

323. K. Birnbaum und Gregor Lurie: Ueber einen Phenylen-Kohlensäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

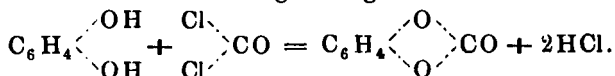
Bei der Fortsetzung der Untersuchung über die Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff, resp. Cyanursäure, über die wir im vorigen Jahre¹⁾ berichteten, versuchten wir die Reaktion zwischen Resorcin und Cyanursäure durch Zufügung einer wasserentziehenden Substanz zu erleichtern und wählten als solche Chlorzink. Ein Gemisch von Resorcin, Cyanursäure und festem Chlorzink wurde in einem Kölbchen im Oelbade auf 200° erwärmt, bis die Masse ruhig floss, keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war. Der Inhalt des Kolbens erschien nach dem Erkalten dem äusseren Aussehen nach übereinstimmend mit dem Produkt von der Einwirkung von Resorcin auf Cyanursäure ohne gleichzeitige Anwesenheit von Chlorzink, indessen zeigte sich bei näherer Untersuchung, dass ein ganz anderes Produkt sich gebildet hatte. Die Schmelze löste sich zum grössten Theile leicht in absolutem Alkohol auf und die erhaltene rothe Lösung lieferte mit Wasser einen amorphen Niederschlag. Dieser in Wasser nicht lösliche Körper löste sich leicht in ätzenden Alkalien zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit. Auf Zusatz von Säuren bis zur Uebersättigung des Alkalis verschwand die Fluorescenz. Der in Wasser nicht lösliche Körper löste sich auch leicht in Eisessig auf und schied sich aus dieser Lösung auf Wasserzusatz unverändert wieder ab. Nach der Reinigung durch wiederholte Lösung in Alkohol und Fällung mit Wasser lieferte der bei 100° getrocknete Körper bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_7H_4O_3$ entsprechen. Durch Erwärmen der Lösung dieser Substanz in Eisessig mit überschüssigem Brom und Fällen mit Wasser erhielten wir eine hellrothe Flocken bildende Bromverbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_7Br_4O_3$ ausgedrückt wird. Diese Bromverbindung löste sich leicht in Aether, aber auch diese Lösung hinterliess beim Verdampfen einen amorphen, gummiartigen Rückstand, es ist uns nicht gelungen, eine der erwähnten Substanzen krystallisirt zu erhalten. In concentrirter Salpetersäure löste sich der zuerst erwähnte Körper beim Erwärmen leicht auf, durch Wasser wurde aus dieser Lösung eine Nitroverbindung gefällt.

Erhitzt man die Verbindung $C_7H_4O_3$ mit festem Aetzkali, so wird Resorcin und Kaliumcarbonat gebildet. Dieses Verhalten führte uns auf die Vermuthung, es möchte ein Phenylen-Kohlensäureäther $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CO$ vorliegen.

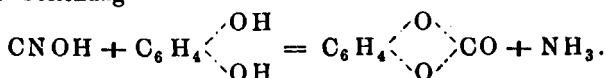
¹⁾ Diese Berichte XIII, 1618.

Eine solche Verbindung musste sich leicht gewinnen lassen durch Einwirkung von Resorcin auf Phosgen. In der That ist es uns gelungen, einen Körper von genau den geschilderten Eigenschaften durch Eintragen von Resorcin in flüssiges Phosgen zu erhalten. Als in das in einer Kältemischung befindliche Phosgen Resorcin gebracht wurde, färbte sich das Gemisch sofort roth. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwich viel Salzsäure, reichlicher noch trat dieselbe beim Erwärmen des Gemenges auf. Dem Verdampfungsrückstande des erhaltenen Productes wurde das überschüssig angewandte Resorcin durch Wasser entzogen. Der in Wasser nicht lösliche Theil löste sich leicht in absolutem Alkohol und durch Wasserzusatz wurde aus dieser Lösung ein rother, amorpher Körper gefällt, der vollständig identisch war mit dem oben beschriebenen. Auch diese Substanz zeigte, bei 100° getrocknet, eine Zusammensetzung, welche der Formel $C_7H_4O_3$ entsprach, auch sie lieferte, in Eisessig gelöst, mit Brom erwärmt und mit Wasser gefällt, die Bromverbindung $C_7Br_4O_3$.

Offenbar ist also bei der Einwirkung von Resorcin auf Phosgen der Process nach der Reaktionsgleichung verlaufen:



Die Bildung dieses Kohlensäureäthers bei der Einwirkung von Resorcin auf Cyanursäure kann man sich in der Weise erklären, dass man annimmt, die Cyanursäure zerfällt bei der geschilderten Behandlung in Cyansäure und die Cyansäure wirkt dann auf Resorcin ein nach der Gleichung:



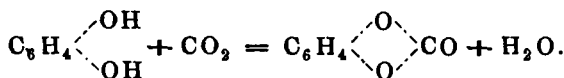
Bei dem Erhitzen des Gemisches von Resorcin, Cyanursäure und Chlorzink war eine Ammoniakentwicklung deutlich zu beobachten, der grösste Theil des Ammoniaks aber verband sich mit dem Chlorzink zu Chlorzinkammoniak, welches bekanntlich bei Rothgluth ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Im wässrigen Auszuge des Reaktionsproductes konnten Chlorzink und Ammoniak leicht nachgewiesen werden.

Die angewandte Cyanursäure war krystallisirt, enthielt Krystallwasser, und auch das benutzte Chlorzink war nicht vollständig wasserfrei, es ist also denkbar, dass dieses Wasser auf die Reaktion seinen Einfluss ausübte. Es ist möglich, dass die Cyanursäure durch Erhitzen mit dem Wasser in Ammoniak und Kohlensäure gespalten wurde:



und dass nun, während das Ammoniak an das Chlorzink trat, das

Kohlendioxyd im Entstehungsmomente auf Resorcin nach der Reaktionsgleichung einwirkte:



Nähere Mittheilungen über die hier beschriebenen Verbindungen werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Karlsruhe, 23. Juli 1881.

324. G. Lunge: Zur Reinigung des Naphtalins.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So einfach auch der im Folgenden zu beschreibende Kunstgriff sein mag, so scheint es mir doch nicht unnütz denselben zu veröffentlichen, da ich aus Erfahrung weiss, dass die Darstellung von bleibend weissem Naphtalin noch als Fabrikgeheimniss betrachtet wird und nicht allen Fabrikanten bekannt ist. Ich bin meinerseits zu einer solchen Mittheilung berechtigt, da ich das Verfahren durchaus selbstständig durch eigenes Nachdenken gefunden habe und in der That durchaus nicht weiss, ob dasselbe oder ein ähnliches wirklich fabrikmässig irgendwo ausgeübt wird.

Bekanntlich röthet sich selbst sehr rein weisses Naphtalin nach kürzerer oder längerer Zeit an der Luft, und erst mehrfache Krystallisationen, Auswaschungen, Destillationen u. s. w. vermögen die Tendenz dazu zu beseitigen. Nun verlangen aber die Fabrikanten von Naphtol ein Naphtalin, welches dem Zustande chemischer Reinheit so nahe wie möglich kommt, und als ersteres Kriterium dafür erscheint gerade dessen bleibend weisse Farbe. Auf der anderen Seite kommt, nach als Geheimniss behandeltem Verfahren dargestellt, so billiges Rein-Naphtalin in den Handel, dass dafür jedenfalls kein complicirter, sondern ein einfacher und billiger Reinigungsprocess angewendet worden sein muss. Diese Lücke fiel mir bei der Bearbeitung eines (jetzt im Drucke befindlichen) Werkes über Steinkohlentheer in die Augen und veranlasste mich zu Versuchen, welche in der That sehr bald mit Erfolg gekrönt wurden.

Ich ging davon aus, dass die Röthung des Naphtalins derjenigen des Phenols sehr analog, und die Annahme gestattet scheint, es rühre die erstere davon her, dass das Naphtalin sehr schwer von den letzten Spuren von Phenol zu befreien ist. Nun ist es wohl ziemlich allgemeine Ansicht, dass die Röthung des Phenols auf einem Oxydationsprocesse beruht. Das allerreinste Phenol röthet sich nicht, bei Gegenwart auch nur von Spuren höherer Homologen dagegen tritt die