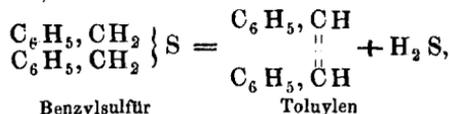


116. H. Limpricht: Ueber das Toluylenoxyd.

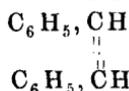
(Eingegangen am 19. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In Gemeinschaft mit Schwanert habe ich eine Untersuchung des Toluylenoxyds $C_{14}H_{12}O$ ausgeführt, desselben Körpers, welchen schon Zinin aus dem Benzoin oder Chlorobenzil mittelst Zink und Salzsäure darstellte und Desoxybenzoin nannte. Durch die nähere Bekanntschaft mit dieser, sowie mit mehreren andern Verbindungen der Toluylengruppe, sind wir genöthigt, unsre frühere Ansicht von der Constitution dieser Verbindungen zu modificiren und den von Städeler*) vorgeschlagenen Formeln den Vorzug zu geben.

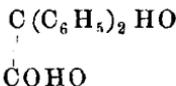
Geht man von der Entstehung des Toluylens, z. B. beim Erhitzen des Benzylsulfürs, aus:



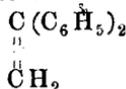
so ergibt sich als einfachste Formel des Toluylens



und alle Toluylenverbindungen, die wir bisher untersucht hatten, liessen sich ungezwungen auf diese Formel zurückführen. Dieses ist aber nicht mehr der Fall mit der Benzilsäure; man muss in ihr die beiden Atome Phenyl an ein und dasselbe Atom C angelagert annehmen:

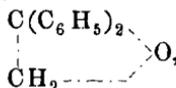


und consequenter Weise diese Umformung auf alle Glieder der Gruppe ausdehnen, dem Toluylen also die Formel



beilegen.

Das Toluylenoxyd,



kann aus dem Benzoin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten werden, wobei jedoch zugleich Toluylen auftritt. Allein zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich am besten das gebromte Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Toluylenoxyd und Bromwasserstoff liefert. Mit dem Toluylenoxyd isomere Verbindungen werden beim Kochen der beiden Modifikationen des

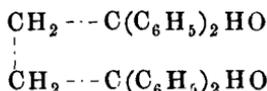
*) Annalen 151, 45.

Toluylenalkohols mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, von welchen die eine bei 132° schmelzende, glasglänzende Nadeln, die andere ein Oel bildet, während das Toluylenoxyd aus bei 54° schmelzenden Tafeln besteht.

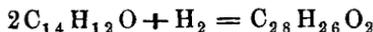
Wird dem Toluylenoxyd der Sauerstoff durch Erhitzen mit Zinkstaub entzogen, so entsteht Toluylen, $C_{14}H_{12}$. Auch Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 180° dieselbe Verbindung, verwandelt sie aber bei längerer Einwirkung in Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$.

Durch Aufnahme von Wasserstoff wird das Toluylenoxyd in eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$, darauf in $C_{14}H_{14}O$ übergeführt. Diese Reaction lässt sich mit Zink und Salzsäure, weit besser aber mit Natriumamalgam, bewerkstelligen.

Die Verbindung

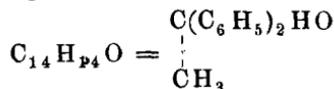


bildet bei 156° schmelzende, kleine, glasglänzende Nadeln, die nach der Gleichung



entstehen.

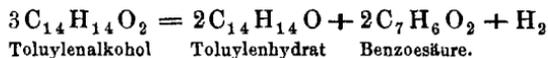
Die Verbindung



welche wir Toluylenhydrat nennen, entsteht aus dem Toluylenoxyd ausser auf die angegebene Weise auch beim Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali auf 150°, wobei eine Zersetzung, entsprechend der Gleichung

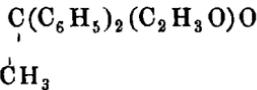


vor sich geht. — Ferner liefert der Toluylenalkohol diese Verbindung, wenn er mit weingeistigem Kali erhitzt wird:



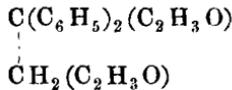
Das Toluylenhydrat bildet lange feine Nadeln, die sich sehr leicht in Weingeist und Aether lösen und bei 62° schmelzen. Bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure liefert es wieder Toluylenoxyd. Unter Einfluss verschiedener Reagentien geht es durch Abgabe von Wasser in Toluylen über. Wenn es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht oder mit weingeistigem Kali auf 170° oder mit überschüssigem Chlor-

acetyl auf 150° erhitzt wird. Mit Chloracetyl sehr gelinde erwärmt, entsteht eine Acetylverbindung,



die ein vollkommen farbloses, nicht krystallisirendes Oel ist.

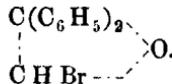
Die gleichzeitig mit dem Toluylenhydrat beim Erhitzen des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali entstehende Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ krystallisirt in feinen, bei 100° schmelzenden Nadeln, löst sich in weingeistigem Kali und wird daraus nicht durch Wasser, wohl aber durch Säuren gefällt, und verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen auf 180° mit concentrirter Salzsäure in bei 132° schmelzende Krystalle von gleicher Zusammensetzung. Die Constitution dieser Verbindung haben wir noch nicht feststellen können, halten indessen eine der Formel



entsprechende für möglich.

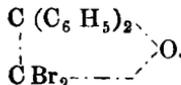
Brom bildet mit dem Toluylenoxyd zwei Verbindungen:

Gebromtes Toluylenoxyd



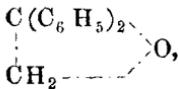
Bei 50° schmelzende, warzenförmige, weisse Krystalle, welche das Brom vollständig abgeben beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder mit weingeistigem Kali auf 150°, beim Digeriren der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam und beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Silberlösung.

Zweifach gebromtes Toluylenoxyd

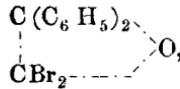


Bei 110 bis 112° schmelzende, solide, vollkommen weisse Prismen, die das Analogon des aus Benzil und Phosphorchlorid entstehenden Chlorobenzils sind. Wie dieses, giebt es Benzil, wenn die weingeistige Lösung mit Silberlösung zerfällt oder wenn es mit Wasser auf 160° erhitzt wird, und Toluylenoxyd, wenn die weingeistige Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wird. Die Beziehung zwischen Toluylenoxyd, zweifach gebromten Toluylenoxyd (oder Chlorobenzil)

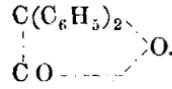
und Benzil ergibt sich leicht aus der Vergleichung ihrer rationellen Formeln:



Tolulylenoxyd

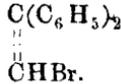


Zweifach gebromtes Tolulylenoxyd

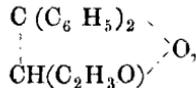


Benzil.

Der von Zinin aus dem Tolulylenoxyd mit Phosphorchlorid dargestellten Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$ entspricht das schon früher von uns beschriebene gebromte Tolulylen



Letzteres haben wir diesen Winter bei starker Kälte in bei 25° schmelzenden Krystallen gewonnen. Beim Erhitzen auf 140° mit essigsaurem Silber und Eisessig entsteht daraus eine ölförmige Acetylverbindung



die bei Destillation unter Luftdruck unter Bildung von Tolulylen, bei der Destillation im Vacuum unter Bildung von Tolulylenoxyd sich zersetzt, mit Wasser bei 200° Tolulylenoxyd und Essigsäure, und mit weingeistigem Kali gekocht Essigsäure, Tolan, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, in Wasser liefert. Greifswald, 18. April 1870.

117. H. Topsøe: Ueber die Darstellung der wässrigen Bromwasserstoffsäure.*)

(Eingegangen am 20. April. Verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wegen der grossen Heftigkeit, mit welcher Brom auf Phosphor einwirkt, hat man sich in den letzten Jahren bei der Darstellung der Bromwasserstoffsäure bemüht, die Anwendung des Phosphors ganz zu vermeiden — wie bei Mène's und Gladstone's Methoden — oder man hat wie Kekulé die Heftigkeit der Reaction durch Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff sehr vermindert.

Die ursprünglich zur Darstellung der gasförmigen Säure angewandte Methode lässt sich indessen vortheilhaft auch zur Darstellung ihrer wässrigen Lösung in beliebig grossen Quantitäten benutzen, wenn man nur statt des gemeinen Phosphors den amorphen anwendet und das Brom nach und nach in die Mischung von Phosphor und Wasser tröpfeln lässt. Zu diesem Zwecke wird der Phosphor in einem Kolben

*) Aus Tidsskrift for Physik og Chemie VIII. 65. 1869.