

Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe;

von *Bernhard Tollens* und *Rudolph Fittig*.

Durch die schönen Arbeiten von Kolbe, Frankland und Wurtz sind wir mit einer Gruppe von Kohlenwasserstoffen bekannt geworden, deren näheres Studium deshalb von besonders hohem Interesse sein muß, weil sie einerseits, wenn man nur ihre Bildung berücksichtigt, als die Radicale von Alkoholen erscheinen, andererseits aber durch ihr chemisches Verhalten wiederum deutlich zeigen, daß sie nicht die wirklichen isolirten Radicale sind. Alle Versuche, aus ihnen die Alkohole, aus denen sie entstanden waren, oder Derivate dieser zu regeneriren, scheiterten. Bis in die neueste Zeit sind diese Kohlenwasserstoffe wenig untersucht worden, wovon der Grund wohl darin liegen mag, daß bis vor Kurzem nur die zur Gruppe der Fettkörper gehörenden Verbindungen dieser Art dargestellt waren und diese der Einwirkung chemischer Agentien großen Widerstand entgegensetzten. Seitdem nun aber von Cannizzaro und Rossi *) analoge Verbindungen in der aromatischen Reihe erhalten waren, seitdem der Eine von uns aus dem Monobrombenzol das sogenannte Phenyl abgeschieden und gefunden hatte, daß aus diesem zahllose andere meist schön krystallisirende Verbindungen durch ganz glatte Reactionen darstellbar sind, war die Aussicht, Aufschluß über die Natur dieser merkwürdigen Kohlenwasserstoffe zu erhalten, wesentlich vergrößert worden. Bei der ausführlichen Untersuchung des Phenyls, über deren Resultate der Eine von uns nächstens weitere Mittheilungen machen wird, zeigte es sich, daß, welche Körper

*) Diese Annalen CXXI, 250.

man auch auf dasselbe einwirken läßt, sich niemals daraus wieder eine Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff bildet, daß also bei der Entstehung des Phenyls aus Monobrombenzol die beiden Atomgruppen C_6H_5 sich so fest an einander gelagert haben müssen, daß sie nicht wieder von einander zu trennen sind. Aus den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten des Phenyls folgt mit Evidenz, daß es vollständig aus der Benzolreihe herausgetreten ist.

Von Wurtz sind in der Fettsäurereihe durch die Vereinigung der Radicale zweier verschiedener Alkohole die sogenannten gemischten Radicale dargestellt worden. Wenn derartige Verbindungen auch in der aromatischen Reihe darstellbar waren, so liefs sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussehen, daß diese der Untersuchung keine so grofse Hindernisse entgegenstellen würden, wie die der Fettsäurereihe, und daß sie aus diesem Grunde die geeignetsten Verbindungen für das Studium der sogenannten Alkoholradicale überhaupt sein würden. Die Darstellung und Untersuchung derartiger Kohlenwasserstoffe schien uns aber defshalb noch von höherem Interesse zu sein, weil durch eine Vereinigung des C_6H_5 im Brombenzol mit verschiedenen Radicalen der Aethylreihe Kohlenwasserstoffe entstehen mußten, welche gleiche Zusammensetzung mit den Homologen des Benzols besitzen und vielleicht mit diesen identisch sein würden.

Wir geben im Nachfolgenden die Resultate unserer bis jetzt in dieser Hinsicht angestellten Versuche.

1. Methyl-Phenyl C_7H_8 $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right)$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wählten wir dieselbe Methode, welche von Wurtz mit Erfolg zur Gewinnung der gemischten Radicale der Aethylreihe eingeschlagen wurde. Gleiche Moleculargewichte Jodmethyl (welches wegen seiner

geringeren Flüchtigkeit statt des Brommethyls angewandt wurde) und Monobrombenzol wurden in einer Retorte gemischt und überschüssiges Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Da bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach längerem Stehen keine merkliche Einwirkung stattfand, wurde die Retorte mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden und allmählig im Wasserbade erwärmt. Unter beständiger Gasentwicklung wirkte das Natrium jetzt ein, bedeckte sich mit einer dunkeln Schicht und sank unter. Als keine weitere Einwirkung mehr stattfand und blankes metallisches Natrium nicht mehr anlieft, wurde abdestillirt und das Destillat einer fractionirten Destillation unterworfen. Es bestand zum größten Theil aus Benzol und hoch siedendem Phenyl und enthielt nur eine geringe Menge eines zwischen 105 und 115° siedenden Kohlenwasserstoffs. Da das angewandte Monobrombenzol rein und frei von Benzol gewesen war, mußte die Zersetzung offenbar in anderer Weise verlaufen sein, als wir gehofft hatten. Wir haben das sich entwickelnde Gas nicht untersucht, aber es ist wahrscheinlich, daß das Jodmethyl sich theilweise in Aethylen umgewandelt und der dabei frei gewordene Wasserstoff mit dem im status nascendi befindlichen Phenyl Benzol gebildet hat. Die Entstehung der verhältnißmäßig großen Quantität Benzol läßt sich nicht gut anders erklären, da die Substanzen völlig wasserfrei angewandt wurden.

Wir änderten den Versuch nun so ab, daß das Gemisch von Jodmethyl und Brombenzol mit ungefähr dem gleichen Volumen wasser- und alkoholfreiem Aether verdünnt und darauf das Natrium hinzugefügt wurde. Die Einwirkung war jetzt weit lebhafter und es fand freiwillige Erwärmung statt, so daß das Gefäß in kaltes Wasser gesetzt werden mußte. Nach mehreren Stunden wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt jetzt kein Benzol und nur äußerst geringe

Mengen von Phenyl. Nachdem der Aether im Wasserbade bei 60° entfernt war, destillierte fast die ganze Flüssigkeit zwischen 108 und 116° über, und nach zwei- bis dreimaliger Rectification über einem Stückchen Natrium wurde eine ansehnliche Quantität einer bei 111° constant siedenden Flüssigkeit erhalten. Diese hatte die Zusammensetzung des Methyl-Phenyls $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right\} = \text{C}_7\text{H}_8$.

I. 0,2026 Grm. Substanz gaben 0,6769 Kohlensäure = 0,18461 G und 0,1590 Wasser = 0,01767 H.

II. 0,2438 Grm. gaben 0,81935 Kohlensäure = 0,22346 G und 0,1934 Wasser = 0,02149 H.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	91,30	91,12	91,66
H ₈	8	8,70	8,72	8,81
	92	100,00.		

Das Methyl-Phenyl ist eine wasserklare, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,881 specifischem Gewicht bei 5° und 111° Siedepunkt. Es gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Toluol aus Steinkohlentheeröl, dessen Siedepunkt nach den Angaben von Wilbrand und Beilstein*) ebenfalls bei 111° liegt. Aber nicht nur in Betreff der physikalischen Eigenschaften findet diese Uebereinstimmung statt, auch im chemischen Verhalten konnten wir keine Verschiedenheit wahrnehmen. Wir haben alle für das Toluol charakteristische Verbindungen mit derselben Leichtigkeit aus Methyl-Phenyl erhalten.

Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht oder rothe rauchende wirkte sehr energisch auf das Methyl-Phenyl ein. Unter starker Erwärmung und heftigem Aufschäumen löste es sich darin auf und beim Erkalten oder auf Wasserzusatz

*) Diese Annalen CXXVIII, 259.

schied sich ein schweres gelbes Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium den eigenthümlichen bittermandelartigen Geruch des Nitrotoluols und den constanten Siedepunkt 222 bis 223° besaß. Der Siedepunkt des Nitrotoluols liegt nach Deville *) bei 225°, nach Wilson **) bei 220 bis 225°, nach E. Kopp ***) bei 230°.

0,1723 Grm. gaben 0,8882 Kohlensäure = 0,10587 C und 0,081 Wasser = 0,009 H

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	61,31	61,45
H ₇	7	5,11	5,22
N	14	10,22	—
O ₂	32	23,36	—
	147	100,00.	

Da das Toluidin die einzige krystallisirende Base der Benzolreihe ist, so schien uns die Darstellung derselben aus dem Methyl-Phenyl für die Entscheidung der Frage, ob dieses mit dem Toluol identisch oder nur isomerisch ist, von besonderer Wichtigkeit zu sein. Wir behandelten deshalb die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, welches Reductionsmittel, wie Wilbrand und Beilstein vor Kurzem zeigten und wie wir vollständig bestätigt fanden, dem Schwefelammonium und auch der Methode von Béchamp bei Weitem vorzuziehen ist. Bei gelindem Erwärmen löste sich die Nitroverbindung unter starkem Aufschäumen klar auf. Es wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückgebliebene krystallinische salzsaure Salz lieferte

*) Journal für pract. Chemie XXV, 341.

**) Diese Annalen LXXVII, 217.

***) Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. 1849, 149.

bei der Destillation mit Natronlauge eine flüssige, in Wasser wenig lösliche Base, welche auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde. Anfänglich glaubten wir eine mit dem Toluidin nur isomerische Base erhalten zu haben; da indessen schon Noad*) bei der Untersuchung der Toluylsäure die Beobachtung gemacht hatte, daß das daraus dargestellte Toluidin nicht sofort, sondern erst nach vorheriger Reinigung durch Darstellung und Umkrystallisiren des oxalsauren Salzes fest wurde, so war es möglich, daß auch unsere Base noch nicht vollständig rein war und eine verhältnißmäßig geringe Verunreinigung das Erstarren derselben verhindern konnte. Wir fügten deshalb zu dem mit Natronlauge erhaltenen Destillat eine concentrirte Lösung von Oxalsäure. Die Oeltropfen erstarrten momentan, lösten sich beim Erwärmen auf und beim Erkalten krystallisirte das saure oxalsaure Salz in schönen farblosen Nadeln. Diese wurden noch zweimal aus heißem Wasser umkrystallisirt und darauf in heißer wässriger Lösung mit Natronlauge zersetzt. Jetzt schieden sich Oeltropfen ab, welche beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig erstarrten und alle Eigenschaften des Toluidins besaßen. In Wasser war die Base sehr wenig, in Alkohol leicht löslich und aus dieser Lösung krystallisirte sie beim Verdunsten in farblosen Blättchen, welche sich an der Luft nicht färbten, aber, zumal neben Schwefelsäure, allmähig sich verflüchtigten. Der Schmelzpunkt wurde bei 40°,5 gefunden, was mit der Angabe von Muspratt und Hofmann**) über das Toluidin genau übereinstimmt. Von Chlorkalk wurde die Lösung der Base schwach gelblich gefärbt. Die salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen aus schönen gelben Nadeln

*) Diese Annalen LXIII, 305.

**) Daselbst LIV, 16.

bestehenden Niederschlag, der mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

0,1339 Grm. dieser Platinverbindung hinterließen beim Glühen
0,04235 = 31,63 pC. Platin.

Die Formel C_7H_5N , HCl, $PtCl_2$ verlangt 31,49 pC. Platin.

Für das Toluol des Steinkohlentheeröls ist das Verhalten bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure besonders charakteristisch, indem es dadurch, wie Deville und Hofmann zeigten, vollständig in Benzoëssäure verwandelt wird. Wir haben das Methyl-Phenyl ebenfalls der Einwirkung dieses Oxydationsmittels unterworfen und dadurch eine Säure erhalten, die nach gehöriger Reinigung alle Eigenschaften der Benzoëssäure besaß. Sie schmolz zwischen 119 und 120°; sie löste sich leicht in kochendem Wasser und schmolz darin, wenn eine zur vollständigen Lösung ungenügende Menge angewandt wurde; sie sublimirte unzersetzt in den für die Benzoëssäure so charakteristischen Formen, und ihr Dampf sowohl, wie ihre wässrige Lösung besaßen den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch der Benzoëssäure.

0,2147 Grm. dieser Säure gaben 0,5371 Kohlensäure = 0,14648
C und 0,0963 Wasser = 0,0107 H.

	Berechnet		Gefunden *)
C ₇	84	68,85	68,23
H ₆	6	4,92	4,96
O ₂	32	26,23	—
	122	100,00.	

*) Nach dem bloßen Umkrystallisiren aus Wasser hatte die Säure durchaus nicht das Aussehen der Benzoëssäure, sie war nur klein und undeutlich krystallisirt, so daß wir sie anfänglich für Salylsäure hielten, aber der Eine von uns hat schon früher (diese Annalen CXX, 222) gezeigt, daß äußerst geringe Verunreinigungen hinreichen, das Krystallisationsvermögen der Benzoëssäure sehr zu beeinträchtigen. In der That krystallisirte auch diese Säure sogleich in den großen Blättern, nachdem sie durch

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieser Säure mit der Benzoëssäure wurde noch das Kalksalz dargestellt. Es krystallisirte wie der benzoësaure Kalk in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln.

0,12555 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° $0,0206 = 16,41$ pC. Wasser. Der benzoësaure Kalk $C_7H_5CaO_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ enthält 16,07 pC. Wasser.

0,1037 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,05005 schwefelsauren Kalk = $0,01472$ Grm. = $14,20$ pC. Ca.

Die Formel $C_7H_5CaO_2$ verlangt $14,18$ pC. Ca.

Das Methyl-Phenyl löst sich ferner mit derselben Leichtigkeit, wie das Toluol, in rauchender Schwefelsäure und giebt damit eine Sulfosäure, deren leicht lösliches Barytsalz beim Verdunsten in Krystallen erhalten wurde.

Nach diesen Versuchen glauben wir, dafs an der Identität des Methyl-Phenyls und des Toluols im Steinkohlentheeröl nicht mehr zu zweifeln ist.

2. Aethyl-Phenyl, C_8H_{10} $\left(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right)$.

Wir erhielten diesen Kohlenwasserstoff auf dieselbe Weise, wie das Methyl-Phenyl, aus einem Gemisch von Brombenzol und Bromäthyl. Auch hier zeigte sich das Verdünnen des Gemisches mit reinem Aether sehr vortheilhaft. Die Einwirkung des Natriums war ziemlich energisch, so dafs Abkühlung von aufsen nöthig war. Das Destillat enthielt nur Spuren von Phenyl, kein Benzol, und bestand nach der Entfernung des Aethers fast ganz aus einem bei 133° constant siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

einmalige Sublimation gereinigt war. Die Säure, welche zur Analyse verwandt wurde, war nur durch Umkrystallisiren gereinigt und die geringe Differenz im gefundenen und berechneten Kohlenstoffgehalt rührt deshalb offenbar von einer geringen Verunreinigung her.

I. 0,2925 Grm. gaben 0,9653 Kohlensäure = 0,2633 C und 0,2518 Wasser = 0,028 H.

II. 0,27525 Grm. gaben 0,9075 Kohlensäure = 0,2475 C und 0,2351 Wasser = 0,0261 H.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C ₈	96	90,57	90,02	89,92
H ₁₀	10	9,43	9,57	9,48
	106	100,00.		

Das Aethyl-Phenyl ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Toluol sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 133° siedet.

Von concentrirter Salpetersäure wird es unter starker Erwärmung und stürmischer Entwicklung rother Dämpfe gelöst. Beim Erkalten und auf Wasserzusatz scheidet sich eine ölförmige Nitroverbindung ab. Diese wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation gereinigt.

0,21955 Grm. gaben 0,50905 Kohlensäure = 0,13883 C und 0,1191 Wasser = 0,01323 H.

Berechnet			Gefunden
C ₈	96	68,58	63,23
H ₉	9	5,96	6,03
N	14	9,27	—
O ₂	32	21,19	—
	151	100,00.	

Das Nitroäthylphenyl bildet ein hellgelbes, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, riecht dem Nitrobenzol ähnlich und siedet ohne Zersetzung bei 233°.

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wurde diese Nitroverbindung leicht reducirt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff blieb beim Verdunsten ein etwas gefärbtes Salz zurück, welches bei der Destillation mit Natronlauge die Base in farblosen Oeltropfen lieferte, die sich an der Luft bald bräunten,

aber nicht fest wurden. Mit Oxalsäure verband sich die Base zu einem in großen farblosen Nadeln krystallisirenden, in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslichen Salz. Die Lösung des salzsauren Salzes gab mit Platinchlorid einen gelben, in glänzenden Schuppen krystallisirenden Niederschlag.

In gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure löst sich das Aethyl-Phenyl rasch auf. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt erhält man ein sehr beständiges, in schönen sternförmig vereinigten, platten, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz, welches in Wasser weit weniger löslich ist, als der sulfotoluolsaure Baryt.

Beim Erhitzen auf 150° verlor das lufttrockene Salz Nichts an Gewicht.

0,18625 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,08555 schwefelsauren Baryt = 0,0503 Grm. = 27,01 pC. Ba.

0,4173 Grm. mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben 0,3683 schwefelsauren Baryt = 0,05062 Grm. = 12,13 pC. S.

Die Formel $C_8H_9BaSO_3$ verlangt 27,02 pC. Ba und 12,62 pC. S.

Das Kalksalz der Sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als eine glänzende, durchscheinende Salzmasse zurück.

0,21965 Grm. dieses Salzes lieferten nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0744 schwefelsauren Kalk = 0,02188 Grm. = 9,96 pC. Ca.

Die Formel $C_8H_9CaSO_3$ verlangt 9,76 pC. Ca.

Die freie Säure wurde aus dem Barytsalze durch Ausfällen des Baryts mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure dargestellt. Das im Wasserbade zum Syrup eingedampfte Filtrat erstarrte im Vacuum zu einer festen, sehr zerfließlichen Masse von stark saurem und zugleich bitterem Geschmack, welche beim Erhitzen schmilzt und sich erst in höherer Temperatur schwärzt. Dieselbe Säure erhält man in feinen farblosen Nadeln krystallisirt, wenn man die Lösung des Methyl-Phenyls in rauchender Schwefelsäure einige Zeit stehen läßt.

Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt nur langsam auf das Aethyl-Phenyl ein. Es bildet sich eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure, welche sich aus der heißen Lösung in kleinen, undeutlichen Krystallen absetzt. Im Aussehen unterscheidet sie sich sehr von der Benzoësäure und ihre verhältnißmäßig leichte Löslichkeit in heißem Wasser zeigt, daß sie nicht Terephtalsäure ist. Wir vermuthen, daß sie identisch mit Noud's Toluylsäure ist, mit der sie die größte Aehnlichkeit zeigt, aber wir konnten uns bis jetzt noch nicht hinreichendes Material zu einer genaueren Untersuchung derselben verschaffen.

3. *Amyl-Phenyl*, $C_{11}H_{16} \left(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \end{smallmatrix} \right)$.

Auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Brombenzol und Bromamyl wirkt metallisches Natrium rasch unter bedeutender Erwärmung ein. Selbst wenn man das Gefäß in kaltes Wasser stellt, ist schon nach ganz kurzer Zeit die Zersetzung beendet. Destillirt man jetzt ab, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche außer dem zum Verdünnen angewandten Benzol nur Spuren von Amyl und Phenyl, aber eine beträchtliche Menge eines bei 193° siedenden Kohlenwasserstoffs enthält, der sich durch einige Destillationen leicht rein erhalten läßt und dann die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ besitzt.

I. 0,24747 Grm. gaben 0,6735 Kohlensäure = 0,18368 C und 0,2152 Wasser = 0,02391 H.

II. 0,2485 Grm. gaben 0,8029 Kohlensäure = 0,21897 C und 0,2471 Wasser = 0,02746 H.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	89,19	88,53	88,12
H_{16}	16	10,81	11,52	11,05
	148	100,00.		

Das Amyl-Phenyl ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht benzolartigem Geruch. Es siedet bei 195° und hat bei 12° das spec. Gewicht 0,859.

In seinem Verhalten zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Homologen.

Rauchende Salpetersäure färbt es anfangs dunkel und löst es dann unter heftiger Reaction und starker Erwärmung auf. Beim Erkalten und auf Wasserzusatz scheidet sich eine ölförmige Nitroverbindung $C_{11}H_{15}NO_2$ ab, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

I. 0,2822 Grm. gaben 0,7017 Kohlensäure = 0,19137 C und 0,1971 Wasser = 0,0219 H.

II. 0,27355 Grm. gaben 17,7 CC. Stickgas bei 5° und 754^{mm} Druck = 17,1 CC. bei 0° und 760^{mm} Druck = 0,021481 N.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	68,39	67,81
H_{15}	15	7,77	7,76
N	14	7,25	7,85
O_2	32	16,59	—
	193	100,00.	

Die Analyse deutet auf eine geringe Verunreinigung mit Dinitroamylphenyl, welches sich, wie uns ein directer Versuch zeigte, sehr leicht bildet, wenn die Temperatur bei der Einwirkung der Salpetersäure zu hoch wird, oder wenn man nachträglich noch erwärmt.

Wir versuchten aus dem Nitroamylphenyl die entsprechende Base darzustellen. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure gelang leicht und vollständig, aber als wir die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge versetzten, erhielten wir einen weissen flockigen Niederschlag, der sich an der Luft so rasch intensiv blau färbte, dafs er nicht einmal ohne vollständige Zersetzung abfiltrirt werden konnte. Unter diesen Umständen konnten wir ohne Anwendung einer grossen Menge von

Material nicht die Hoffnung hegen, die Base in reinem Zustande zu erhalten.

Chlor wirkt sehr langsam auf das Amyl-Phenyl ein, unter schwacher Entwicklung von Salzsäure. Je länger man das Einleiten des Gases fortsetzt, um so dickflüssiger wird die Masse und schliesslich nimmt sie die Consistenz des Terpentins an, ohne dass sich, selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Chlorgas, nur eine Spur von Krystallisation zeigt. Da die entstandenen Producte beim Versuch, sie durch Destillation zu reinigen, sich zersetzten, so besaßen wir kein Mittel, um zu entscheiden, ob wir einen einfachen Körper oder ein Gemenge mehrerer unter Händen hatten, und hielten deshalb eine Analyse für überflüssig. Das Amyl-Phenyl gleicht übrigens in diesem Verhalten sehr dem Cumol, welches, wie Pelletier und Walter*) und neuerdings der Eine von uns**) zeigten, beim Behandeln mit Chlorgas ein ähnliches dickes, nicht krystallisirbares Liquidum liefert.

In sehr concentrirter oder rauchender Schwefelsäure löst sich das Amyl-Phenyl bei gelindem Erwärmen eben so leicht, wie die vorher beschriebenen Verbindungen. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt erhält man ein in langen, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist, aber auch von siedendem immerhin noch eine ziemlich bedeutende Menge zur vollständigen Lösung bedarf. Das Salz ist dadurch und durch seine ausserordentlich grosse Krystallisationsfähigkeit so characterisirt, dass die geringste Quantität Amyl-Phenyl selbst in einem Gemenge mit anderen ähnlichen Kohlenwasserstoffen leicht daran erkannt werden kann.

*) Pogg. Annal. XLIV, 81.

**) Diese Annalen CXII, 311.

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei und nach der Formel $C_{11}H_{15}BaS\Theta_3$ zusammengesetzt.

- I. 0,303 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,4973 Kohlensäure = 0,13562 G und 0,1430 Wasser = 0,0159 H.
- II. 0,2975 Grm. gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1178 schwefelsauren Baryt = 0,06926 Ba.
- III. 0,5002 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,37095 schwefelsauren Baryt = 0,05094 S.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	44,67	44,76
H_{15}	15	5,08	5,24
Ba	68,5	23,18	23,28
S	32	10,81	10,18
Θ_3	48	16,24	—
	295,5	100,00.	

Das Kalisalz wurde aus dem Barytsalz durch Ausfällen des Baryts mit der genau erforderlichen Menge von schwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse.

- I. 0,2519 Grm. des im Vacuum neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,0143 = 5,68 pC. Wasser. Die Formel $C_{11}H_{15}Ks\Theta_3 + H_2O$ verlangt 6,34 pC. Wasser.
- II. 0,3464 Grm. des wasserfreien Salzes mit Soda und Salpeter geglüht gaben 0,3094 schwefelsauren Baryt = 0,04249 S.
- III. 0,2376 Grm. gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,0778 schwefelsaures Kali = 0,0349 Ka.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	49,61	—
H_{15}	15	5,64	—
Ka	39,1	14,69	14,69
S	32	12,02	12,27
Θ_3	48	18,04	—
	266,1	100,00.	

Das Natronsalz ist sehr leicht löslich und schwer gut krystallisirt zu erhalten.

Die freie Säure, aus dem Barytsalze mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, erstarrt im Vacuum zu einer strahlig-krystallinischen, sehr hygroskopischen Masse, die an der Luft sehr rasch zerfließt, mit mehr Wasser aber, wie es scheint, wieder eine krystallisirende Verbindung liefert. Als wir nämlich die an der Luft zerflossene Säure mit wenig Wasser versetzten, erstarrte sie sofort wieder. Sie ist außerordentlich beständig, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich erst in höherer Temperatur. Ihre wässerige Lösung läßt sich ohne Zersetzung der Säure beliebig lange kochen und zum dicken Syrup verdampfen. Auf Zusatz von Chlorbaryum bilden sich selbst in der verdünnten und mit viel Salzsäure versetzten Lösung nach wenigen Augenblicken die schönen großen Nadeln des Barytsalzes. Chlorcalcium giebt nur in der concentrirten Lösung der Säure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten sich in glänzenden Krystallschuppen wieder abscheidet. Salpetersaures Silber erzeugt auch in der ziemlich verdünnten Lösung einen weißen Niederschlag, der in heißem Wasser löslich ist und daraus in großen glänzenden Nadeln krystallisirt.

Von großem Interesse schien uns das Verhalten des Amyl-Phenyls gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure zu sein. Nach der Analogie mit den Homologen des Benzols konnten hier zwei Fälle eintreten: entweder würden, wie beim Toluol, alle Kohlenstoffatome zusammenbleiben und so eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$, vielleicht die Homocuminsäure gebildet, oder es würden sich wie beim Cymol und Cumol zwei Kohlenstoffatome in Form von Kohlensäure oder Oxalsäure abspalten und eine Säure $C_9H_{10}O_2$ entstehen, welche gleiche Zusammensetzung hätte mit der von Erlenmeyer*) und von

*) Erlenmeyer's Zeitschrift 1863, 307.

Schmitt*) vor Kurzem aus der Zimmtsäure dargestellten Homotoluylsäure oder Cumoylsäure. Der Versuch hat keine von diesen beiden Vermuthungen bestätigt. Das Amyl-Phenyl wird nur äußerst langsam von der Chromsäure oxydirt und je nach der Concentration derselben scheinen sich verschiedene Säuren zu bilden. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung war 14tägiges Kochen zur Oxydation weniger Gramme Kohlenwasserstoff erforderlich. Die entstandene Säure zeigte nach der Reinigung durch Sublimation und Krystallisation alle Eigenschaften der Benzoësäure, schmolz bei 121° , krystallisirte aus Wasser in breiten Blättchen, schmolz unter Wasser, verbreitete beim Sublimiren und beim Erhitzen der wässerigen Lösung den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch, und die Lösung ihres Ammoniaksalzes gab mit Eisenchlorid den charakteristischen isabellfarbenen Niederschlag.

Als wir die Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch Anwendung einer concentrirten Lösung der Chromsäure beschleunigten, enthielten wir ein Gemenge verschiedener Säuren, welche wir bis jetzt nicht vollständig trennen konnten. Unsere Versuche in dieser Hinsicht haben uns indeß gezeigt, dafs in diesem Gemenge ebenfalls Benzoësäure und, wie es schien, in vorwiegender Menge enthalten ist.

Werfen wir zum Schluß noch einen kurzen Rückblick auf die Ergebnisse dieser Untersuchung, so ist es in die Augen fallend, dafs alle von uns durch glatte Synthese dargestellten Kohlenwasserstoffe sich in jeder Hinsicht dem Benzol vollständig analog verhalten. Beim Methyl-Phenyl scheint uns die Identität mit dem Toluol des Steinkohlentheeröls unzweifelhaft zu sein. Es ist somit das Toluol ein Benzol, in

*) Diese Annalen CXXVII, 319.

welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten ist, und seine Bildung bei der Destillation der Steinkohlen kann auf eine ähnliche Weise vor sich gehen, wie bei unseren Versuchen, denn wir wissen, daß dabei neben den Kohlenwasserstoffen immer Methylverbindungen auftreten.

Das Toluol wird allgemein für das zweite Glied der Benzolreihe, also für wirklich homolog mit dem Benzol gehalten. Wenn diese Ansicht richtig ist, so ergibt sich aus diesen synthetischen Versuchen die Möglichkeit, eine ganze homologe Reihe aus dem Anfangsgliede aufzubauen, und wir können allgemein sagen, daß eine Substanz einer anderen homolog ist, wenn sie an der Stelle von Wasserstoff im Radical der letzteren das Radical Methyl enthält. Bevor wir aber eine solche Ansicht über die Constitution homologer Verbindungen als richtig ansehen können, muß zunächst die Frage entschieden werden, ob das Toluol dem Benzol wirklich homolog ist, ob es zu diesem in gleichem Verhältniß steht, wie z. B. die Aethylverbindungen zu den Methylverbindungen. Das bis jetzt bekannte Verhalten beider Kohlenwasserstoffe ist eher geeignet, diese Frage zu verneinen als zu bejahen. Während das Toluol sehr leicht in Verbindungen übergeführt werden kann, die der Benzoësäuregruppe angehören, ist es bis jetzt unmöglich, analoge Verbindungen aus dem Benzol zu erhalten; während das Toluol mit Chlor und mit Cyan die Derivate des Benzylalkohols bildet, entstehen aus dem Benzol bei gleicher Behandlung Derivate des Phenols; wenigstens giebt Church*) an, daß das Monochlorbenzol mit alkoholischer Kalilösung Phenol bilde, und es ist bekannt, daß Cannizzaro aus dem gechlorten Toluol nicht das dem Phenol homologe Cresol, sondern den Benzylalkohol erhielt. Das sind allerdings Verschiedenheiten, welche die Homologie

*) Diese Annalen CXXVIII, 127.

in der strengsten Bedeutung des Wortes ausschließen. Wir halten die Existenz eines zweiten Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung des Toluols, in welchem aber die Elemente auf analoge Weise wie im Benzol gruppirt sind, für möglich und glauben, daß dieser das wirklich homologe Glied des Benzols ist. Zu dieser Vermuthung führen uns auch einige Beobachtungen, die wir bei der fractionirten Destillation eines aus einer Hamburger Fabrik stammenden leichten Steinkohlentheeröls machten. Church giebt bekanntlich den Siedepunkt des Toluols zu 103° an. Unsere Versuche gaben übereinstimmend mit denen von Wilbrand und Beilstein*) und Hugo Müller**), daß der Siedepunkt bei 111 bis 112° liegt. Zwischen diesen beiden Graden erhielten wir eine sehr beträchtliche Quantität eines ganz constant siedenden Kohlenwasserstoffs, aber während bei lange fortgesetzter Fractionirung die verschiedenen zwischen 85 und 110° übergegangenen Theile an Quantität bedeutend abnahmen, blieb die ungefähr bei 103° aufgefangene Portion immer verhältnißmäßig sehr bedeutend und nahm eher zu, als ab. Wir haben indess noch nicht entscheiden können, ob dieser bei 103° siedende Theil ein einfacher Kohlenwasserstoff, oder nur ein schwer trennbares Gemisch von Toluol und Benzol ist. Die Quantität dieses Theiles ist aber beträchtlich geringer, als die des bei 111° siedenden Toluols.

Wenn übrigens die vorhin über die Homologie ausgesprochene Ansicht richtig wäre, so müßte das Radical C_2H_5 ein methyirtes Methyl $CH_2(CH_3)$ sein und durch den Eintritt von Aethyl in eine Verbindung müßte dieselbe Verbindung entstehen, wie durch den zweimaligen Eintritt von Methyl. Es müßte dann vor Allem das sogenannte Methyl identisch

*) Diese Annalen CXXVIII, 259.

**) Erlenmeyer's Zeitschrift VII, 162.

mit dem Aethylwasserstoff sein, aber dagegen sprechen die Versuche von Frankland*).

Als die oben beschriebenen Versuche bereits zum größten Theil beendigt waren, erschien eine Arbeit von Schorlemmer**) über die sogenannten Alkoholradicale. Schorlemmer hält das Aethyl-Amyl für identisch mit dem Oenanthylwasserstoff, das Amyl für identisch mit dem Diamylwasserstoff von Wurtz und dem Rutilwasserstoff im amerikanischen Petroleum; aber wir glauben, daß die Versuche von Schorlemmer diese Annahme nicht hinlänglich beweisen, zumal da, wie Schorlemmer auch erwähnt, sich in Betreff der Siedepunkte Differenzen zeigen. Wir halten es für viel wahrscheinlicher, daß mehrere Reihen isomerer, aber vielleicht in den meisten Reactionen sehr ähnlicher Kohlenwasserstoffe existiren. Für diese Annahme spricht besonders die Verschiedenheit, welche das von uns dargestellte Aethyl-Phenyl und das Xylol des Steinkohlentheeröls zeigen. Letzteres siedet nach Hugo Müller's Versuchen†) constant bei 140° ; der Siedepunkt unseres Aethyl-Phenyl, welches so leicht in reinem Zustande zu erhalten ist, liegt aber entschieden 7° niedriger. Als sehr charakteristisch für das Xylol giebt H. Müller ferner sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure an, mit der es die schon von Bussenius und Eisenstuck aus dem Sehdner Bergöl dargestellte schön krystallisirende Trinitroverbindung liefert. Unser Aethyl-Phenyl gab weder beim Kochen mit rauchender Salpetersäure noch in längerer Berührung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure

*) Diese Annalen LXXIV, 41.

**) Daselbst CXXIX, 243.

†) Erlenmeyer's Zeitschrift VII, 161.

eine krystallisirende Verbindung. Es ist demnach jedenfalls verschieden von Müller's Xylol.

Auch bei den übrigen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe finden wir Isomerieen dieser Art. So ist z. B. das von Hoffmann und Maule *) untersuchte Mesitylen ohne Frage verschieden von dem gleich zusammengesetzten Cumol, welches bei der Destillation der Cuminsäure mit Kalk entsteht und wahrscheinlich auch im Steinkohlentheeröl enthalten ist. Einen dritten isomeren, schon bei 142° siedenden Kohlenwasserstoff glaubt Church **) bei der Destillation des nelsensauren Baryts erhalten zu haben. Welcher von diesen Kohlenwasserstoffen dem Benzol wirklich homolog ist, läßt sich bis jetzt schwer entscheiden. Möglicherweise sind alle durch Vereinigung von Radicalen der Aethylreihe mit denen der Benzolreihe darstellbar und die Ursache ihrer Verschiedenheit liegt vielleicht in der Verschiedenheit der sie componirenden Bestandtheile. Es ist z. B. nicht nur möglich, sondern, wie uns besonders aus der von Frankland nachgewiesenen Verschiedenheit des Methyls und des Aethylwasserstoffs hervorzugehen scheint, sehr wahrscheinlich, daß das Aethyl-Phenyl $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ verschieden von dem gleich zusammengesetzten Methyl-Benzyl $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ist. Vielleicht ist das letztere identisch mit dem Xylol des Steinkohlentheeröls.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, das Methyl-Benzyl aus Chlortoluol und Jodmethyl darzustellen, um dasselbe mit dem Aethyl-Phenyl vergleichen zu können.

Wenn diese beiden Kohlenwasserstoffe wirklich verschieden von einander sein werden, so läßt sich im Voraus sagen, daß es drei verschiedene Kohlenwasserstoffe von der

*) Diese Annalen LXXI, 121.

**) Journal für pract. Chemie LXV, 384.

Formel C_9H_{12} geben muß, das Methyl-Xylyl $\left. \begin{smallmatrix} C_8H_9 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right\}$, das Methyl-Benzyl $\left. \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right\}$ und das Propyl-Phenyl $\left. \begin{smallmatrix} C_8H_5 \\ C_3H_7 \end{smallmatrix} \right\}$, und da diese drei Verbindungen mit Leichtigkeit darstellbar sind, wird man auf diese Weise wahrscheinlich wichtige Aufschlüsse über die Ursache der Verschiedenheit des Mesitylens und des Cumols erhalten können.

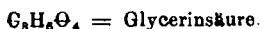
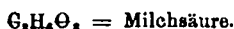
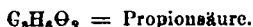
Wir hoffen in kurzer Zeit die Ergebnisse unserer bereits begonnenen weiteren Untersuchungen in dieser Richtung mittheilen zu können.

Laboratorium in Göttingen im April 1864.

Ueber die Umwandlungsproducte der Glycerinsäure ;

von Dr. *Wilh. Moldenhauer*.

Die Glycerinsäure steht ihrer empirischen Formel nach in einfacher Beziehung zur Milchsäure und Propionsäure :



Man hätte danach erwarten sollen, daß die Glycerinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sich in Milchsäure und Propionsäure würde umwandeln lassen.

Dieser Gedankengang hat Beilstein *) vor einiger Zeit veranlaßt, die Glycerinsäure bei Anwesenheit von Wasser

*) Diese Annalen CXX, 226 und CXXII, 366.