niederschlag, der sich nur theilweis in Wasser wieder löst. Der Rückstand ist ein grünes körniges Pulver, bei 130° aus $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4\text{O}_6$ bestehend. — Aus einem Gemisch des Kalisalzes und Kupfersalzes in dem Verhältniss wie das Salz mit Cu und K hätte entstehen sollen, schieden sich schön blaue monoklinische Tafeln, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus, ebenfalls schwer löslich in Wasser.

Das *Bleisalz* scheidet sich aus der Lösung des Kalksalzes, wenn sie mit der Hälfte des zur Zersetzung erforderlichen Quantum Bleizucker versetzt wird, nach einiger Zeit in glänzenden Tafeln und Säulen aus. Es ist wasserhaltig und besteht bei 120° getrocknet aus $\text{C}_6\text{H}_3\text{Pb}_3\text{O}_6$.

Das *Silbersalz*, analog wie das vorige gewonnen, scheidet sich in glänzenden Täfelchen und Prismen aus, amorph jedoch, wenn mit überschüssigem Silbernitrat gefällt wird. Bei 90° verliert es sein Krystallwasser und besteht aus $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3\text{O}_6$, über 90° und wenn es mit Wasser gekocht wird, schwärzt es sich, in heissem Wasser löst es sich reichlich, in Essigsäure und Phenakonsäure leicht.

Der *phenakonsaure Aether*, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellt, ist eine ölige unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_6$.

XXXV.

Ueber das Mesitylen (Mesitylol).

Durch die nachstehend angeführten Untersuchungen hat R. Fittig darzuthun versucht, dass dieser aus dem Aceton abgeleitete Kohlenwasserstoff in die Gruppe der aronfatischen Verbindungen gehört und somit eines der sparsamen Verbindungsglieder zwischen der aromatischen und fetten Reihe bildet (Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 129).

Obwohl seit lange bekannt, war das Mesitylen doch nur wenig untersucht und selbst seine Formel noch nicht unzwei-