

fünf Chlor- und Nitrobenzoësäuren geben, während nur je drei solcher Säuren bekannt sind. — Die Homologen des Benzols werden durch die Vertretung von H durch CH₃ gebildet. Bei der Bereitung des Leuchtgases sind offenbar alle Bedingungen zur Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe gegeben. Wenn nun alle 6 H gleichartig sind, warum werden nicht sechs Homologe des Benzols gebildet? Warum bleibt die Synthese derselben beim dritten Gliede stehen?

Laboratorium in Göttingen.

Studien über die s. g. aromatischen Säuren;
von *Emil Erlenmeyer* in Heidelberg.

I. *Homotoluylsäure* C₉H₁₀O₂ *).

Wie ich schon früher in diesen Annalen CXXI, 375 mitgetheilt habe, verwandelt sich die Zimmtsäure in eine wasserstoffreichere Säure, wenn man auf eine wässrige Lösung derselben Natriumamalgam einwirken läßt. Die erste Untersuchung dieser Säure liefs es zweifelhaft, ob sie durch Aufnahme von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff entstanden sei. Die später ausgeführten Analysen ihres Aethyläthers erlaubten, wie ich in der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1863, 307 bereits angegeben habe, die Zusammensetzung derselben dahin festzustellen, dafs sie durch die Formel C₉H₁₀O₂ ausgedrückt werden mufs.

Da die neue Säure, wie man sieht, ihrer empirischen Zusammensetzung nach die nächst höhere Homologe einer

*) C = 12; O = 16; H = 1; Ag = 108; K = 39,2; Ba = 137;
Ca = 40; Pb = 207; Cu = 63,4.

der Toluylsäuren sein konnte, so machte ich den Vorschlag, ihr vorläufig den Namen Homotoluylsäure beizulegen. Später hat Adolf Schmitt in diesen Annalen CXXVII, 319 derselben Säure, welche er durch Zufuhr von Brom zur Zimmtsäure und Substitution dieses Halogens durch Wasserstoff erhalten hatte, den Namen Cumoylsäure gegeben. Da dieser Name, wie ich schon in der Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1864, 558 bemerkt habe, nicht ganz glücklich gewählt ist, so behielt ich die von mir vorgeschlagene Bezeichnung bei, bis man über die Constitution der Säure so weit Aufschluss erlangt haben würde, daß man ihr eine dieser mehr entsprechende Benennung geben könnte. Die Beschreibung dieser Homotoluylsäure bildet den Gegenstand der folgenden Zeilen.

Darstellung. — Man suspendirt gepulverte Zimmtsäure in einem Glas mit Glasstöpsel in der 20- bis 24fachen Menge Wasser, und setzt zuerst so viel Natriumamalgam hinzu, daß auf 1 Mol. Zimmtsäure 1 Atom Natrium kommt. Man schüttelt mit aufgesetztem Glasstopfen so lange, bis das Quecksilber ganz flüssig geworden und die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Jetzt setzt man eine zweite, etwas mehr als die erste Portion betragende Menge Amalgam hinzu und schüttelt wieder, bis das Quecksilber vollkommen flüssig geworden. Hierauf vertauscht man den Glasstopfen mit einem Kork, in welchen ein Gasleitungsrohr eingefügt ist. Man läßt unter öfterem Schütteln die Reaction noch so lange fortdauern, bis sich Wasserstoffgas in regelmäßigen Blasen entwickelt.

Man kann so in wenigen Stunden große Quantitäten von homotoluylsaurem Natron darstellen.

Um daraus die Säure zu gewinnen, versetzt man die alkalische Flüssigkeit bis zur Neutralität mit Schwefelsäure, dampft etwas ein und läßt Glaubersalz auskrystallisiren. Die

abgegossene Mutterlauge versetzt man hierauf mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Ist die Anfangs ölige Ausscheidung nicht farblos, so setzt man nach und nach so viel Schwefelsäure zu, bis sie farblos zu werden beginnt. Man filtrirt dann von dem bereits Ausgeschiedenen ab und setzt nun so lange Schwefelsäure hinzu, als noch Ausscheidung erfolgt.

Die anfangs flüssige Säure wird beim Berühren mit einem Glasstabe meist sehr bald zu einem Kuchen erstarren. Man spült diesen sorgfältig mit Wasser ab, zerreibt ihn möglichst fein, bringt das Pulver auf ein Filter und wäscht es durch Decken aus, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt *). Man trocknet dann unter einer Glocke über Schwefelsäure vollständig aus und destillirt die Säure in Mengen von 20 bis 30 Grm. aus Retorten, die möglichst weit damit angefüllt sind. Aus Weingeist erhält man zwar gröfsere Krystalle, aber sie sind immer mit homotoluylsaurem Aethyläther verunreinigt, der nur durch starkes Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig zu entfernen ist. Aus Wasser erhält man manchmal, besonders bei niedriger Temperatur, 2 bis 3 Zoll lange, aber sehr dünne Nadeln. Aus einer in der Siedehitze mit Säure gesättigten wässerigen Lösung fällt beim Abkühlen der grösste Theil ölig aus und erstarrt später zu einem Kuchen, ein anderer Theil schiefst aus der darüber stehenden Flüssigkeit in langen Nadeln an, eine Erscheinung, die Schmitt veranlafste, Krystalle und Kuchen für zwei verschiedene Substanzen zu halten **).

*) Die in den Waschflüssigkeiten gelöste Säure kann man leicht durch Ausschütteln mit Aether noch gewinnen.

***) Popoff hat in der Zeitschrift für Chem. 1865, 111 eine Bildungsweise von Homotoluylsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Zimmtsäure mitgetheilt, die sich aber nach vorläufig angestellten Versuchen nicht als Darstellungsmethode zu qualificiren scheint. Ich benutze diese Gelegenheit, um eine irrthüm-

Eigenschaften. — Die durch Destillation gewonnene Homotoluylsäure schmilzt bei 47° (früher gab ich den Schmelzpunkt zu 45° an, er war mit aus Weingeist umkrystallisirter Säure bestimmt). Zwischen 50° und 60° wird sie dünnflüssig wie Wasser und zeigt starke Durchsichtigkeit. Bei 280° corr. siedet sie unter 754 MM. Druck, also ungefähr 15° höher als die Alphetoluylsäure nach Möller und Strecker*) und nach Crum-Brown**).

Die Dämpfe verdichten sich meist zuerst zu einer Flüssigkeit, die in vollkommener Ruhe bis auf 25° erkalten kann, ohne fest zu werden. Ein eingeführtes Thermometer bringt sie dann plötzlich zum Erstarren, indem das Quecksilber auf 42° steigt. Die erstarrte Masse besteht aus lauter dicht gehäuften, strahlig-gruppirtten, langen Nadeln, welche sehr spröde sind und sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Die Säure ist schwerer als Wasser und löst sich darin auf, 1 Theil derselben bedarf 168 Theile Wasser von 20° zur Lösung. In kochendem Wasser ist sie weit löslicher, aber bei geringem Abkühlen scheiden sich schon ölige Tropfen aus. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich wie die Benzoësäure und die Zimmtsäure. In Weingeist löst sie sich weit mehr wie in Wasser und schieft daraus auch in gröfseren, aber nicht sehr deutlichen Krystallen an, die dem monoklinometrischen System anzugehören scheinen. So leicht ein Theil der Säure bei blofser Auflösung in Weingeist

liche Angabe von Popoff zu berichtigen: die nämlich, dafs ich Homotoluylsäure aus Bibromhomotoluylsäure mit siedendem Wasser erhalten hätte. In meiner von Popoff citirten Abhandlung ist die Homotoluylsäure unter den Zersetzungsproducten der Bibromhomotoluylsäure durch siedendes Wasser nicht aufgeführt; sie kann begreiflicherweise gar nicht auf solche Weise entstehen.

*) Diese Annalen CXIII, 65.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 443.

ätherificirt wird, eben so leicht wird andererseits reiner Aether schon durch die Feuchtigkeit der Luft wieder sauer. Die Säure löst sich ferner in gewöhnlichem Aether, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w.

Reactionen. — Die Homotoluylsäurelösung reagirt deutlich sauer, sie treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und bildet meist leicht krystallisirbare Salze. Die Lösung des Kalisalzes wird durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlor-magnesium, salpetersaures Nickel und Kobalt und schwefelsaures Mangan *) nicht gefällt.

Salpetersaures Silber bildet einen käsigen Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen wieder ausfällt. Schwefelsaures Zink erzeugt ebenfalls einen käsigen Niederschlag, der beim Kochen mit viel Wasser vollständig gelöst, aber beim Erkalten nicht wieder ausgeschieden wurde. Salpetersaures Kupfer bringt einen blaugrünen, flockigen, fast unlöslichen Niederschlag hervor. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine flockige Fällung, die in der Siedehitze fast vollständig verschwindet. Eine Eisenchloridlösung wird isabelfarbig gefällt, und wenn ein Ueberschufs des homotoluylsauren Salzes zugesetzt wurde, so läßt sich im Filtrat kein Eisen nachweisen. Mit Chromchlorid erhält man einen hellgrünen flockigen Niederschlag, der beim Kochen graugrün wird. Mit essigsauerm Blei schlägt sich eine pflasterartige Masse nieder, die beim Erhitzen schmilzt und sich in viel kochendem Wasser löst.

*

Analyse der Homotoluylsäure :

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz.	Kohlenstoff	Wasserstoff
I. 0,1455 Grm. gaben	71,17	6,70

*) Das durch Sättigen von Homotoluylsäure mit kohlen-saurem Mangan dargestellte Salz ist vollkommen farblos, ohne jeden Stich ins Röthliche.

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz.	Kohlenstoff	Wasserstoff
II. 0,3566 Grm. gaben	71,28	6,76
III. 0,1932 " "	71,59	7,03
IV. 0,2208 " "	71,82	6,97
V. 0,1283 " "	71,86	6,82
VI. 0,3215 " "	71,88	6,95
VII. 0,2674 " "	71,93	6,80
Berechnet	72,00	6,66 für d. Formel $C_9H_{10}O_2$
"	71,05	7,89 für d. Formel $C_9H_{12}O_2$.

Die Analysen wurden theils im Luft- und Sauerstoffstrom (I, III), theils mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali (VI), die übrigen mit Kupferoxyd und am Ende im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Untersuchung der Salze und Ester. I. Homotoluylsaurer Silber. — Es wurde zuerst durch Fällen von homotoluylsaurer Natrium mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlags, später so dargestellt, dafs kohlen-saures Silber mit Wasser und Homotoluylsäure bis zur Neutralisation gekocht wurde. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle wurden nochmals umkrystallisirt. Es sind farblose perlmutterglänzende Blättchen, die am Licht leicht etwas dunkeln.

Analyse

Ueber Schwefelsäure im Dunkeln getrocknete Substanz.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Silber
I. 0,4415 Grm. gaben:	—	—	41,74
II. 0,3893 " "	—	—	41,80
III. 0,3914 " "	—	—	41,87
IV. 0,2673 " "	—	—	42,20
V. 0,4785 " "	41,96	3,83	
VI. 0,4380 " "	41,79	3,77	
Berechnet	42,02	3,50	42,02 f. d. Form. $C_9H_9AgO_2$
"	41,70	4,24	41,70 " " " $C_9H_{11}AgO_2$.

II. *Homotoluylsaurer Baryum* wurde dargestellt durch Behandeln von kohlen-saurem Baryum mit Homotoluylsäure

und Wasser und das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Es stellt breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln dar.

Analyse : 0,3530 Grm. über Schwefelsäure vorher getrocknetes Salz verlor bei 120° 7,68 pC. Wasser. Der Rückstand von 0,3259 Grm. wurde mit Schwefelsäure geglüht und lieferte 31,44 pC. Baryum.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba$ verlangt 31,49 pC.

Der Krystallwasserverlust entspricht der Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$ welche verlangt 7,64 pC.

III. *Homotoluylsaures Kalium*. — Mit kohlensaurem Kalium dargestellt : breite, glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln.

0,3088 Grm. vorher über Schwefelsäure getrocknet lieferten in schwefelsaurem Kalium 21,01 pC. Kalium; die Formel $C_9H_9KO_2$ verlangt 20,79 pC.

IV. *Homotoluylsaures Calcium*. — Mit kohlensaurem Calcium dargestellt, durch Abdampfen krystallisirt. Breite, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln; über Schwefelsäure langsam abgedampft fast rechtwinkelige große Tafeln.

0,3513 Grm. vorher über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 125° 8,56 pC. Wasser.

0,3212 Grm. bei 125° getrocknet lieferten als schwefelsaures Salz 11,89 pC. Calcium.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca$ verlangt 11,83 pC. Calcium und die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ verlangt 9,6 pC. Wasser.

V. *Homotoluylsaures Blei*. — Durch Fällen von essigsaurem Blei mit homotoluylsaurem Kalium dargestellt und öfter umkrystallisirt bildet es feine verfilzte Nadeln, die in kochendem Wasser zuerst harzartig schmelzen und sich dann auflösen. Die Lösung trübt sich beim Erkalten, indem sich allmählig die feinen Nadeln absetzen. Die abgegossene Mutterlauge giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure bis zum letzten Tropfen solche Nadeln. Diese schmelzen nach vorhergegangener Erweichung bei ungefähr 79° . Einmal geschmolzen wird das Salz erst nach einigen Tagen wieder fest. Dafs auch das wasserfreie Salz schmilzt, geht daraus

hervor, dafs es nach dem Erhitzen bei 130° auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt noch lange Zeit flüssig bleibt.

0,3720 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 3,4 pC. Wasser.

0,3594 Grm. des trockenen Salzes lieferten in schwefelsaurem Blei 40,64 pC. Blei.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Pb$ verlangt 40,99 pC. Der Wassergehalt entspricht der Formel $(C_9H_9O_2)_2Pb + H_2O$, welche verlangt 3,44 pC. Wasser.

VI. *Homotoluylsaures Kupfer*. — Durch Fällen dargestellt bildet es ein blaugrünes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

I. 0,4012 Grm. bei 130° getrocknet gaben beim Glühen und wiederholtem Befeuchten mit Salpetersäure als Kupferoxyd gewogen 17,55 pC. Cu.

II. 0,3359 Grm. bei 130° getrocknet gaben 17,21 pC. Cu.

Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Cu$ verlangt 17,54 pC.

VII. *Homotoluolsaures Methyl* wurde dargestellt, indem in eine Lösung von gleichen Theilen Homotoluylsäure und Methylalkohol Salzsäuregas eingeleitet und am folgenden Tag der gebildete Aether mit Wasser abgeschieden wurde. Nach dem Waschen mit Kalkwasser und reinem Wasser wurde er mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Er ging bei 238 bis 239° (corrigirt) unter $756,5$ MM. Druck über. Er stellt eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit dar, welche bei 0° ein spec. Gewicht von $1,0455$, bei 49° ein solches von $1,0180$ besitzt. Ausdehnungscoefficient für 49° = $0,02701$.

0,2428 Grm. Substanz lieferten bei der Analyse :

	gefunden	berechnet
		für die Formel $C_{10}H_{12}O_2$
Kohlenstoff	73,13	73,17
Wasserstoff	7,64	7,32.

VIII. *Homotoluylsaures Aethyl*. — In gleicher Weise dargestellt wie die Methylverbindung bildet es eine farblose,

stark lichtbrechende, ananasähnlich, aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 1,0343$, bei $49^{\circ} = 0,9925$ gefunden wurde. Ausdehnungscoefficient für $49^{\circ} = 0,0421$. Der corrigirte Siedepunkt liegt unter 759,5 MM. Druck bei 247 bis 249° .

Analysen :

Angewandte Substanz.	Kohlenstoff	Wasserstoff
I. 0,1345 Grm. gaben	73,50	8,22
II. 0,1775 " "	73,65	8,11
III. 0,2780 " "	73,78	8,16
IV. 0,2825 " "	73,85	8,05
V. 0,2155 " "	74,04	8,00
Berechnet	74,16	7,86 für d. Formel $C_{11}H_{14}O_2$
"	73,33	8,88 " " " $C_{11}H_{16}O_2$.

Die beiden ersten Analysen wurden im Luft- und Sauerstoffstrom, die anderen mit Kupferoxyd ausgeführt und im Sauerstoffstrom vollendet.

IX. *Homotoluylsaurer Amyl.* — In eine Lösung von Homotoluylsäure in Amylalkohol von 132° Siedepunkt wurde Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem Digeriren wurde mit Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und die über 138° siedende Portion öfter fractionirt, bis zuletzt eine constant bei 291 bis 293° corrigirt unter 753,7 MM. Druck destillirende Fraction erhalten wurde. Der Amyläther zeigt einen sehr schwachen, aber eigenthümlich betäubenden Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde bei $0^{\circ} = 0,9807$ und bei $49^{\circ} = 0,9520$ gefunden. Ausdehnungscoefficient für $49^{\circ} = 0,03015$.

Die Analyse von 0,207 Grm. Substanz ergab 76,11 pC. Kohlenstoff und 9,23 pC. Wasserstoff.

Die Formel $C_{14}H_{20}O_2$ verlangt 76,36 pC. Kohlenstoff und 9,09 pC. Wasserstoff.

Aus den mitgetheilten Resultaten der Analysen der Homotoluylsäure selbst, sowie ihrer Salze und Ester geht

wohl als unzweifelhaft hervor, daß die Zusammensetzung dieser Säure nur durch die Formel $C_9H_{10}O_2$ und nicht durch die $C_9H_{12}O_2$, welche ich anfangs für möglich hielt, ausgedrückt werden kann.

Zersetzung der Homotoluylsäure durch Chromsäure. — Ein Gemisch von 32 Theilen saurem chromsaurem Kali, 45 Th. Schwefelsäure und 90 Th. Wasser wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Homotoluylsäure ein. Es entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und zeigt sich ein bittermandelölähnlicher Geruch. Nach einiger Zeit hört jedoch die Einwirkung auf und geht selbst beim Sieden der Flüssigkeit nur sehr langsam vorwärts.

Zuerst destilliren mit dem Wasser wenige Tropfen einer bittermandelölähnlich riechenden, in viel Wasser löslichen Flüssigkeit über, welche aber nur zum geringsten Theil mit saurem schwefligsaurem Natron verbunden werden kann. Während der ganzen Operation entwickelt sich viel Kohlensäure, welche in ammoniakalischem Chlorbaryum einen beträchtlichen Niederschlag erzeugt. Später geht mit den Wasserdämpfen in solcher Menge Benzoësäure über, daß sie sich in dem Destillationsrohr krystallinisch ausscheidet. Wenn die Reaction träger wird, so kommt auch unzersetzte Homotoluylsäure. Zimmtsäure, deren Bildung man im ersten Stadium der Reaction hätte erwarten können, habe ich bei keiner Operation nachzuweisen vermocht.

Die bei der ersten kräftigen Reaction übergegangenen Krystalle wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und zeigten dann alle äußeren Eigenschaften der Benzoësäure. Ihr Schmelzpunkt wurde zwischen 121 und 122° gefunden. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Resultate :

0,1551 Grm. Substanz gaben 68,12 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff. Benzoësäure verlangt 68,85 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff.

Um eine größere Menge des Anfangs auftretenden Oeles zu erhalten, verfuhr ich in der Weise, dafs ich eine gewisse Menge Homotoluylsäure mit etwa dem fünften Theil des zu ihrer vollständigen Oxydation erforderlichen Oxydationsgemisches behandelte. Wenn keine Oeltropfen mehr destillirten, so wurde das zweite Fünftel Oxydationsflüssigkeit zugesetzt, und so weiter, bis Alles verbraucht war. Trotzdem, dafs ich diesen Procefs zweimal wiederholte, bekam ich doch von der gewünschten Flüssigkeit nur eine so geringe Menge, dafs ich vor der Hand auf das genauere Studium ihrer Natur verzichten mußte. Da sich das Oel in viel Wasser auflöst, so wurden die wässerigen Destillate mit kohlen saurem Natron gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbad destillirt und zuletzt ein Kohlensäurestrom darüber geleitet. Das rückständige Oel wurde dann längere Zeit unter öfterem Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron in Berührung gelassen. Das unverbundene Oel hatte den Bittermandelölgeruch verloren und zeigte einen an Salbei erinnernden. Die wässerige Flüssigkeit schied auf Zusatz von kohlen saurem Natron Oeltropfchen ab, die den charakteristischen Bittermandelölgeruch besaßen.

Das salbeiähnlich riechende Oel wurde mehrmals mit saurer schwefligsaurer Natronlösung gewaschen und dann mit kohlen saurem Kali getrocknet und destillirt. Die Portion von der ersten Operation destillirte zwischen 160 und 200°. Bei Destillation der zweiten stieg das Thermometer nicht über 170°; beide Portionen waren übrigens so klein, dafs eine genaue Siedepunktsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Sie wurden aber beide analysirt.

0,2495 Grm. der ersten Portion gaben 78,84 pC. Kohlenstoff und 7,78 pC. Wasserstoff.

0,1318 Grm. der zweiten Portion gaben 78,93 pC. Kohlenstoff und 7,89 pC. Wasserstoff.

Ich will es ganz unterlassen, Vermuthungen über die Natur dieses Körpers auszusprechen. Um Aufschluss darüber zu bekommen müssen große Quantitäten von Homotoluylsäure geopfert werden, die mir im Augenblick nicht zu Gebote stehen; ich behalte mir daher vor, später weiteren Bericht zu erstatten.

Das für die Feststellung der Constitution der Homotoluylsäure wichtigste Resultat ist die Bildung der Benzoësäure, welche man durch folgende Gleichung versinnlichen kann :



Einwirkung der Basen in höherer Temperatur auf Homotoluylsäure. — Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Homotoluylsäure mit 4 Th. trockenem Kalkpulver, so destillirt eine gelbliche Flüssigkeit über, welche bei der Rectification keine Fraction von bestimmtem Siedepunkt liefert. Der erste Tropfen geht bei etwa 125° über, das Quecksilber steigt dann aber unaufhörlich bis über 280° hinaus. Der dann noch bleibende Rückstand ist dunkelgelb und dickflüssig, schwerer als Wasser.

Wendet man Kalkhydrat oder ein Gemenge von 2 Th. Kalkhydrat und 1 Th. Natronhydrat an, so erhält man zwar ebenfalls ein gelbgefärbtes Destillat, aber es läßt sich daraus eine Fraction trennen, welche zwischen 105 und 133°, und eine solche, welche zwischen 133 und 138° übergeht. Der Rest der Flüssigkeit zeigt das Verhalten wie im ersten Fall.

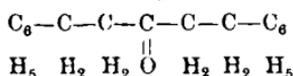
Die Menge von Destillat, welches bei 138° übergeht, ist verhältnißmäßig klein. Ich unterwarf die erste bis 133° destillirte Portion der Analyse und erhielt folgende Resultate :

Angewandte Substanz	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,2967 Grm. gaben	91,25	8,98
C ₈ H ₁₀ verlangt	90,56	9,43
C ₇ H ₈ verlangt	91,30	8,70.

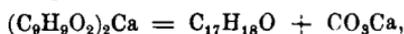
Diese Zahlen stimmen mehr mit denen, welche Toluol, als mit denen, welche der Kohlenwasserstoff C₈H₁₀ (C₉H₁₀O₂

minus CO₂) liefern sollte. Ich unterwarf defshalb die Fraction 105 bis 133° einer neuen Destillation. Von 105 bis 116° ging die grösste Menge über, von 116 bis 133° nur wenige Tropfen, bei 138° war das Gefäß trocken. Die letztere Fraction reichte nicht hin, um eine Analyse derselben auszuführen.

Um mir diese auffallende Erscheinung zu erklären stellte ich folgende Betrachtung an. Die Basen wirken auf die Homotoluylsäure zum Theil so ein, dafs sich erst ein Keton bildet von der Zusammensetzung



nach der Gleichung :



dieses wird nun durch einen anderen Theil der Base so zersetzt, dafs sich Homotoluylsäure zurückbildet und ausserdem Alphatoluylsäure d. i. Phenylessigsäure entsteht, ein Procefs, der ganz analog ist dem, welchen Gottlieb *) bei der Einwirkung von Kalikalk auf gewöhnliches Aceton beobachtete : Bildung von Essigsäure und Ameisensäure. Die Alphatoluylsäure kann nun Toluol liefern, sie kann aber ausserdem ein Keton bilden von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, welches wieder umgewandelt werden kann in Alphatoluylsäure und Benzoësäure. Diese letztere kann dann direct oder durch Benzophenon **) hindurchgehend Benzol liefern. (Wahrscheinlich enthielt die Fraction 105 bis 116° etwas Benzol, denn der Siedepunkt des Toluols liegt bei 111°.)

*) Diese Annalen LII, 130.

**) Chancel giebt (diese Annalen LXXII, 280 und LXXX, 286) an, dafs Benzophenon durch Einwirkung von Kalikalk bei 260° in Benzoësäure und Benzol verwandelt werde.

Vielleicht besteht das dickflüssige gelbe Liquidum aus verschiedenen Ketonen. Durch saures schwefligsaures Natron wird nichts davon aufgenommen, aber ich werde suchen eine Trennung zu bewerkstelligen, wenn mir gröfsere Mengen zur Verfügung stehen.

Wenn die obige Betrachtung richtig war, so mußte es möglich sein, durch Erhitzen der Homotoluylsäure mit Alkalihydrat in einem gewissen Stadium der Zersetzung Benzoëssäure zu bekommen. Ich erhitze daher Homotoluylsäure mit ihrem vierfachen Gewicht Kalihydrat in einer Silberschale. Es entwickelte sich neben viel Gas ein aromatischer Geruch. Der Rückstand enthielt viel Kohlensäure und ein Gemisch von Säuren, welches in heifsem Wasser schmolz, aus dem sich aber durch Destillation mit Wasser eine Säure gewinnen liefs, die alle Eigenschaften der Benzoëssäure zeigte. Ihr Schmelzpunkt wurde bei $119^{\circ},5$ gefunden. *Es hatte sich aber weder Essigsäure noch Ameisensäure gebildet.*

Für den Augenblick war ich mit diesem Resultat zufrieden, da es mir vor Allem den Beweis lieferte, dafs die Bildung von Benzol möglich ist, wenn man Homotoluylsäure mit Alkalihydraten erhitzt. Aus dem Umstande, dafs weder Essigsäure noch Ameisensäure gebildet wurde, läfst sich wohl ziemlich sicher der Schlufs ziehen, dafs in der That die oben angedeuteten Prozesse durchlaufen werden, und es ist somit auch das Auftreten des Toluols erklärlich. Vielleicht gelingt es mir, die Alphetoluylsäure aus dem erwähnten Säuregemisch abzuscheiden, oder bei einer neuen Schmelzung bei ihrer Bildung stehen zu bleiben.

Es bleibt mir noch übrig, meinem Assistenten, Herrn Dr. Bernh. Tollens, für die grofse Ausdauer zu danken, mit welcher er mich bei einem Theile dieser Arbeit, besonders bei der Untersuchung der Salze und Ester, unterstützt hat.

Ueber die relative Constitution der Zimmtsäure, Homotoluylsäure und der daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Wenn man die Constitution s. g. aromatischer Verbindungen zu besprechen hat, so muß man sich vor Allem darüber erklären, in was man den Unterschied derselben von den s. g. Fettkörpern findet.

Nach dem Kohlenstoffbindungsgesetz $C_n A_{2n-2m}$, welches ich früher in der Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1862, S. 27 und 1864, S. 29 Anm. 3 mitgetheilt habe, kann eine jede Anzahl von n Kohlenstoffatomen $n+1$ Verbindungsstufen mit anderen Elementen bilden. Ist $n = 1$ so sind zwei Stufen möglich, CA_1 und CA_2 , von denen die letztere da das Kohlenstoffatom IV-affin ist, II freie Affinitäten enthält.

Ist n größer als 1 so können verschiedene Fälle als möglich angenommen werden. Entweder sind alle Kohlenstoffaffinitäten gegenseitig und durch andere Elemente gesättigt, oder ein Theil derselben ist ungesättigt. (Die Zahl der gebundenen Affinitäten ist ebensowohl durch 2 theilbar, wie die Zahl der freien.)

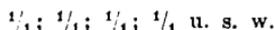
Berücksichtigen wir für jetzt nur den ersten Fall, so können wir folgende Verhältnisse der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffaffinitäten als möglich voraussetzen :

	2 At. C	3 At. C	4 At. C	5 At. C	6 At. C
$C_n A_{2n+2}$	$\frac{1}{1} \ 0 \ 0$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ 0 \ 0$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ 0 \ 0$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ 0 \ 0$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ 0 \ 0$
$C_n A_{2n}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1}$
$C_n A_{2n-2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2}$
$C_n A_{2n-4}$		$\frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$
$C_n A_{2n-6}$			$\frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$
$C_n A_{2n-8}$				$\frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$	$\frac{1}{1} \ \frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2}$
$C_n A_{2n-10}$					$\frac{1}{1} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} \ \frac{2}{2} *$

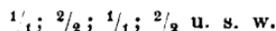
*) Es ist einleuchtend, daß in diesen Reihen ohne daß die vorge-setzte Formel geändert wird zweimal $\frac{2}{2}$ zu $\frac{3}{3}$ und $\frac{1}{1}$ werden

Welche von diesen Reihen repräsentieren nun die aromatischen und welche die Fettkörper? Kekulé hat zuerst in einem Aufsatz „über die Constitution der aromatischen Substanzen“ (Bullet. soc. chim., neue Folge III, 98) den Versuch gemacht, diese Frage zu beantworten. Er stellt die Ansicht auf :

1) dafs in den Fettkörpern die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome durch die Reihe :

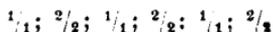


2) dafs in den aromatischen Substanzen oder wenigstens in ihren Kernen die Bindung des Kohlenstoffs durch folgende Reihe ausgedrückt werden könne :



3) dafs *allen aromatischen* Substanzen ein Kern C_6A_6 (worin $A = 1$ Affinität ist) (und in einigen wenigen Fällen C_6A_8) als Grundlage diene.

Man sieht leicht, dafs die der Grundlage C_6A_6 entsprechende Bindungsreihe :



mit der fünften oben für 6 Atome Kohlenstoff angegebenen Reihe insofern übereinstimmt, als hier wie dort dreimal Bindung $2/2$ und dreimal $1/1$ vorkommt.

Ob nun in der von Kekulé vorausgesetzten Grundlage C_6A_6 die Bindung $2/2$ nur mit $1/1$ abwechselt, oder ob irgend eine andere mögliche Reihenfolge darin enthalten ist, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen, aber die Gründe, welche

kann, ebenso zweimal $1/1$ zu $2/2$ und $0/0$, so zwar, dafs begrifflicherweise $0/0$ nie mehr als einmal in einer Verbindung vorkommen kann.

Z. B. die vierte Reihe von 6 Atomen Kohlenstoff kann statt $1/1 1/1 1/1 1/1 2/2 2/2$ auch sein $1/1 1/1 2/2 2/2 2/2 0/0$ oder

$$\begin{array}{l} \overbrace{1111001111} \overbrace{02201} \\ 100111100112211 \end{array} \text{ kann werden } \begin{array}{l} \overbrace{11110011} \overbrace{22200} \\ 0001111022211 \end{array}$$

Kekulé zur *Annahme der Abwechslung* von $\frac{2}{2}$ mit $\frac{1}{1}$ bestimmt haben, sind so einleuchtend, daß man sie als die wahrscheinlichste anerkennen darf. Es lassen sich mit seiner Annahme die allermeisten bis jetzt erkannten aromatischen Verbindungen auseinandersetzen, und ich werde sie auch bei meinen unten folgenden Betrachtungen über die Constitution der in der Ueberschrift genannten Körper benutzen.

Die neuen Thatsachen, welche Carius auf der Naturforscherversammlung in Hannover *) mitgetheilt hat: die Existenz einer Säure $C_6H_4O_2$, welche schon verschiedene Chemiker **) vermuthet haben, und die Bildung eines Kohlenwasserstoffs daraus von der Zusammensetzung C_5H_4 , lassen sich aber nicht mit *der* Annahme von Kekulé in Einklang bringen, nach welcher die aus nicht weniger als 6 Atomen Kohlenstoff bestehende, nach obigem Symmetriegesetz zusammengefügte Gruppe, die Grundlage *aller aromatischen Substanzen* darstellen soll.

Entweder muß Kekulé die angeführten Körper trotz ihrer Aehnlichkeit mit den anerkannten aromatischen für *aufserhalb der Grenze* dieser letzteren liegende, d. h. für unaromatische erklären, oder er muß zugestehen, daß es für aromatische Substanzen auch noch andere Grundlagen mit weniger Kohlenstoff geben kann, als die von ihm als einzig möglich betrachtete C_6A_6 .

Der ursprünglich nichts weniger als einen *wissenschaftlichen* Begriff einschließende Ausdruck *aromatisch* wurde zuerst für eine kleine Anzahl in der Natur vorkommender Substanzen gebraucht, welche aromatisch riechen und

*) Tagblatt S. 81.

**) Church, diese Annalen CXX, 336; Warren de la Rue und Müller daselbst CXX, 336; Fröhde, Journ. pract. Chem. LXXX, 344.

schmecken. Dafs bis heute hauptsächlich diese wenigen Substanzen selbst und mit ihnen in näherer Beziehung stehende Körper Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen sind, und dafs diese der gröfsten Mehrzahl nach solche Verbindungen darstellen, in welchen sich die Grundlage C_6A_6 annehmen läfst, scheint mir rein zufällig zu sein. Keinesfalls erblicke ich darin einen genügenden Grund, die aromatischen Körper in der Weise abzugrenzen, dafs man sagt: nur solche Substanzen können aromatische sein, welche mindestens 6 Atome Kohlenstoff enthalten und auf der Grundlage C_6A_6 aufgebaut sind. Man kann höchstens nur behaupten, die bis jetzt *genauer* untersuchten s. g. aromatischen Substanzen lassen sich auf die Grundlage C_6A_6 zurückführen oder auf derselben aufbauen.

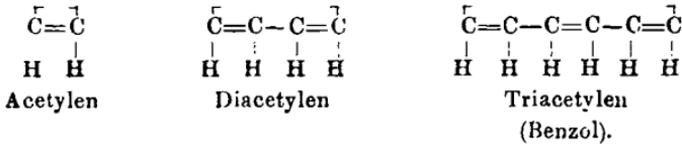
Wenn man dem Ausdruck „aromatisch“ eine wissenschaftliche Bedeutung geben will, so wird man alle die Körper darunter begreifen müssen, welche das in *chemischer* Beziehung Characteristische der, früher so genannten, aromatischen Verbindungen an sich tragen.

Fafst man Kekulé's Grundlage etwas näher ins Auge, so erkennt man bald, dafs das Characteristische derselben nicht sowohl in der *Anzahl von 6 Atomen* Kohlenstoff zu liegen scheint, sondern darin, dafs die vorhandenen Kohlenstoffatome eben so vielmal mit Bindung $\frac{2}{2}$ als mit Bindung $\frac{1}{1}$ vereinigt sind. Benutzen wir die Erfahrungen, welche wir bei der Grundlage C_6A_6 bis jetzt gemacht haben, richtig, so können wir dieselben unstreitig zunächst dahin verallgemeinern, dafs wir sagen, alle Kohlenstoffverbindungen von der Formel $C_{2n}A_{2n}$, in welchen gleich viel Bindung $\frac{2}{2}$ wie $\frac{1}{1}$ in der Reihenfolge $\frac{2}{2}$, $\frac{1}{1}$ vorkommt, können als Grundlagen aromatischer Verbindungen auftreten.

Es dünkt mir nach allen bis jetzt bekannt gewordenen Wahrnehmungen über sein Verhalten sehr wahrscheinlich,

1) dafs das Acetylen die erste*) oder niedrigste Verbindung der Art ist**),

2) dafs aus ihm durch sogenannte Polymerisirung C_4H_4 und C_6H_6 entstehen können.



Ich erinnere in letzterer Beziehung an die von Berthelot gemachte Beobachtung, dafs Weingeistdampf durch glühende Röhren geleitet Acetylen, Benzol und Naphtalin liefert. [C_4H_4 ***)] ist vielleicht noch nicht neben den beiden ersteren entdeckt worden, weil es durch Eintritt an die

*) Nicht allein die erste aromatische Grundlage, sondern überhaupt die erste Kohlenwasserstoffverbindung (ja man kann sagen die erste und die letzte) scheint das Acetylen zu sein. Es kann nach Berthelot durch Einwirkung von 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Kohlenstoff gebildet werden.

**) Es ist nicht unmöglich, dafs die Stearolsäure von Overbeck (Zeitschr. f. Chemie 1865, 510) Acetylen ist, in welchem 1 At. Wasserstoff durch COOH, das andere durch $C_{15}H_{31}$ substituirt ist.

***) Wenn auch der Kohlenwasserstoff C_4H_4 selbst bis jetzt nicht bekannt ist, so glaube ich doch, dafs wir Verbindungen besitzen, in welchen er als Grundlage angenommen werden kann. Fröhde hat vor einiger Zeit im Journ. f. pract. Chem. LXXX, 344 unter dem Namen *Collinsäure* eine neue, angeblich mit der Benzoësäure homologe Säure von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2$ beschrieben, von der ich glaube, dafs sie auf den Kohlenwasserstoff C_4H_4 zurückführbar ist und die Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ besitzt. Sie würde zu C_4H_4 in derselben Beziehung stehen, wie Toluylsäure oder Alphetoluylsäure zu Benzol. Fröhde hat nämlich bei den Analysen mehrerer Salze der Collinsäure für die Zusammensetzung $C_6H_4O_2$ den Kohlenstoff zu niedrig und den Wasserstoff zu hoch gefunden.

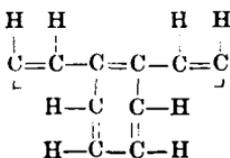
Stelle von 2 Wasserstoffatomen im Benzol Naphtalin*) bildet, oder weil man seine Existenz nicht vorausgesetzt hat.) Ich mache ferner darauf aufmerksam, daß Berthelot durch Einwirkung von Chlorzink auf Acetylen in höherer Temperatur eine Masse erhalten hat, die durch ihre Eigenschaften an Gastheer erinnerte.

Ich halte es auf der anderen Seite für eben so wahrscheinlich, daß Verbindungen von der Grundlage C_6A_6 in solche von der Grundlage C_4A_4 und solche von der Grundlage C_2A_2 zurückgeführt werden können.

Ich will zugeben, daß die von C_6H_6 ableitbaren Verbindungen „aromatischer“ sind, als die von C_4H_4 und diese wieder „aromatischer“ sein werden, als die von C_2H_2 abstammenden, das würde aber nicht hindern, die Bezeichnung aromatische Substanzen auf *alle* die oben characterisirten Verbindungen $C_{2n}A_{2n}$ und deren Derivate auszudehnen, *zumal da sie nicht in die Fettkörper eingereiht werden können*. Auf diese Art würden wir aromatische Grundlagen von der Formel C_nA_{2n-2} , C_nA_{2n-4} , C_nA_{2n-6} u. s. w. annehmen können.

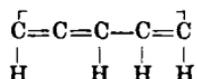
Wenn die Säure, welche Church, Warren de la Rue und Müller und Carius unter den Händen hatten, in der That $C_6H_4O_2$ zusammengesetzt ist, so ist sie zwar als eine aromatische Substanz anzusprechen, aber sie ist nicht,

*) Das Naphtalin kann man sich zusammengesetzt denken :

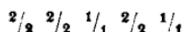


Es wäre freilich auch denkbar, daß in dem Kohlenwasserstoff C_6H_8 an die Stelle von 1 At. Wasserstoff eine Affinität Kohlenstoff getreten wäre, welche im Acetylen mit Wasserstoff verbunden ist.

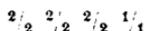
wie man annehmen zu müssen glaubte, homolog mit der Benzoësäure. Es müfste vielmehr entweder der Kohlenwasserstoff C_5H_4 , welchen Carius bereits dargestellt hat, als ihre Grundlage angesehen werden, und dieser wäre zusammengesetzt



Die Bindungsweise des Kohlenstoffs entspräche also folgender Reihe :



oder es müfste angenommen werden, dafs sowohl in der Säure, als in dem Kohlenwasserstoff *ein* Kohlenstoffatom zwei freie Affinitäten darbietet und der Kohlenwasserstoff C_4H_4 als Grundlage dient, oder man müfste es für möglich halten, dafs der Kohlenwasserstoff C_4H_2 nach der Bindungsreihe



die Grundlage bildete, indem darin 1 At. Wasserstoff durch CH_3 ersetzt wäre, um den Kohlenwasserstoff C_5H_4 , dafs auch der zweite Wasserstoff durch $COOH$ substituirt wäre, um die Säure $C_6H_4O_2$ zu bilden.

Wäre die erste, nach der Entstehungsweise der Säure aus Benzol *) jedenfalls wahrscheinlichste Annahme richtig,

*) Carius hat die Meinung geäußert, dafs die Bildung des Kohlenwasserstoffs C_5H_4 gegen Kekulé's Vorstellung über die Constitution des Benzols als einer geschlossenen Atomkette zu sprechen scheine. Das ist nicht der Fall, wohl aber spricht sie gegen die Annahme Kekulé's, dafs mindestens 6 Atome Kohlenstoff nothwendig seien, um einem Körper den Namen aromatische Substanz zu verdienen. Indem ich die Bildung der Säure $C_6H_4O_2$ aus dem Benzol *trotz* seiner *geschlossenen* Atomkette für möglich halte, gebe ich zugleich zu, dafs aus den Verbindungen, welche das Benzol als Grundlage enthalten, oder aus ihm selbst, nicht blofs, wie ich oben schon angenommen habe, Körper, welche C_4H_4 oder C_2H_2 als Grundlage besitzen, sondern auch solche erzeugt werden können, in welchen Kohlenwasserstoffe mit unpaarer Anzahl von Kohlestoffatomen anzunehmen sind.

so ginge daraus hervor, *dafs auch Kohlenwasserstoffe mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen als Grundlagen aromatischer Substanzen fungiren können, es folgte weiter daraus, dafs die abwechselnde Bindung $\frac{2}{2}$; $\frac{1}{1}$ nicht nothwendiges Erfordernifs für die aromatischen Grundlagen ist.*

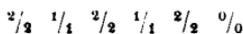
Man könnte hiernach vielleicht ganz allgemein sagen: Alle Kohlenwasserstoffe, in welchen mindestens eben so oft, oder öfter Bindung $\frac{2}{2}$ als $\frac{1}{1}$ vorkommt, können als aromatische Grundlagen fungiren.

Wir hätten dann nicht mehr blofs

C_2H_2 , C_4H_4 , C_6H_6 (C_8H_8) u. s. w. oder allgemein $C_{2n}H_{2n}$, sondern auch

C_3H_2 , C_4H_2 , C_5H_4 , C_5H_2 , C_6H_4 , C_6H_2 (C_7H_6 , C_7H_4 , C_7H_2 u. s. w.) als mögliche Grundlagen anzunehmen.

Wenn man nun auch noch

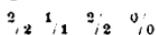


als einen Kohlenstoffkern gelten läfst, der als aromatische Grundlage auftreten kann, wie es Kekulé für Chinon, Chloranil u. s. w. zugiebt, so kommen wir schliesslich zu der äufsersten Consequenz, dafs alle diejenigen Körper zu den aromatischen zu rechnen sind, in welchen überhaupt ein einzigesmal Bindung $\frac{2}{2}$ vorkommt, dagegen alle die den Fettkörpern zuzuzählen sind, in welchen n mal Bindung $\frac{1}{1}$ oder $n - 1$ mal Bindung $\frac{1}{1}$ und einmal $\frac{0}{0}$ vorkommt.

Es ergibt sich daraus eigentlich, wie es mir scheint, dafs man mit der Unterscheidung der Kohlenstoffverbindungen in Fettkörper und aromatische Körper nicht ausreicht. Ich glaube, dafs man die rationellste Classification der Kohlenstoffverbindungen auf das Gesetz



gründet, indem man für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen n nach einander sein läßt $-1, 0, +1 \dots n-1$. Man hat dann für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen eine höchste und eine niedrigste Sättigungsreihe und zwischen diesen $n-1$ Stufenreihen *). Man kommt dann nicht mehr in Verlegenheit, ob man einen Körper in die Fettreihe oder die aromatische Reihe zu stellen hat, wie z. B. bei der Benzoleinsäure von M. Hermann (diese Annalen CXXXII, 75), die wahrscheinlich den Kohlenwasserstoff C_4H_6 zur Grundlage hat mit folgender Bindungsweise :



2 Wasserstoffatome sind durch 2 CH_3 und 1 At. Wasserstoff durch $COOH$ ersetzt = $C_7H_{10}O_2$.

Ich habe mit diesen Auseinandersetzungen zeigen wollen, daß man den aromatischen Substanzen entweder ein größeres Feld anweisen muß wie Kekulé, oder daß man noch besser, thut, wenn man den Namen aromatische Substanzen gar nicht mehr als *wissenschaftliche* Bezeichnung gelten läßt. Ferner habe ich aber auch zugestanden, daß ich die Vorstellung Kekulé's über die Constitution des Benzols und der von diesem Chemiker ausschließlicly aromatische Substanzen genannten Kohlenstoffverbindungen für die wahrscheinlichste halte (und ich werde dieselbe deshalb auch ohne Bedenken bei meinen nun folgenden Betrachtungen über die Constitution der in der Ueberschrift genannten Körper benutzen). Letzteren habe ich damit zeigen wollen, daß die Bildung der Säure $C_6H_4O_2$ und des Kohlenwasserstoffs C_5H_4 eben so wenig wie die

*) Es ist klar, daß die Formel C_nA_{2n-2m} bei einem bestimmten Werth für n und einem bestimmten Werth für m doch verschiedene unter einander metamere Kohlenwasserstoffe u. s. w. ausdrücken kann. Die mögliche Zahl von Metameren wird um so größer werden, je mehr der Werth von n steigt.

Bildung der Benzoleinsäure der Annahme einer geschlossenen Atomkette in dem Benzol im Wege steht. Im ersten Falle öffnet sich die Atomkette und schließt sich wieder an einem anderen Punkte, im zweiten Falle bleibt sie geöffnet, indem sich die beiden an einer Seite auseinandergerissenen Kohlenstoffatome je mit 2 Wasserstoffatomen sättigen, oder mit anderen Worten ausgedrückt, indem zweimal an die Stelle von II Affinitäten Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff eintreten.

Constitution der Zimmtsäure. — Die einzigen Anhaltspunkte, welche uns für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Zimmtsäure zu Gebote stehen, sind ihre Bildungsweisen und Zersetzungsweisen; denn die Zimmtsäure ist bis jetzt das einzige Glied der Reihe $C_nH_{2n-11}O, OH$.

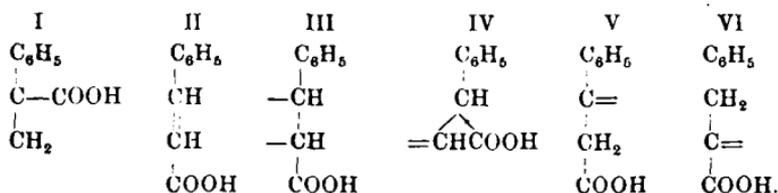
Die Bildungsweise der Zimmtsäure nach Harnitz-Harnitzky *) könnte es als möglich erscheinen lassen, daß dieselbe Benzoësäure wäre, in welcher 1 Atom Wasserstoff in C_6H_5 ersetzt ist durch C_2H_3 ; in ganz gleicher Weise liefse sich die Bildungsweise desselben nach Bertagnini **) auffassen.

Einer solchen Annahme widerspricht aber von vornherein die Erfahrung, daß die Zimmtsäure bei der Oxydation zuerst Bittermandelöl und dann Benzoësäure, aber *keine* Terephthalsäure liefert. Gerade aus diesem Umstand ergibt sich, daß die Zimmtsäure ein Benzol ist, in welchem nur 1 Wasserstoffatom durch eine Kohlenstoffaffinität substituiert ist.

Es ist demnach nur noch zu entscheiden zwischen folgenden Gruppierungen :

*) Diese Annalen CXI, 194.

**) Daselbst C, 125.

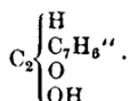


In allen diesen Gruppierungen haben wir den Kohlenstoffkern C_7 der Benzoësäure. Nun belehrt uns aber eine Beobachtung von Chiozza*), dafs sich bei der Behandlung der Zimmtsäure mit schmelzendem Kalihydrat nicht Benzoësäure und Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff, sondern Benzoësäure und Essigsäure bilden. Es mufs also jedenfalls neben dem Kohlenstoffkern der Benzoësäure auch noch der der Essigsäure C_2 angenommen werden. Man sieht leicht, dafs der letztere in der Gruppierung I und IV nicht neben dem ersteren vorhanden ist. Diese werden also auszuschliessen sein.

Bedenkt man nun ferner, dafs bei der Oxydation der Zimmtsäure immer zuerst Bittermandelöl auftritt, so ist auch die Gruppierung V nicht mehr sehr wahrscheinlich, wenn man nicht annehmen will, dafs bei der Wirkung der Oxydationsmittel zunächst Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird, was immerhin nicht unmöglich ist. In diesem Falle könnte den beiden freien Kohlenstoffaffinitäten Sauerstoff und der einen mit CH_2COOH verbundenen 1 At. Wasserstoff zugeführt werden. Für den Augenblick wollen wir aber diese Möglichkeit aufser Acht lassen. Es blieben dann noch drei Gruppierungen II, III und VI übrig, zwischen denen zu wählen ist. II setzt keine freien Affinitäten voraus. III enthält zwei Kohlenstoffatome mit je einer freien Affinität, VI nimmt in 1 Kohlenstoffatom 2 freie Affinitäten an.

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIX, 439.

III ist ziemlich unwahrscheinlich, weil wir bis jetzt keine Verbindung kennen, in welcher 1 At. Kohlenstoff eine einzelne freie Affinität darbietet. Mit der Gruppierung II läßt sich am Einfachsten die Bildung von Bittermandelöl erklären: Die zwei Affinitäten Kohlenstoff werden geradezu durch zwei Affinitäten Sauerstoff substituirt. Ich halte II für den wahrscheinlichsten Ausdruck der relativen Constitution der Zimmtsäure. Man könnte sie als Essigsäure ansehen, in welcher 2 At. Wasserstoff durch Benzylen C_7H_6 vertreten sind, und sie wird sich voraussichtlich auch durch Einwirkung von Chlorobenzol ($C_7H_6Cl_2$) auf Dinatriumessigäther erzeugen lassen. Frankland und Duppa haben (diese Annalen CXXXVI, 28) neben einer anderen Formel die folgende aufgestellt, welche mit meiner Annahme zusammenfällt:

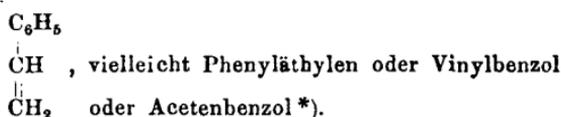


Immerhin ist aber die Gruppierung VI noch nicht unbedingt ausgeschlossen, obwohl weit weniger wahrscheinlich, als II, weil die Möglichkeit der Existenz von zwei freien Affinitäten in 1 Atom Kohlenstoff nicht weggeleugnet werden kann *).

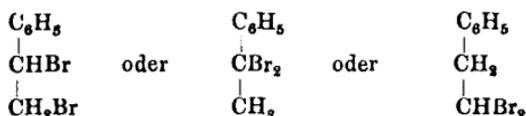
Kohlenwasserstoff der Zimmtsäure. — Unter gewissen Bedingungen liefert bekanntlich die Zimmtsäure einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_8H_8 . Ob derselbe chemisch-identisch ist mit dem, welcher als Styrol in dem flüssigen Styrax vorkommt, ist noch eine offene Frage. Man

*) Jedenfalls besteht die Bildung der Zimmtsäure nach Harnitzky und nach Bertagnini nicht in einer einfachen Auswechselung von Bestandtheilen der aufeinander reagirenden Substanzen, sondern es müssen noch weitere Umsetzungen erfolgen, um die Zimmtsäure zu construiren.

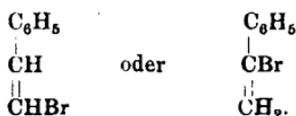
mufs annehmen, dafs der als Cinnamen bezeichnete Kohlenwasserstoff C_8H_8 aus der Zimmtsäure in der Weise entsteht, dafs 1 Atom Wasserstoff an die Stelle der 1 Affinität Kohlenstoff von $COOH$ eintritt; denn es bildet sich aufser Cinnamen CO_2 . (Ich sehe für den Augenblick ab von dem gleichzeitig beobachteten Benzol, das unstreitig von Benzoëssäure herrührt, die durch Einwirkung des Alkalihydrats auf Zimmtsäure gebildet wurde.) Ist die Zimmtsäure nun nach der Gruppierung II construirt, dann ist die einfachste Gruppierung der Cinnamenbestandtheile :



Die Bildung des Bittermandelöls bei der Oxydation ist dann eben so leicht erklärlich, wie bei der Zimmtsäure selbst. Cinnamenbromür $C_8H_8Br_2$ könnte dann sein :

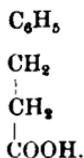


und Monobromcinnamen :



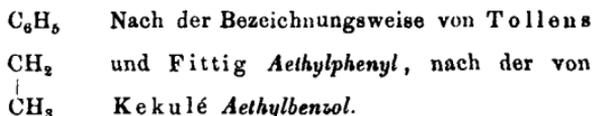
Homotoluylsäure. — Da diese Säure mit so grosser Leichtigkeit durch Zutritt von 2 Wasserstoffatomen zur Zimmtsäure gebildet wird, so ist wohl anzunehmen, dafs sie auch auf sehr einfache Weise aus dieser entsteht. Die folgende Gruppierung entspricht unstreitig der einfachsten Bildungsweise :

*) Das Cinnamen resp. Styrol ist hiernach nicht Tetraacetylen.



Dieselbe ist congruent mit der, welche man annehmen könnte, wenn die Zimmtsäure nach der oben aufgestellten Gruppierung VI aufgebaut wäre.

Kohlenwasserstoff der Homotoluylsäure. — Durch Austritt von CO_2 aus der Homotoluylsäure kann sich, wenn die Zersetzung der Regel nach verläuft, der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} bilden. Die entsprechende Gruppierung seiner Bestandtheile wäre die folgende :



Nomenclatur. — Ich habe der Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ aus der Zimmtsäure früher vorläufig den Namen Homotoluylsäure gegeben. Ich liefs es zweifelhaft, ob sie der Toluylsäure oder Alphatoluylsäure homolog sei, hielt es aber für am Wahrscheinlichsten, dafs sie in die Reihe der Homologen der letzteren gehöre. Heute kann man mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten, dafs die Homotoluylsäure nicht mit der gewöhnlichen Toluylsäure, sondern mit der Alphatoluylsäure homolog ist, dafs man sie also am Richtigsten Homoalphatoluylsäure nannte, sofern man die Homologie im gewöhnlichen Sinne auffafst.

Wenn man die der Benzoësäure empirisch homolog zusammengesetzten Säuren etwas genauer betrachtet, so findet man, dafs sie in verschiedener Weise mit ihr homolog sein können. Die Ansichten darüber, ob die Toluylsäure oder die Alphatoluylsäure der Benzoësäure homolog sei, sind zur Zeit noch getheilt. In der That ist aber jede in einer bestimmten Weise homolog mit ihr, und man könnte sie dem-

gemäß beide als Homobenzoësäure bezeichnen. Wollte man nun eine derartige Nomenclatur consequent durchführen, so würde man in eine maßlose Verwirrung gerathen. Es ist deshalb jedenfalls rathsam, nach anderen Principien zu bezeichnen. Man könnte wie in der Fettsäurereihe den Namen Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Ameisensäure entsprechende einführen und dann die Homotoluylsäure als Alphatolylameisensäure bezeichnen. Aber auch mit einer solchen Benennungsweise würde man am Ende um griechische Buchstaben in Verlegenheit kommen; entschieden spricht aber das dagegen, daß man nicht im Gedächtniß zu behalten im Stande ist, was für eine Zusammensetzungsweise dem vorgesetzten Buchstaben entspricht. Eine ähnliche, wenn auch nicht so bedeutende Schwierigkeit würde noch vorhanden sein, wenn man die Homotoluylsäure Benzylessigsäure benennen wollte. Am Leichtesten durchführbar scheint mir die Bezeichnungsweise zu sein, bei welcher die Säuren zunächst als Phenylfettsäuren erscheinen, bei welcher dann ferner noch angegeben ist, ob eins oder mehrere, und welche Alkoholradicale der Fettreihe in das Phenyl eingetreten sind. Hiernach müßte die Homotoluylsäure Phenylpropionsäure genannt werden. Die den Säuren entsprechenden Kohlenwasserstoffe würden dann am Einfachsten als Benzol bezeichnet, in welchem eins oder mehrere Alkoholradicale eine entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen substituirt haben *). Der Kohlenwasserstoff der Homotoluylsäure wäre hiernach Aethylbenzol. Kekulé scheint auch einer solchen Nomenclatur der Säuren und Kohlenwasserstoffe den

*) Wenn wir einfache Namen für die Säureradiale $C_nH_{2n}O_2 - H$ besäßen, so würde es natürlich consequenter sein, auch die Säuren als Benzol zu bezeichnen, in welches diese Säureradiale und entsprechenden Falls noch Alkoholradicale eingetreten wären.

Vorzug zu geben; denn er sagt a. a. O. S. 106: „Man könnte sagen, die Toluylsäure ist Methylphenylameisensäure, die Alphetoluylsäure im Gegentheil Phenyllessigsäure.“ Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe bezeichnet er als alkyl-substituirte Benzine.

Wollte man die Kohlenwasserstoffe ganz consequent nach dem Princip der Benennung der Säuren bezeichnen und außerdem daran zweifeln, dafs z. B. das Aethyl-Benzol aus Aethyljodür und Phenylbromür mit Natrium identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff aus der Homotoluylsäure, so müfste man den letzteren Phenyläthylhydrür und den ersteren Aethylphenyl nennen. Der Kohlenwasserstoff aus der Toluylsäure würde dann heifsen müssen Methylphenylhydrür, der aus Alphetoluylsäure Phenylmethylhydrür und der aus Phenylbromür und Methyljodür mit Natrium Methylphenyl.

Vor der Hand sind aber die Thatsachen nicht dazu angethan, eine solche Unterscheidung als nothwendig erscheinen zu lassen.

Um die Vortheile einer Nomenclatur, bei welcher die verschiedenen Arten der Homologie deutlich hervortreten, anschaulich zu machen, will ich hier eine Zusammenstellung der theoretisch möglichen Säuren von dem Kohlenstoffgehalt C_7 bis inclusive C_{11} nebst den daraus abstammenden Kohlenwasserstoffen nach der in Rede stehenden Benennungsweise folgen lassen.

<p>Säuren :</p> <p>Phenylameisensäure Phenyllessigsäure Methylphenylameisensäure Phenylpropionsäure Methylphenyllessigsäure Äthylphenylameisensäure Dimethylphenylameisensäure Phenylbuttersäure Methylphenylpropionsäure Äthylphenyllessigsäure Propylphenylameisensäure Dimethylphenyllessigsäure Äthylmethylphenylameisensäure Trimethylphenylameisensäure Phenylvaleriansäure Methylphenylbuttersäure Äthylphenylpropionsäure Propylphenyllessigsäure Butylphenylameisensäure Dimethylphenylpropionsäure Trimethylphenyllessigsäure Tetramethylphenylameisensäure Methyläthylphenyllessigsäure Diäthylphenylameisensäure Methylpropylphenylameisensäure *)</p>	<p>Kohlenwasserstoffe :</p> <p>Benzol (Phenylhydrür) Methylbenzol (Phenylmethylhydrür) Methylbenzol (Methylphenylhydrür) Äthylbenzol (Phenyläthylhydrür) Dimethylbenzol (Methylphenylmethylhydrür) Äthylbenzol (Äthylphenylhydrür) Dimethylbenzol (Dimethylphenylhydrür) Propylbenzol (Phenylpropylhydrür) Methyläthylbenzol (Methylphenyläthylhydrür) Methyläthylbenzol (Äthylphenylmethylhydrür) Propylbenzol (Propylphenylhydrür) Trimethylbenzol (Dimethylphenylmethylhydrür) Methyläthylbenzol (Äthylmethylphenylhydrür) Trimethylbenzol (Trimethylphenylhydrür) Butylbenzol (Phenylbutylhydrür) Methylpropylbenzol (Methylphenylpropylhydrür) Diäthylbenzol (Äthylphenyläthylhydrür) Methylpropylbenzol (Propylphenylmethylhydrür) Butylbenzol (Butylphenylhydrür) Dimethyläthylbenzol (Dimethylphenyläthylhydrür) Tetramethylbenzol (Trimethylphenylmethylhydrür) Dimethyläthylbenzol (Methyläthylphenylmethylhydrür) Diäthylbenzol (Diäthylphenylhydrür) Methylpropylbenzol (Methylpropylphenylhydrür).</p>	<p>C_6H_6 C_7H_8 C_8H_{10} C_9H_{12} $C_{10}H_{14}$</p>
---	---	--

*) Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Zahlen, welche die Anzahl möglicher Säuren der 5 verschiedenen empirischen Formeln ausdrücken, eine arithmetische Reihe zweiten Grades bilden; denn man hat:

	1	2	4	7	11
Erste Differenz	1	1	2	3	4
Zweite Differenz			1	1	1

Man sieht in diesen beiden Reihen verschiedene Arten von Homologie zu Tag treten :

A. Bei den Säuren : 1) Homologie durch Zunahme von CH_2 in der sauren Seitenkette, z. B. Phenyl-Ameisensäure, -Essigsäure, -Propionsäure u. s. w.

2) Homologie in einer alkoholischen Seitenkette, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- u. s. w. Phenylameisensäure.

3) Homologie durch Eintritt von 1, 2, 3 u. s. w. Methyl, z. B. Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- u. s. w. Phenylameisensäure *).

Bei einem Unterschied von C_2H_4 können zwei von diesen, bei einem Unterschied von C_3H_6 alle drei Homologieen neben einander vorhanden sein.

B. Bei den Kohlenwasserstoffen können natürlich nur die beiden letzteren Arten von Homologie wie bei den Säuren vorkommen.

Es kann freilich auch sowohl bei den Säuren, wie bei den Kohlenwasserstoffen eine homologe Reihe gedacht werden, indem die alkoholischen Seitenketten nach einander um CH_2 zunehmen. Z. B. Trimethylbenzol kann Aethyldimethylbenzol, Diäthylmethylbenzol Triäthylbenzol werden.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs man viele von den Säuren wird künstlich darstellen können, wenn man von den Aethern der Halogensubstitutionsproducte der betreffenden einfacheren aromatischen oder der resp. Fettsäuren ausgeht und die Jodüre der Alkoholradicale mit Natrium darauf ein-

*) Man könnte demnach die Benzoësäure als erstes Glied von drei verschiedenen homologen Reihen betrachten. Wenn man will kann man sagen, alle Säuren von empirisch homologer Zusammensetzung mit der Benzoësäure sind in der That homolog mit ihr, nur in verschiedener Weise.

wirken läßt. Es ist sogar denkbar, daß die Pseudoalkoholradicale eintreten könnten, die ich bei der obigen Zusammenstellung nicht berücksichtigt habe. In diesem Falle würde sich natürlich die Anzahl der Säuren und Kohlenwasserstoffe erheblich vermehren. Es wird von höchstem Interesse sein zu ermitteln, welche Regelmäßigkeiten sich in der Veränderung physikalischer Eigenschaften bei den verschiedenen Arten von Homologie ausbilden.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Azodinaphtyldiamin; von *W. H. Perkin* *).

Daß das Azodinaphtyldiamin bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand entfärbt wird, wurde vor einiger Zeit in einem Aufsatz von Prof. Church und mir **) erwähnt. Ich habe seitdem die Producte dieser Einwirkung vollständig untersucht und theile im Folgenden die von mir erhaltenen Resultate mit.

Wird eine gesättigte alkoholische Lösung von Azodinaphtyldiamin mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemischt, so nimmt sie (in Folge der Bildung des Salzes $C_{20}H_{15}N_3, 2HCl$) eine schöne violette Farbe an. Wird diese Lösung mit gekörntem Zinn digerirt, so geht die Farbe in ein blasses Röthlichgelb über. Die Lösung wird dann von

*) Journ. of the Chem. Soc. [2] III, 173.

**) Diese Annalen CXXIX, 114