

bedeutend geringere Löslichkeit in Weingeist. Schmelzpunkt : 177°. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entstehen daraus *Dinitroxytolidin* ($C_8H_7(NO_2)_2(NH_2)$) und *Nitroxytolendiamin* $C_8H_7(NO_2)(NH_2)_2$ *). Das Gemenge von Zinn und Salzsäure führt es in *Triamidoxytol* $C_8H_7(NH_2)_3$ über. Die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten Krystalle, deren Zusammensetzung auffallenderweise der Formel $C_8H_7(NH_2)_3 \cdot 2 HCl$ zu entsprechen schien. Die freie Base wurde daraus noch nicht in reinem Zustande erhalten.

Ueber das Aethyl- und Diäthylbenzol;

von *Rudolph Fittig* und *Joseph König*.

I. Aethylbenzol.

I. *Darstellung*. — Im Laufe unserer Untersuchungen über die synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe haben wir einige Erfahrungen gesammelt, wodurch die früher von Tollens und dem Einen von uns beschriebene Methode sehr erleichtert und vervollkommnet und die Ausbeute wesentlich erhöht wird. Wir glauben um so mehr diese hier mittheilen zu müssen, da dem Einen von uns wiederholt und selbst von sehr ausgezeichneten Chemikern die Bemerkung gemacht worden ist, dafs die Ausbeute an den neuen Kohlenwasserstoffen nur eine verhältnifsmäfsig geringe sei. Bei richtigem und genauem Arbeiten ist dieses indess nicht der Fall; wir haben wenn auch nicht die theoretische, so doch

*) Vergl. Bussenius und Eisenstuck, diese Annalen CXIII, 165.

immer eine sehr gute Ausbeute erzielt, und wenn man das Gegentheil davon beobachtet hat, so liegt die Ursache unzweifelhaft darin, daß die angewandten Materialien nicht absolut wasserfrei waren. Die Verdünnung mit Aether ist unbedingt nothwendig, aber Jedermann weiß, daß die Darstellung von ganz wasser- und alkoholfreiem Aether ziemlich schwierig ist. Bei unseren früheren Versuchen haben wir hierauf sehr große Sorgfalt verwandt, jetzt aber haben wir die Erfahrung gemacht, daß man sich diese Mühe ganz sparen kann, wenn man auf die folgende Weise verfährt.

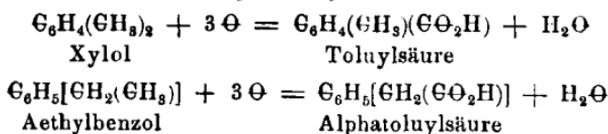
Gewöhnlicher käuflicher Aether wird etwa 24 Stunden mit viel Chlorcalcium in Berührung gelassen, dann aus dem Wasserbade abdestillirt und eine gewisse Quantität davon (etwa das Doppelte von dem Volumen der gemischten Bromüre) in eine gewöhnliche Kochflasche gebracht. Man zerschneidet dann das von Steinöl und der oxydirten Oberfläche sorgfältig befreite Natrium in beliebig große, aber sehr dünne Scheiben und läßt diese sofort in den Aether fallen. Es ist gut, wenigstens das $1\frac{1}{2}$ fache der theoretischen Menge Natrium anzuwenden. Die Kochflasche wird darauf in ein großes Gefäß mit kaltem Wasser gesetzt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Beim Eintragen des Natriums findet anfänglich sehr lebhafte Wasserstoffentwicklung statt, aber diese wird sehr rasch schwächer, und nach einigen Stunden bemerkt man selbst beim Umschütteln keine Spur von Gasentwicklung mehr. Das Natrium behält vollständig seine glänzende metallische Oberfläche. Jetzt erniedrigt man die Temperatur des Wasserbades durch Eintragen von Eis auf 0° , gießt das vorher bereitete Gemisch von Brombenzol und Bromäthyl, die natürlich sorgfältig entwässert sein müssen, in die Flasche und läßt ruhig stehen. Es hat sich als sehr vortheilhaft herausgestellt, anstatt, wie früher angegeben, gleiche Moleculc, einen Ueberschufs, etwa ein

Viertel mehr als die theoretische Menge, des Alkoholbromürs anzuwenden. Die Ausbeute wird dadurch sehr vergrößert und die Bildung von Diphenyl ganz vermieden. In den meisten Fällen beginnt die Einwirkung schon kurze Zeit nach dem Eintragen der Bromüre. Man erkennt das leicht daran, daß die Natriumscheiben sich dunkel färben und zu Boden sinken; zuweilen aber kommt es vor, daß der Beginn der Einwirkung sehr lange auf sich warten läßt und das Metall einen ganzen Tag oder noch länger glänzend bleibt. Es ist sehr zu empfehlen, auch in diesem letzteren, sehr seltenen Fall ruhig abzuwarten, bis die Reaction von selbst eintritt, und dieselbe nicht durch Herausnehmen des Gefäßes aus dem kalten Wasser oder gar durch gelindes Erwärmen zu beschleunigen, weil sie dann fast immer so plötzlich und so heftig eintritt, daß man sie nicht wieder in seine Gewalt bekommt und meistens das ganze Product verloren geht. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so verläuft sie sehr rasch und ist in ein bis zwei Stunden beendigt. Während dieser Zeit muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Temperatur des Wassers nicht steigt, denn bei der Reaction wird so viele Wärme frei, daß die Flüssigkeit trotz aller Abkühlung doch in's Sieden geräth und ein Theil des Aethers abdestillirt. Je ruhiger und langsamer aber die Reaction verläuft, um so größer ist die Ausbeute. Deswegen ist es auch nicht vortheilhaft, mehr als 100 Grm. Brombenzol auf einmal anzuwenden. Nach Beendigung der Reaction wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, dann der Kolben frei schwebend aufgehängt und das Product über der directen Gasflamme rasch abdestillirt. Man hat hierbei sehr darauf zu achten, daß man anfänglich den Boden des Gefäßes nicht zu stark erhitzt. Die Operation gelingt am Besten, wenn man eine große Flamme beständig im Kreise um den Kolben herumbewegt, so daß nur die Seitenwände

von der Flamme umspült werden. Bei diesem Verfahren ist uns niemals ein Kolben gesprungen, während dieses fast regelmäfsig eintritt, wenn man denselben in einem Sandbade oder auf dem Drahtnetz erhitzt. Das Destillat enthält, wenn man genau nach der obigen Vorschrift verfährt, fast nur Aethylbenzol, verunreinigt mit einer kleinen Menge Aether und einer Spur Benzol, wovon es durch ein- bis zweimalige Destillation leicht getrennt werden kann. — Aus 100 Grm. Brombenzol erhielten wir regelmäfsig zwischen 40 und 50 Grm. chemisch reines Aethylbenzol, während die theoretische Menge 66 Grm. beträgt*).

Das Aethylbenzol siedet constant bei 134° und hat bei $22^{\circ},5$ das spec. Gewicht 0,8664. Die übrigen Eigenschaften sind schon früher beschrieben worden.

2. *Verhalten des Aethylbenzols gegen verdünnte Salpetersäure.* — Der wesentlichste Unterschied des Aethylbenzols von dem gleich zusammengesetzten Xylol besteht darin, dafs es beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure zu Benzoësäure oxydirt wird. Der Eine von uns sprach früher (diese Ann. CXXXIII, 222) die Vermuthung aus, dafs die dabei stattfindende Reaction anfänglich in derselben Weise wie beim Xylol verlaufe, dafs aus beiden Kohlenwasserstoffen zuerst Säuren von der Formel $C_8H_8O_2$, aus dem Xylol wirkliche Toluylsäure, aus dem Aethylbenzol die damit isomerische Alphetoluylsäure entstanden :



*) Wir wollen noch erwähnen, dafs wir, um Zeit zu sparen, einen Theil des zu den folgenden Versuchen benutzten Aethylbenzols aus der bekannten Fabrik von Dr. Marquardt in Bonn bezogen haben. Dieselbe stellt den Kohlenwasserstoff nach der obigen Methode dar und liefert ihn in fast absolut reinem Zustande zu einem mäßigen Preise.

und dafs die Verschiedenheit des Endproductes nur durch das verschiedene Verhalten dieser beiden Säuren bei weiterer Oxydation bedingt sei; denn während die Toluylsäure zu Terephtalsäure oxydirt wird, verwandelt sich die Alphetoluylsäure nach den Versuchen von Möller und Strecker*) unter Abspaltung von Kohlenstoff in Benzoësäure.

Da nun die verdünnte Salpetersäure im Allgemeinen weniger energisch auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe einwirkt und auch die Toluylsäure aus dem Xylol nur mit Salpetersäure, aber nicht mit Chromsäure erhalten werden kann: so war es möglich, dafs bei Anwendung von Salpetersäure auch beim Aethylbenzol die Reaction bei der Alphetoluylsäure inne halten würde. Freilich machte das Verhalten des Cumols aus der Cuminsäure und des Cymols dieses nicht gerade wahrscheinlich, aber trotzdem schien uns der Versuch von Wichtigkeit, da die niederen Glieder einer Reihe sich bei der Oxydation oft anders als die höheren, verhalten. — Das Aethylbenzol wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) sehr leicht zu einer weifsen krystallinischen Säure oxydirt. Diese wurde abfiltrirt, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von etwas gleichzeitig gebildeter Nitrosäure befreit, dann in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser vollständig gereinigt. Sie war ganz verschieden von der Alphetoluylsäure, besafs aber alle Eigenschaften der *Benzoësäure*. Aus Wasser krystallisirte sie in den für die Benzoësäure charakteristischen Formen und schmolz bei 119 bis 120°. Um jeden

*) Diese Annalen CXIII, 68.

Zweifel an der Identität dieser Säure mit der Benzoësäure zu beseitigen, haben wir sie durch Kochen mit Wasser und Kalkspathpulver in das Calciumsalz übergeführt. Dieses krystallisirte, genau so wie das benzoësaure Calcium, in langen, concentrisch vereinigten farblosen Prismen.

0,1563 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0251 Wasser und gaben 0,0635 $\text{CaSO}_4 = 0,01867 \text{ Ca}$.

	Berechnet		Gefunden
2 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$	242	72,03	—
Ca	40	11,90	11,94
3 H_2O	54	16,07	16,05
	336	100,00.	

Das Aethylbenzol verhält sich demnach gegen verdünnte Salpetersäure genau so, wie gegen Chromsäure. Die Bildung von Alphatoluylsäure findet entweder gar nicht statt, oder es wird diese sofort unter Abspaltung von Kohlenstoff zu Benzoësäure weiter oxydirt.

3. *Bromäthylbenzol*. Fügt man zu gut abgekühltem Aethylbenzol nach und nach in kleinen Portionen 1 Mol. Brom und läßt das Gemisch 1 bis 2 Tage stehen, so wird fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in die Monobromverbindung übergeführt, die sich durch Waschen mit Natronlauge und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation sehr leicht rein erhalten läßt. Sie bildet eine völlig farblose, wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 199° liegt und deren spec. Gewicht bei 13°,5 = 1,34 gefunden wurde. Die Analyse dieser Verbindung ist schon früher *) mitgetheilt worden.

Das Bromäthylbenzol löst sich leicht in rauchender Salpetersäure, wird dadurch aber selbst beim Kochen nur in dickflüssige, nicht krystallisirbare Nitroverbindungen verwandelt.

*) Diese Annalen CXXXIII, 226.

Durch ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (2 Th. Bichromat, 3 Th. Schwefelsäure mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt) wird das Bromäthylbenzol ziemlich leicht oxydirt. Nach zweitägigem Sieden am aufwärts gerichteten Kühler wurde die gebildete Säure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in kohlen-saurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. — Sie besafs alle Eigenschaften der von Hübner, Ohly und Philipp*) aus Bromtoluol erhaltenen *Parabrombenzoësäure* (Bromdracyl-säure). Aus Aether krystallisirte sie in kleinen Nadeln, aus siedendem Wasser in Blättchen. In kaltem Wasser war sie fast unlöslich, in heifsem etwas löslich. Sie schmolz bei 250 bis 251° und sublimirte in Blättchen. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_5BrO_2$.

I. 0,1321 Grm. gaben 0,2013 $CO_2 = 0,0549 C$ und 0,0280 $H_2O = 0,00311 H$.

II. 0,2010 Grm. gaben 0,1860 $AgBr = 0,07915 Br$.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	41,79	41,56
H_5	5	2,48	2,35
Br	80	39,81	39,37
O_2	32	15,92	—
	201	100,00.	

Parabrombenzoësäures Baryum $Ba\ 2(C_7H_4BrO_2)$ wurde aus der Säure durch Kochen mit Wasser und kohlen-saurem Baryum erhalten. Es krystallisirte in kleinen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Blättchen. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

*) Diese Annalen CXLIII, 247.

0,4489 Grm. gaben 0,1962 $\text{BaSO}_4 = 0,11536 \text{ Ba}$.

	Berechnet		Gefunden
$2(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2)$	400	74,50	—
Ba	137	25,50	25,64
	537	100,00.	

Es zeigt dieses Salz keine Verschiedenheit von dem Baryumsalze der Säure aus Bromtoluol.

Parabrombenzoesäures Calcium $\text{Ca } 2(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2) + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln und ist in Wasser noch leichter löslich, als das Baryumsalz.

0,1839 Grm. verloren bei 150° 0,0101 H_2O und gaben 0,0215 $\text{CaO} = 0,01535 \text{ Ca}$.

	Berechnet		Gefunden
$2(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2)$	400	85,66	—
Ca	40	8,56	8,34
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	27	5,78	5,49
	467	100,00.	

Das zur Analyse benutzte Salz war neben Schwefelsäure getrocknet und hatte ein etwas verwittertes Aussehen angenommen. Es ist daher möglich, das lufttrockene Salz mehr Wasser enthält.

Um die Identität unserer Säure mit der aus dem Bromtoluol entstehenden noch sicherer nachzuweisen, haben wir sie mit rauchender Salpetersäure behandelt. Sie wurde dadurch leicht in eine Säure verwandelt, welche alle Eigenschaften der von Hübner, Ohly und Philipp dargestellten *Nitroparabrombenzoesäure* (Nitrobromdracylsäure) $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2)\text{O}_2$ besaß. Sie krystallisirte aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen, schmolz bei 198 bis 199° und sublimirte in feinen Nadeln.

0,1417 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 6,7 CC. Stickgas bei $9^\circ,5$ und 740,5 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_4$	232	94,31	—
N	14	5,69	5,52
	246	100,00.	

Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, daß die aus dem Bromäthylbenzol entstehende Säure vollständig identisch mit der aus Bromtoluol erhaltenen ist. Es folgt hieraus aber, daß das Aethyl im Aethylbenzol dem substituierend eintretenden Bromatom dieselbe Stelle anweist, wie das Methyl im Toluol. d. h. daß im Bromäthylbenzol dasselbe Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Brom ersetzt ist, wie im Toluol.

II. Diäthylbenzol, $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$.

1. *Darstellung und Eigenschaften.* — Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs aus einem Gemisch von Bromäthylbenzol und Bromäthyl geschah genau in derselben Weise, wie die des Aethylbenzols. Die Einwirkung des Natriums begann meistens erst nach mehreren Stunden, dann aber wurde die Reaction sehr rasch so heftig, daß trotz sehr guter Abkühlung von außen der größte Theil des Aethers abdestillirte. Die Zersetzung ist bei Weitem nicht so glatt, wie bei der Darstellung des Aethylbenzols. Es wird eine nicht unbeträchtliche Menge Aethylbenzol regenerirt, von dem sich das Diäthylbenzol aber leicht durch fractionirte Destillation trennen läßt.

Der gereinigte Kohlenwasserstoff ist eine wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch. Er siedet constant bei 178 bis 179° und sein spec. Gewicht wurde bei 15°.5 = 0,8707 gefunden.

0,1671 Grm. gaben 0,5418 CO_2 = 0,1478 G und 0,1591 H_2O = 0,0768 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	89,55	88,45
H_{14}	14	10,45	10,58
	<hr/>	<hr/>	
	134	100,00.	

Von rauchender Salpetersäure wird das Diäthylbenzol in eine flüssige Nitroverbindung verwandelt; auch beim Behandeln mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bilden sich selbst in der Wärme Anfangs nur dickflüssige Nitroverbindungen; hält man die Flüssigkeit aber längere Zeit in gelindem Sieden, so scheiden sich beim Erkalten grofse Krystalle ab, welche jedoch keine Nitroverbindung des Diäthylbenzols, sondern eine durch Oxydation gebildete Säure sind, die unter siedendem Wasser sich löst und daraus in fächerartig vereinigten Blättchen krystallisirt. Wir hatten bis jetzt nicht Material genug, um diese Säure genauer zu studiren. Terephtalsäure bildet sich bei dieser Behandlung jedenfalls nicht.

2. *Diäthylbenzolschwefelsäure*, $C_{10}H_{14}SO_3$. — Das Diäthylbenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure sehr leicht unter Bildung dieser Säure. Die freie Säure, aus dem Baryumsalze dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen, an der Luft zerfliefslichen Blättchen.

Diäthylbenzolschwefelsaures Baryum, $Ba\ 2(C_{10}H_{13}SO_3)$, ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung als eine weifse, kaum krystallinische Masse zurück. In Alkohol ist es schwerer löslich und krystallisirt daraus in Warzen oder kleinen Blättchen.

0,5499 Grm. gaben 0,2204 $BaSO_4 = 0,12959\ Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_{10}H_{13}SO_3)$	426	75,77	—
Ba	137	24,33	23,57
	<hr/>		
	563	100,00.	

Diäthylbenzolschwefelsaures Kalium, $K, C_{10}H_{13}SO_3$, wurde aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

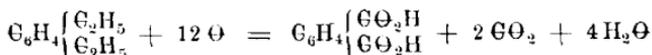
3. *Verhalten des Diäthylbenzols gegen Chromsäure.* — Beim Erhitzen mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in dem oben (S. 283) beim Bromäthylbenzol angegebenen Verhältnifs wird das Diäthylbenzol leicht oxydirt, und nach kurzer Zeit schon beginnt die Abscheidung einer weifsen, nicht krystallinischen Säure, deren Menge rasch zunimmt. Nach Beendigung der Oxydation, als der Kohlenwasserstoff ganz verschwunden war, wurde die Masse mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging eine deutlich sauer reagirende Flüssigkeit über. Die Destillation wurde, unter Ersetzung des übergegangenen Wassers, so lange fortgesetzt, bis das Destillat aufhörte saure Reaction zu zeigen, und darauf das ganze Destillat mit kohlen-saurem Baryum neutralisirt. Es enthielt nur äußerst wenig Säure, denn beim Verdunsten hinterblieb nur eine Spur eines leicht löslichen Baryumsalzes, welches keine schwerlösliche aromatische Säure enthielt und sehr wahrscheinlich essigsäures Baryum war. Mit absoluter Gewifsheit konnte die Essigsäure jedoch nicht nachgewiesen werden; nur der Geruch beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure deutete auf die Gegenwart derselben hin.

Die im Destillationsrückstand befindliche organische Säure wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, durch Auflösen in kohlen-saurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit heifsem Wasser gereinigt. Sie besafs die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der *Terephtalsäure*.

0,2788 Grm. gaben 0,5875 $\text{CO}_2 = 0,16023 \text{ C}$ und $0,0944 \text{ H}_2\text{O} = 0,01049 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C_3	96	57,83	57,47
H_6	6	3,61	3,76
O_4	64	38,56	—
	166	100,00.	

Die Oxydation des Diäthylbenzols erfolgt demnach, wenn man von der geringen Spur der flüchtigen Fettsäure abstrahirt, nach der Gleichung :



und es steht dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs in völligem Einklang mit der Gesetzmäßigkeit, auf welche der Eine von uns früher *) hingewiesen hat. Da im Diäthylbenzol zwei Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradicale ersetzt sind, muß es als Endproduct der Oxydation Terephtalsäure geben.

4. *Verhalten des Diäthylbenzols gegen verdünnte Salpetersäure.* — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wird bei allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, in welchen zwei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind, nur das eine derselben in CO_2H verwandelt und zwar, wenn die beiden Alkoholradicale verschieden sind, dasjenige von ihnen, welches den höchsten Kohlenstoffgehalt hat. Die Untersuchung des Diäthylbenzols nach dieser Richtung schien uns von erhöhtem Interesse zu sein, theils weil bei allen früher bekannten Benzolkohlenwasserstoffen mit zwei Alkoholradicalen das eine derselben ein Methylatom ist und dieses bei unvollständiger Oxydation unangegriffen bleibt, so daß alle Toluylsäure liefern, theils weil durch das Verhalten des Diäthylbenzols die wichtige Frage sicher entschieden wird, ob man aus den Oxydationsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe einen untrüglichen Schluss auf ihre Constitution ziehen kann. Der Eine von uns hat bekanntlich schon früher **) aus dem Verhalten des Cymols und des Cumols (aus der Cuminsäure) geschlossen, daß ersteres Propyltoluol (Propylmethylbenzol) und

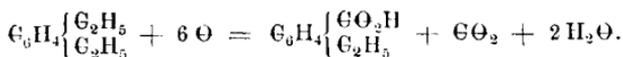
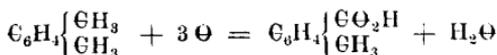
*) Diese Annalen CXXXVI, 318.

**) Zeitschr. f. Chem., n. F., I, 180 Anm.; diese Ann. CXXXVI, 318.

letzteres Propylbenzol sei. Dieser Ansicht ist später auch Kekulé beigetreten *), aber Kekulé hielt es für nöthig, noch speciell die Gründe mitzuthemen, welche ihn dazu veranlafsten. Diese sind beim Cumol genau dieselben, welche ich ausgesprochen hatte, beim Cymol dagegen genügt ihm die Entstehung von Toluylsäure und Terephtalsäure nicht, sondern er hält die Bildung von Cumol aus der Cuminsäure noch für wesentlich, um die Gegenwart von Propyl in diesem Kohlenwasserstoff anzunehmen. Deutlicher noch spricht Kekulé sich in seinem Lehrbuche hierüber aus. Er sagt Bd. II, S. 523 : „Das Cymol des Römisch-Kümmelöls giebt bei Oxydation entweder Toluylsäure oder Terephtalsäure und könnte demnach als *Diäthylbenzol* oder als Methylpropylbenzol angesehen werden. Berücksichtigt man dann weiter u. s. w.“ Nach der Ansicht von Kekulé ist demnach ein Schlufs auf die Constitution eines Kohlenwasserstoffes der Benzolreihe aus den Oxydationsproducten allein nicht in allen Fällen möglich, da zwei gleich zusammengesetzte aber ganz verschieden constituirte Kohlenwasserstoffe sich bei der Oxydation gleich verhalten. Nach unserer Meinung dagegen konnte das Diäthylbenzol nicht dieselben Producte wie das Propylmethylbenzol liefern, es konnte keine Toluylsäure daraus entstehen, wenigstens war es uns unverständlich, wie das mit dem ersten Kohlenstoffatom in das Benzol fest eingetretene eine Aethylatom $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ bei der Oxydation in CH_3 übergehen sollte. Man müfste dann annehmen, dafs ein mit dem zweiten Kohlenstoffatom verbundenes Wasserstoffatom während der Oxydation eine Wanderung nach dem ersten Kohlenstoffatom hin ausführte. Das schien uns aber sehr unwahrscheinlich zu sein; nach unserer Ansicht müfste viel-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, I, 278; diese Annalen CXXXVII, 141 und 153.

mehr das Diäthylbenzol bei unvollständiger Oxydation sich genau so, wie das Dimethylbenzol verhalten, d. h. es mußte das eine Aethylatom ganz unangegriffen bleiben und das andere zu CO_2H oxydirt werden :



Die Entscheidung dieser Frage, welche uns von großer theoretischer Bedeutung zu sein schien, war es hauptsächlich, welche uns zu der Darstellung und Untersuchung des Diäthylbenzols veranlafte. Unsere Versuche haben die Richtigkeit unserer Voraussetzung ergeben; sie lassen, wie wir glauben, keinen Zweifel daran, daß das Diäthylbenzol eine mit der Xylylsäure isomerische Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ und nicht, wie Kekulé annimmt. Toluylsäure liefert.

Zur Darstellung dieser Säure, welche wir *Aethylbenzoesäure* nennen, wurde das reine Diäthylbenzol am aufwärts gerichteten Kühler mehrere Tage mit verdünnter Salpetersäure in gelindem Sieden gehalten. Die angewandte Salpetersäure wurde, um die Bildung von Nitrosäuren möglichst zu verhindern, etwas stärker verdünnt, als bei unseren früheren Versuchen. Am Geeignetsten zeigte sich ein Gemisch von 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gewicht mit $2\frac{1}{2}$ Vol. Wasser. Nach zwei bis drei Tagen war die Oxydation in der Regel beendet. Die Masse wurde dann mit Wasser stark verdünnt, auf das ursprüngliche Volumen abdestillirt, und diese Operation so lange wiederholt, bis sich im Kühlrohr keine Krystalle mehr absetzten. Aus dem Destillate kann man die größte Menge der Säure durch Abfiltriren erhalten; den gelöst bleibenden Rest gewinnt man durch Verdunsten des mit kohlensaurem Natron neutralisirten Destillates und Ausfällen mit Salzsäure. Um jede Spur von Nitrosäure zu entfernen wurde die so erhaltene Säure darauf noch einige Zeit mit etwas

Zinn und concentrirter Salzsäure erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und die Säure durch Auflösen in kohlen-saurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt.

0,1860 Grm. der über Schwefelsäure und bei 90° getrockneten Säure gaben 0,4903 $\text{CO}_2 = 0,13372 \text{ G}$ und 0,1125 $\text{H}_2\text{O} = 0,0125 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	72,00	71,90
H_{10}	10	6,67	6,72
O_2	32	21,33	—
	150	100,00.	

Die reine Aethylbenzoësäure zeigt im Aeußeren sehr viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure; sie krystallisirt aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung, die sich beim Erkalten zuerst milchig trübt, in farblosen glänzenden Blättchen. Wird sie mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser gekocht, so schmilzt sie zu einem klaren, farblosen Oele. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem leichter, aber bei Weitem nicht so leicht löslich wie die Benzoësäure. Aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in kleinen Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei der nur aus Alkohol krystallisirten Säure sowohl, wie auch bei der aus dem krystallisirten Baryum- und Calciumsalz gefällten constant bei 110 bis 111° beobachtet. Sie sublimirt vollständig unzersetzt schon bei niedriger Temperatur.

Aethylbenzoësaures Baryum, $\text{Ba } 2(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2) + 2 \text{H}_2\text{O}$, wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlen-saurem Baryum erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen concentrisch vereinigten Blättchen, die neben Schwefelsäure verwittern.

0,2121 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0159 H_2O und gaben 0,1049 Grm $\text{BaSO}_4 = 0,06167 \text{ Ba}$.

	Berechnet		Gefunden
2(C ₉ H ₉ O ₂)	298	63,28	—
Ba	137	29,08	29,07
2H ₂ O	36	7,64	7,49
	<hr/>	<hr/>	
	471	100,00.	

Aethylbenzoësaures Calcium, Ca 2(C₉H₉O₂) + 4H₂O, wurde wie das Baryumsalz erhalten. Es krystallisirt in federförmigen, zu großen Büscheln vereinigten, farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem leicht löslich sind.

- I. 0,1227 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0208 H₂O und hinterließen beim Glühen im Gebläsefeuer 0,0167 CaO = 0,01193 Ca.

	Berechnet		Gefunden
2(C ₉ H ₉ O ₂)	298	72,69	—
Ca	40	9,75	9,72
4H ₂ O	72	17,56	16,95
	<hr/>	<hr/>	
	410	100,00.	

- II. 0,1532 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0250 CaO = 0,01785 Ca.

	Berechnet		Gefunden
2(C ₉ H ₉ O ₂)	298	88,17	—
Ca	40	11,83	11,65
	<hr/>	<hr/>	
	338	100,00.	

Aethylbenzoësaures Kupfer, Cu 2(C₉H₉O₂), ist ein hellblauer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, den Kupfervitriol in der verdünnten Lösung des äthylbenzoësauren Natrons erzeugt.

- 0,2175 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,0483 CuO = 0,0384 Cu.

	Berechnet		Gefunden
2(C ₉ H ₉ O ₂)	298	82,46	—
Cu	63,4	17,54	17,71
	<hr/>	<hr/>	
	361,4	100,00.	

Aethylbenzoësaures Silber, AgC₉H₉O₂. — Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des äthylbenzoësauren Calciums

einen weissen Niederschlag, der sich in sehr viel heissem Wasser löst und daraus in feinen glänzenden Nadeln krystallisirt.

I. 0,2336 Grm. gaben 0,3574 $\text{CO}_2 = 0,09747 \text{ C}$ und 0,0734 $\text{H}_2\text{O} = 0,00815 \text{ H}$.

II. 0,1493 Grm. hinterliessen 0,0596 Ag.

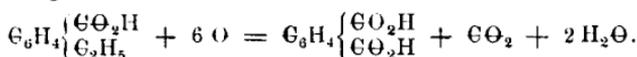
	Berechnet		Gefunden
C_9	108	42,02	41,72
H_9	9	3,50	3,48
Ag	108	42,02	41,88
O_2	32	12,46	—
	257	100,00.	

Die Aethylbenzoësäure ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Säuren von gleicher Zusammensetzung. Wahrscheinlich identisch mit ihr wird aber die Säure sein, welche Kekulé erhalten wird, wenn der von ihm angekündigte synthetische Versuch *), Behandlung des Bromäthylbenzols mit Natrium und Kohlensäure, gelingt. — Die Aethylbenzoësäure entspricht der Parabrombenzoësäure (Bromdracylsäure), sie ist Parabrombenzoësäure, in welcher das Brom durch Aethyl ersetzt ist. Vielleicht wäre deshalb der Name Paraäthylbenzoësäure oder Aethyldracylsäure passender; denn es ist möglich, dafs eine aus der Brombenzoësäure oder nach dem Verfahren von Frankland und Duppa aus dem Benzoësäure-Aether mit Natrium und Jodäthyl dargestellte Säure etwas verschieden von unserer Säure sein wird. Bis jetzt liegt indess kaum eine Thatsache vor, die uns zu der von Kekulé wiederholt betonten Annahme nöthigt, dafs die verschiedene Stellung des Alkoholradicals zu dem CO_2H einen Einfluss auf die Eigenschaften der Säure ausübt. Einige Versuche, welche ich nächstens mittheilen werde, scheinen sogar gegen diese Annahme zu sprechen, und die Verschie-

*) Diese Annalen CXXXVII, 187.

denheit der Mesitylensäure von der Xylylsäure, welche Kekulé auf diese Weise erklärt*), ist, so weit unsere Versuche bis jetzt reichen, noch keineswegs ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme.

Bei weiterer Oxydation geht die Aethylbenzoësäure unter Abspaltung von Kohlenstoff in Terephtalsäure über :



Dieses folgt schon aus dem vorhin besprochenen Verhalten des Diäthylbenzols beim Behandeln mit Chromsäure, aber auch Salpetersäure kann diese weitere Oxydation bewirken. Wendet man eine Säure von der oben angegebenen Verdünnung an, so bildet sich aufser einer kleinen Menge einer Nitrosäure nur Aethylbenzoësäure; ist die Salpetersäure aber nur wenig concentrirter, so entsteht gleichzeitig Terephtalsäure. Wir haben, um die auf diese Weise gebildete Säure rein zu erhalten, zunächst die Aethylbenzoësäure mit den Wasserdämpfen abdestillirt, dann das nach dem Erkalten des Destillationsrückstandes abgeschiedene Säuregemisch längere Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, um alle Nitrosäure zu entfernen, und die hierbei ungelöst gebliebene Säure nach dem Auflösen in kohlensaurem Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure schliesslich noch längere Zeit mit Alkohol ausgewaschen. Die so gereinigte Säure hatte die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Terephtalsäure.

0,1649 Grm. gaben 0,3518 $CO_2 = 0,09585 C$ und $0,0599 H_2O = 0,00667 H$.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	58,12
H_6	6	3,61	4,03
O_4	64	38,57	—
	166	100,00.	

Göttingen, den 1. August 1867.

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 214.