ein neuer Beweis für die Richtigkeit der von Erlenmeyer für diese Säure angenommenen Constitution geliefert.

Die Hydrozimmtsäure ist die einzige Säure, welche das Aethylbenzol bei den beschriebenen Reactionen liefert. Kraut's flüssige Hydratopasäure (Blastophenylpropionsäure)

$C^6H^5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot OH$ entsteht dabei nicht, und man darf daraus

den Rückschluss machen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf das Aethylbenzol zunächst nur Wasserstoff an dem entfernteren, nicht direct mit dem Benzol in Verbindung stehenden Kohlenstoff substituirt wird und dem Phenyläthylchlorür die Formel $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2Cl$ zukommt.

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass die Darstellung der Hydrozimmtsäure aus dem Aethylbenzol uns leichter und vortheilhafter als die aus Zimmtsäure zu sein scheint, da das Aethylbenzol zu einem mässigen Preise in beliebiger Quantität käuflich zu haben ist, und man, wenn es sich nur um die Darstellung der Säure handelt, sehr wahrscheinlich die mit grossem Verluste verbundene Destillation des Phenyläthylchlorürs ganz unterlassen kann. Man erhält so die Säure direct rein, während bei der Darstellung aus Zimmtsäure die Säure leicht mit Benzoësäure verunreinigt wird, weil die käufliche Zimmtsäure in der Regel benzoësäurehaltig ist.

Ueber das Aethylphenol;

von *Denselben*.

Durch Destillation eines Gemenges von phloretinsäurem Baryum mit Kalk erhielt Hlasiwetz *) ein bei 220° siedendes und bei — 18° noch nicht erstarrendes Phenol von der

*) Diese Annalen CII, 166.

Formel $C^8H^{10}O$. Die nähere Constitution dieser Verbindung ist bis jetzt nicht bekannt. Sie muß entweder ein Dimethylphenol oder ein Aethylphenol sein. Von den vielen Modificationen des Dimethylbenzols, welche die Theorie voraussehen läßt, kennen wir bis jetzt nur zwei genauer, das feste und das flüssige Xylenol von Wurtz, und von diesen beiden ist das Phlorol von Hlasiwetz verschieden. Nach Kekulé kann letzteres mit großer Wahrscheinlichkeit als Aethylphenol angesehen werden *). Wir hielten indess diese Ansicht keineswegs für sehr wahrscheinlich. Vor Allem spricht der hohe Siedepunkt des Phlorols dagegen; denn alle bis jetzt bekannten Abkömmlinge des Aethylbenzols siedeten bei niedrigerer Temperatur als die gleich zusammengesetzten Dimethylbenzolverbindungen, der Siedepunkt des Phlorols aber liegt um 7 resp. 9° höher als die der beiden Xylenole von Wurtz.

Um mehr Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage zu haben, haben wir das Aethylphenol aus Aethylbenzol nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dussart dargestellt. Aethylbenzolsulfosaures Kalium, aus reinem Aethylbenzol bereitet, wurde mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat im kleinen, nur $\frac{1}{3}$ mit der Mischung angefüllten Kölbchen 2 bis 3 Stunden im Luftbade auf 270 bis 280° erhitzt. Nach vielen Versuchen erwies sich dieses Verfahren als das beste. Das Schmelzen des Gemenges in einer Silberschale führt nur selten zu einem Resultat, weil die Bildung des Aethylphenols nur innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen stattfindet. Unter 270° tritt die Zersetzung des Kaliumsalzes entweder gar nicht oder nur äußerst langsam ein, und beim Erhitzen über 300° scheint das Aethylphenol wieder zerstört zu werden, wenigstens ist, wenn die Temperatur diese Höhe erreicht, die Ausbeute eine sehr geringe.

*) Kekulé, Lehrbuch III, 84.

Um das Aethylphenol abzuscheiden, wurde die erkaltete Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, bis das Destillat aufhörte milchig überzugehen. Nach längerem Stehen wurde dann das schwach gelb gefärbte Oel von der darüberstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, und von letzterer, welche noch viel Aethylphenol gelöst enthält, wieder ein Theil (etwa ein Viertel) abdestillirt. Mit diesem zweiten Destillat wurde wie mit dem ersten verfahren, und so successive die ganze Menge des Aethylphenols gewonnen. Dieses wurde darauf mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, allein es war nicht möglich auf diese Weise das Wasser vollständig zu entfernen; selbst nach 4 bis 5 wöchentlicher Berührung damit ging noch bei der Destillation anfänglich eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser über. Das rohe möglichst entwässerte Product ging bei der fractionirten Destillation vollständig zwischen 200 und 211°, die größte Menge zwischen 208 und 211° über, und die zwischen diesen Graden aufgefangene Portion erstarrte beim Erkalten, wenn gleich nicht vollständig. Es schieden sich entweder grofse dicke prismatische Krystalle oder ein Haufwerk feiner Nadeln ab, die von der anhaftenden dicklichen farblosen Flüssigkeit nur mittelst Filtrirpapier im Exsiccator befreit werden konnten. Die zwischen 200 und 208° aufgefangenen Destillate schieden beim Stehen gar keine oder (besonders nach dem Hineinwerfen eines Krystalles) wenige Krystalle ab, aber sie lieferten bei erneuerter Destillation abermals eine über 208° siedende Portion, welche beim Erkalten erstarrte.

Die krystallisirte, von der Mutterlauge vollständig befreite Verbindung war reines Aethylphenol.

- I. 0,211 Grm. gaben $0,6085 \text{ CO}^2 = 0,16595 \text{ C}$, und $0,157 \text{ H}^2\text{O} = 0,01744 \text{ H}$.
- II. 0,2128 Grm. gaben $0,6112 \text{ CO}^2 = 0,16669 \text{ C}$, und $0,1601 \text{ H}^2\text{O} = 0,1779 \text{ H}$.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ⁸	96	78,69	78,65	78,33
H ¹⁰	10	8,20	8,26	8,35
O	16	13,11	—	—
	122	100,00.		

Das Aethylphenol, $C^8H^{10}O = C^6H^4 \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ HO, \end{Bmatrix}$, bildet grofse farblose und durchsichtige prismatische Krystalle, die täuschend ähnlich dem gewöhnlichen Phenol riechen. Es schmilzt bei 47 bis 48° und siedet constant bei 211°. In Wasser ist es nicht unbeträchtlich löslich; in Alkohol und Aether löst es sich fast in jedem Verhältnifs. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische schmutzig grau-blaue Färbung. Beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser wird es fast momentan flüssig; kleine Krystalle, welche man auf Wasser wirft, verwandeln sich sofort in Oeltropfen. Wahrscheinlich verbindet sich das Aethylphenol mit Wasser zu einem flüssigen Hydrat. Darauf scheint auch die oben erwähnte Thatsache hinzudeuten, dafs es unmöglich ist, dasselbe mit Chlorcalcium zu entwässern.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aethylphenol mit grofser Leichtigkeit. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlsaurem Baryum neutralisirte Lösung lieferte ein in grofsen, treppenförmig neben einander gelagerten Prismen krystallisirendes Baryumsalz von der Zusammensetzung $(C^8H^9SO^4)^2Ba$.

0,4233 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,183 BaSO⁴ =
0,1076 Grm. = 25,42 pC. Ba.

Die obige Formel verlangt 25,41 pC. Ba.

Das Salz ist wasserfrei und zersetzt sich schon bei 130° unter Bräunung und Entwicklung von Phenolgeruch.

Wir haben nicht untersucht, ob in der Mutterlauge von diesem Salze noch kleine Mengen anderer isomerischer Salze enthalten waren.

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Aethylphenol unter Zischen auf. Dabei bildet sich jedoch kein Nitrosubstitutionsproduct, sondern als Hauptproducte treten Kohlensäure und Oxalsäure auf.

Tetrabromäthylphenol, $C^8H^6Br^4O = C^6Br^4 \begin{matrix} C^2H^5 \\ HO \end{matrix}$. Wenn man festes Aethylphenol mit überschüssigem Brom in der Kälte zusammenbringt, das Gemenge einen Tag stehen läßt, und dann das überschüssige Brom sich verflüchtigen läßt oder rasch durch einen starken Luftstrom wegbläst, so bleibt eine halb feste Masse zurück, welche in wenig Alkohol gelöst beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten sehr schöne farblose Krystalle von Tetrabromphenol liefert, die durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig zu reinigen sind.

I. 0,2462 Grm. gaben 0,1987 $CO^2 = 0,05419$ C, und 0,0345 $H^2O = 0,00383$ H.

II. 0,2742 Grm. gaben 0,4684 AgBr = 0,19932 Br.

	berechnet		gefunden
C ⁸	96	21,91	22,01
H ⁶	6	1,37	1,55
Br ⁴	320	73,06	73,17
O	16	3,66	—
	438	100,00.	

Das Tetrabromäthylphenol krystallisirt aus Alkohol in sehr schön ausgebildeten durchsichtigen vierseitigen Prismen, die in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol leicht (bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 5 Th.) löslich sind. Es schmilzt bei 105 bis 106°.

In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich leicht, in letzteren unter Entwicklung von Kohlensäure, und liefert gut characterisirte Salze. Das *Natriumsalz* ist in Wasser leicht löslich; das *Ammoniaksalz* krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich sind. Aus den Lösungen dieser Salze wird das Tetra-

bromäthylphenol durch Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden.

Das *Calciumsalz*, $(C^8H^5Br^4O)^2Ca$, durch Sättigen der Bromverbindung mit Kalkhydrat und Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure erhalten, krystallisirte in dünnen, büschelig vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln.

0,3842 Grm. gaben $0,0528 SO^4Ca = 0,01553 Ca = 4,04 pC.$

Die Formel $(C^8H^5Br^4O)^2Ca$ verlangt 4,37 pC. Ca.

In den alkoholischen Mutterlaugen des Tetrabromäthylphenols waren noch niedrigere Substitutionsproducte enthalten, von denen wir durch Sättigen mit Kalkhydrat und Auskrystallisirenlassen der schwer löslichen Calciumverbindung des Tetrabromäthylphenols noch eines in nahezu reinem Zustande isoliren konnten. Dieses schied sich aus den letzten Mutterlaugen der Calciumsalze auf Zusatz von Salzsäure ab, und wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es war außerordentlich leicht löslich in Alkohol und deshalb schwierig in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Nur zuweilen bildeten sich an den Gefäßwänden lange dünne, seidenartig glänzende Nadeln; meistens hinterliefs die alkoholische Lösung beim Verdunsten nur eine undeutlich krystallinische Masse. Die Verbindung schmolz zwischen $53,5^0$ und 55^0 . Mit den Wasserdämpfen ging sie leicht in Oeltropfen über, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten.

0,298 Grm. gaben $0,4722 AgBr = 0,20093 Grm. = 67,42 pC. Br.$

Die Formel des Tribromäthylphenols $C^8H^7Br^3O$ verlangt 66,85 pC. Br.

Alle diese Versuche wurden nur mit dem reinen festen Aethylphenol ausgeführt. Die niedriger siedenden Theile des Rohproductes, welche beim Erkalten nicht krystallisiren, enthalten jedenfalls noch viel der festen Verbindung, deren Krystallisation durch Wasser, vielleicht auch durch die Bei-

mengung eines isomerischen flüssigen Phenols verhindert wird. Seitdem es mit Sicherheit festgestellt ist, daß das Toluol beim Behandeln mit Schwefelsäure zwei isomerische Sulfosäuren und beim Zersetzen dieser mit Kalihydrat zwei isomerische Kresole liefert, ist das gleiche Verhalten des Aethylbenzols sehr wahrscheinlich geworden. Auf jeden Fall aber ist es ganz unmöglich, wenn wirklich zwei isomerische Phenole entstanden sind, diese durch fractionirte Destillation und Auskrystallisirenlassen des festen Phenols von einander zu trennen. Man wird so nur das letztere in reinem Zustande erhalten; aber da die geringste Menge Wasser hinreicht, das feste Phenol flüssig zu erhalten und den Siedepunkt zu erniedrigen, so muß nothwendigerweise das flüssige noch viel vom festen beigemischt enthalten. Das beweisen nicht allein die Versuche von Beilstein und Kuhlberg *), welche das flüssige Aethylphenol als eine besondere, bei 212° siedende Verbindung beschreiben, aber doch daraus mit Natrium und Kohlensäure dieselbe Säure wie aus dem festen erhielten, sondern auch unsere eigenen Versuche. Wir haben die am Niedrigsten siedenden Theile des rohen Phenols mit überschüssigem Brom behandelt. Die einzigen durch Krystallisation und andere Eigenschaften characterisirten Verbindungen, welche wir, freilich etwas mühsam, aus dem halbfesten Producte isoliren konnten, waren identisch mit den oben beschriebenen Substitutionsproducten des festen Aethylphenols.

Aus diesen Versuchen folgt mit Sicherheit, daß das Phlorol von Hlasiwetz verschieden von dem aus Aethylbenzol entstehenden Aethylphenol ist, mag dieses nun eine einfache, durch fremde Beimengungen nur theilweise flüssig gehaltene Verbindung, oder ein Gemenge zweier isomerischer

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, V, 461.

Körper sein. Der hohe Siedepunkt des Phlorols macht es sehr wahrscheinlich, daß dasselbe eine von den vielen theoretisch möglichen Modificationen des Dimethylphenols ist.

Tübingen, September 1870.

Ueber das feste Cresol;

von A. Wurtz *).

Ich habe vor einiger Zeit, gleichzeitig mit Kekulé und mit Dusart, ein Verfahren zur Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole kennen gelehrt. Dieses Verfahren besteht darin, die Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure zu behandeln und dann die in solcher Weise hervorbrachten gepaarten Sulfosäuren mittelst eines Ueberschusses von Kali zu zersetzen. Barth **) hat bei einem vor Kurzem angestellten Versuche, nach diesem Verfahren das Toluol in Cresol umzuwandeln, nur eine geringe Ausbeute erhalten, und er hat die Bildung von Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure durch die Einwirkung des Kali's auf das cresylschweflige Salz beobachtet. Bei einer Wiederholung meiner ersten Versuche im Laufe des letzten Winters habe ich folgende Thatsachen gefunden.

300 Grm. Toluol wurden zu cresylschwefliger Säure umgewandelt. Das cresylschweflige Kali wurde in einer silbernen Schale mit einem Gemische von Kali und Natron geschmolzen. Das Schmelzproduct gab bei der Zersetzung

*) Compt. rend. LXX, 1053.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 525 [diese Annalen CLII, 91].