Ueber die Bildung von Phenol und Benzoë-
säure aus Benzol ;

von A. H. Church *).

Im Sommer 1862 besprach ich vor der chemischen Gesellschaft einige damals mich beschäftigende Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorphenyl, das aus Benzol dargestellt war; der Zweck meiner Untersuchung war die Isolirung des Radicals Phenyl. Aber Fittig**) hat bereits diese Substanz im reinen Zustand erhalten, denn eine Wiederholung von Fittig's Versuchen hat mich davon überzeugt, daß seine Arbeiten die Entdeckung des wahren Phenyls zum Lohn hatten. Ich habe deshalb die weitere Verfolgung meiner eigenen Untersuchungen in dieser Richtung aufgegeben und will hier nur einige merkwürdige Umwandlungen mittheilen, welche ich im Verlauf meiner Versuche mit Chlorphenyl beobachtet habe.

Chlorphenyl, das in der von mir angegebenen Weise***) durch die Einwirkung von Chlor im Entstehungszustand auf Benzol dargestellt ist, zeigt sich in jeder von mir untersuchten Beziehung identisch mit der Substanz, welche aus Phenol bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entsteht. Wird das Rohproduct der ersteren Reaction mit star-

---

*) Journal of the Chemical Society [2] I, 76.

**) Diese Annalen CXXI, 361.

***) Chem. News, December 1859. (Dieses Verfahren, um Chlor auf Benzol, Toluol und deren Homologe einwirken zu lassen, besteht darin, zweifach-chromsaures Kali und Salzsäure in einem Kolben zu erhitzen, bis eine gelinde Chlorentwicklung beginnt, und dann den Kohlenwasserstoff auf die Oberfläche der Mischung zu gießen, wo die Einwirkung sehr rasch vor sich geht; ein aufwärts gerichtetes Kühlrohr schützt vor Verlust. D. R.)

ker wässeriger Kalilösung gewaschen und ein- oder zweimal rectificirt, so läßt sich leicht eine beträchtliche Menge reinen, bei 136° C. siedenden Chlorphenyls erhalten. Wird diese Flüssigkeit über Natriumamalgam destillirt, so bildet sich eine flüchtige Flüssigkeit, von welcher ich irriger Weise glaubte, daß Phenyl in ihr enthalten sei, während in Wirklichkeit man nach dieser Substanz in dem weniger flüchtigen Rückstand von der Reaction zu suchen hat. In dieser rückständigen Masse sind (außer Phenyl $C_{12}H_{10}$, das bei 245° C. siedet und bei $70,5^{\circ}$ C. schmilzt) Spuren einer gelben krystallinischen Substanz enthalten, welche dem Anschein nach identisch ist mit Chrysen ($n C_6H_1$) und möglicher Weise polymer mit Phenylen, dem dem Aethylen entsprechenden Glied dieser Reihe. Aber unter den flüchtigeren Producten dieser Reaction ist, außer einer beträchtlichen Menge Benzol und Spuren anderer, noch nicht genügend untersuchter Körper, eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs enthalten, welcher bei oder nahezu bei 91° C. siedet und die empirische Formel C_8H_4 hat, welche in der mit einem möglichst von Benzol gereinigten Präparat ausgeführten Dampfdichtebestimmung Bestätigung zu finden schien. Die ungenügende Menge dieses Nebenproductes und die große Schwierigkeit es, ohne es fast ganz zu verlieren, zu reinigen, verhinderte weitere und genauere Ermittlung seiner Constitution und seines Verhaltens.

Wendet man zu der Reinigung des rohen gechlorten Benzols (welches der Hauptmasse nach aus C_6H_5Cl , HCl besteht) an der Stelle von wässeriger Kalilösung heiße starke alkoholische Kalilösung an, so erfolgt eine energische Reaction und eine viel tiefer gehende Umwandlung wird bewirkt, entsprechend der Gleichung :

Der in dieser Art entstehende Körper $C_6H_5H\Theta$ ist, wenn

gereinigt und getrocknet, in keiner Weise von gewöhnlicher krystallisirter Carbolsäure oder Phenol zu unterscheiden; auch er siedet bei 186 bis 187° C., hat dasselbe spec. Gewicht, 1,068, und dieselbe Löslichkeit in Wasser, 1 Th. etwa in 25 Th. Er wurde aus der heißen alkoholischen Kalilösung durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden; die bei fractionirter Destillation zwischen 185 und 190° C. übergehende Portion wurde besonders aufgesammelt, zur Beseitigung von etwa anwesenden Spuren von Kohlenwasserstoffen oder unverändert gebliebenem Chlorphenyl mit Natron vereinigt und diese Verbindung dann mittelst Salzsäure zersetzt; das Phenol wurde abgenommen und mit einer zu seiner vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt; der filtrirten wässrigen Lösung wurde dann Chlornatrium im Ueberschusse zugesetzt; das auf diese Art abgeschiedene Phenol war nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium vollkommen rein. — Es ist mir bekannt, daß Laurent und Gerhardt (1849) durch Kochen des Rohproductes von der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Phenol mit starker Kalilösung Phenol erhielten. Aber sie arbeiteten nicht mit reinem Chlorphenyl (denn sie konnten jenes Product nicht ohne Veränderung destilliren) und sie nahmen nicht Benzol zum Ausgangspunkt, wie ich dieß bei meinen Versuchen gethan habe.

Das aus Benzol erhaltene Phenol verbindet sich leicht mit Schwefelsäure zu Phenylschwefelsäure $C_6H_5HSO_4$. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryum gab diese Säure das Baryumsalz, $C_6H_5BaSO_4$ bei 115° C. Wird diese Verbindung vollkommen trocken mit ihrem halben Gewicht Cyanbaryum gemengt und stark erhitzt, so erhält man, zugleich mit Benzol, Phenol und anderen Producten, unzweideutige Spuren von Cyanphenyl oder Benzonitril. Eine genügende Menge dieser letzteren Substanz wurde erhalten und isolirt,

um die Identität in verschiedener Weise festzustellen. Bei dem Kochen mit Kali gab dieses Product Ammoniak und benzoësaures Kalium. Die so erhaltene Benzoësäure schmolz wie gewöhnliche Benzoësäure bei 119 bei 120°; 1 Grm. gab in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt gewöhnliches Chlorbenzoyl, aus welchem gewöhnlicher Benzoylwasserstoff dargestellt wurde; mit Aethylschwefelsäure erhitzt gab sie den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen benzoësauren Aethyls; ihre Krystallform schien die der gewöhnlichen Benzoësäure zu sein. Der Siedepunkt des Nitrils schien bei oder nahezu bei 190° C. zu liegen. Der Vorgang, bei welchem es sich bildet, ließe sich durch die Gleichung :

ausdrücken; aber andere Umwandlungen waren in hohem Grade vorwiegend.

Die nahe Beziehung zwischen Benzol und Phenol, welche durch diese Versuche angezeigt wird, hat Nichts Unbegreifliches, wenn wir berücksichtigen, wie häufig diese beiden Körper gleichzeitig unter den Producten der trockenen Destillation auftreten; und eben so wenig ist der nahe Verband der Phenylreihe mit der Benzoylreihe unwahrscheinlich, wenn wir daran denken, daß Hofmann Benzonitril (und somit Benzoësäure) aus Phenylamin erhielt, indem er letzteres durch eine rothglühende Röhre leitete, und daß derselbe Chemiker gewöhnliche Benzoësäure aus Toluol darstellte (welches Resultat durch Schwanert bestätigt wurde) und Abel das Cumol zu der nämlichen Säure oxydirte.

Fittig bemerkt — ohne daß hervorgeht, ob nach eigenen Beobachtungen —, daß aus Phenol dargestelltes Bromphenyl bei der Zersetzung durch Natrium Benzol und nicht Phenyl giebt. Aber meine eigenen Versuche mit Chlorphenyl,

das aus Benzol dargestellt war, ergaben, daß die Wiederbildung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs unter denselben Umständen vorkommen kann, wie die sind, unter welchen es Fittig gelang Phenyl zu erhalten. Bei den Versuchen dieses Chemikers wurde ein Bromphenyl angewendet, welches durch die freiwillige Einwirkung von 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Benzol gebildet war und bei 152° C. siedete.

Ueber das unmittelbare Product der Einwirkung von Bromäthylen auf Einfach-Schwefelkalium;

von *J. M. Crafts.*

Bereits in einer Mittheilung an die Société chimique de Paris vom 28. März 1862 *), habe ich das Entstehen eines weißen festen Körpers bei Einwirkung von Bromäthylen auf eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium besprochen und gesagt, daß dieser Körper durch Destillation oder durch Erhitzen mit Aether auf 180° größtentheils in einen krystallisirten, von mir Schwefeläthylen genannten Körper übergeht. Damals war diese krystallisirte Verbindung besonders der Gegenstand meiner Untersuchung; nunmehr möchte ich dem amorphen Körper, aus welchem sie gewonnen wird, die Aufmerksamkeit der Leser zuwenden. Ich betrachtete ihn, nach einer Bestimmung, welche Kohlenstoff und Wasserstoff zwar in demselben Verhältniß nachwies, wie

---

*) Bulletin de la Société chimique 1862, Seite 39.