

ich schon früher nicht nur anerkannt, sondern auch am Benzol experimentell — bisher freilich vergebens — nachzuweisen getrachtet.

Pest, 21. März 1871.

94. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

I. Abhandlung.

(Eingegangen am 27. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Gelegentlich einer Mittheilung (d. Ber. II, 737) über Versuche zur Synthese aromatischer Säuren habe ich einige Beobachtungen über die Einwirkung von feinvertheiltem Kupfer auf Benzylchlorid mitgetheilt. Ich habe erwähnt, dass Kupfer beim Erwärmen unter Entwicklung von Salzsäure und Abscheidung von Kupferchlorür sehr heftig auf Benzylchlorid einwirkt, und dass bei dieser Reaction ein fester, harzartiger, zur Untersuchung wenig geeigneter Kohlenwasserstoff entsteht. Ich habe ferner der Beobachtung Erwähnung gethan, dass sich die Bildung dieses Harzes durch Verdünnen des Benzylchlorids ganz vermeiden lässt; bei Anwendung eines Benzinkohlenwasserstoffs vom Siedepunkt 130—140°, also eines Gemisches von Toluol und Xylol, erhielt ich ein angenehm aromatisch riechendes Oel, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen, einem sehr hoch siedenden und einem gegen 300° siedenden, herausstellte.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaction bin ich zu dem merkwürdigen Resultat gekommen, dass das angewandte Lösungsmittel nichts weniger wie indifferent ist, dass es vielmehr wesentlich an der Entstehung jener Kohlenwasserstoffe theilnimmt. Sorgfältige, quantitativ ausgeführte Untersuchungen haben mir hierüber nicht den geringsten Zweifel gelassen; immer erhielt ich mehr von jenen Kohlenwasserstoffen, als das in Arbeit genommene Benzylchlorid betrug.

Weitere Versuche lehrten dann, dass auch Toluol und selbst Benzol beim Erhitzen mit Benzylchlorid in geschlossenen Röhren auf 140—160° eine gleiche Wirkung äussern, dass bei Anwendung von Zinkstaub oder reducirtem Eisen an Stelle des Kupfers die Reaction aber schon unter 100° eintritt und sich bei gelindem Kochen vollendet; sie zeigten ferner, dass auch Aethylbenzol, Xylol und Cymol sich analog verhalten, dass Petroleumkohlenwasserstoffe dagegen ohne Wirkung sind.

Vorläufig will ich nur über die niedriger siedenden, mit Benzol und Toluol erhaltenen Kohlenwasserstoffe berichten; auf die hoch

siedenden, sowie auf die mit Xylol und Aethylbenzol dargestellten komme ich nächstens zurück.

Aus Benzylchlorid und Benzol erhält man durch Behandeln mit Zinkstaub und nachherigem Fractioniren einen bei 260—263° siedenden, angenehm nach Orangen riechenden Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_{12}$ entspricht, und der beim Stehen in der Kälte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die gut ausgepressten Krystalle schmelzen bei 24—25° zu einer farblosen Flüssigkeit, die constant bei 261—262° überdestillirt und in der Vorlage zu einer aus prismatischen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Beim langsamen Abkühlen bilden sich bisweilen grosse, wohl ausgebildete Tafeln, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. In Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt er als farbloses Oel zurück, welches allmählig erstarrt, durch Berühren mit einem Krystall aber sofort fest wird.

Brom wirkt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure substituierend ein; concentrirte Salpetersäure löst ihn leicht und erzeugt ein krystallisirendes, noch nicht näher untersuchtes Nitroprodukt; von einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird er nur schwierig angegriffen. Beim längeren Kochen mit einer solchen Mischung entsteht neben etwas Benzoësäure ein sauerstoffhaltiger Körper, welcher in schön ausgebildeten monoklinen Prismen erhalten werden kann, und welcher die Zusammensetzung des Benzophenons zeigt, sich aber durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (26—26,5°) von diesem unterscheidet.

Aus Toluol und Benzylchlorid wird in gleicher Weise ein bei 277° siedender Kohlenwasserstoff gewonnen. Derselbe gleicht in einigen Eigenschaften dem vorhergehenden; er riecht angenehm nach Früchten, löst sich leicht in Alkohol, Aether etc. Beim Stehen, selbst bei Temperaturen weit unter 0° (—17 bis —30°) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssiger. Das spezifische Gewicht ist 0,995 bei 17,5°. Brom wirkt substituierend ein: concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn in der Kälte in eine flüssige Nitroverbindung; durch ein Gemisch dieser Säure mit Schwefelsäure entstehen beim Kochen feste, aber schwierig krystallisirende Nitrokörper. Das oben erwähnte Oxydationsgemisch oxydirt ihn zu einer wohl charakterisirten Säure von der Formel: $C_{14}H_{10}O_3$, welche durch Wasserstoffaddition in eine Hydrosäure, in $C_{14}H_{12}O_3$ übergeht. Diese letztere Säure ist von der gleich zusammengesetzten Benzilsäure verschieden.

Was nun die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe anbelangt, so ist für den ersteren, aus Benzol und Benzylchlorid entstehenden, wohl kaum eine andere Formel zulässig, als folgende:

$C_6H_5---CH_2---C_6H_5$; die Bildung und auch das Verhalten bei der Oxydation sprechen für dieselbe und lassen die zweite noch mögliche Formel: $C_6H_5---C_6H_4---CH_3$ als unwahrscheinlich erscheinen.

Der Kohlenwasserstoff würde demnach als Diphenylmethan zu bezeichnen sein, er ist allem Anscheine nach identisch mit Jena's Diphenylsumpfgas (Ann. Chem. Pharm. 155, 86), welches durch trockne Destillation von diphenyleisigsurem Baryt mit Natronkalk erhalten wurde.

Der zweite aus Toluol und Benzylchlorid dargestellte Kohlenwasserstoff wird seiner analogen Bildung zufolge die Strukturformel: $C_6H_5---CH_2---C_6H_4---CH_3$ besitzen, welche auch durch die Oxydationsprodukte wahrscheinlich gemacht wird, doch liegt hier die Frage weniger einfach, denn eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ lässt zahlreiche Isomerien zu. Von dem isomeren Dibenzyl unterscheidet er sich scharf durch seine Eigenschaften, weniger bestimmt oder gar nicht von dem kaum bekannten Ditolyl, von dem überdies noch Isomeriefälle bis zu sechs denkbar sind. Ist nun auch die Bildung eines Ditolyls bei der erwähnten Darstellung nicht gerade wahrscheinlich, so lässt sich doch die Möglichkeit derselben bei einer so unverständlichen Reaktion nicht läugnen, und ich habe deshalb, um doch wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, mir ein Ditolyl aus festem Bromtoluol dargestellt. Leider erhält man dasselbe nur in geringer Menge, doch lassen die beobachteten Eigenschaften mir keinen Zweifel über die Verschiedenheit der Ditolye von dem fraglichen Kohlenwasserstoffe, und auch diese Verschiedenheit spricht für die oben angenommene Formel. Bei dieser Gruppierung bleibt es natürlich immer noch unentschieden, welche der drei möglichen Modifikationen die Verbindung vorstellt, und wird sich überhaupt über die relative Stellung der Gruppen CH_3 und $C_6H_5---CH_2$ im Benzol kaum etwas Bestimmtes feststellen lassen.

Sehr schwer aber ist es, sich von dem Mechanismus der stattfindenden Reaktion eine Vorstellung zu bilden. Nach meinen Beobachtungen findet die Einwirkung nicht zwischen gleichviel Molekülen Benzol oder Toluol und Benzylchlorid statt, sondern es tritt ein Ueberschuss des letzteren in Action, und die dabei erhaltenen Produkte sind: „Wenig Chlormetall, viel Salzsäure und jene Kohlenwasserstoffe;“ bei Anwendung von Zink wird ausserdem durch secundäre Wirkung noch etwas Wasserstoff gebildet. Lässt sich nun auch durch eine empirische Gleichung, z. B. durch: $C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_6 = C_{13}H_{12} + HCl$ die Bildung der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ausdrücken, so kann doch wohl von einer einfachen chemischen Reaktion nicht die Rede sein; eine solche würde aller Analogie nach sich auf eine Wegnahme von Chlor beschränken; es würde dadurch Dibenzyl entstehen, der zugesetzte Kohlenwasserstoff aber in keiner Weise afficirt werden.

Trotzdem glaube ich dass die Reaktion mit einer Chlorentziehung beginnt, dass aber der durch diese Wegnahme gestörte Gleichgewichtszustand einiger Moleküle sich den übrigen mittheilt und so eine Reaktion einleitet, bei der das zugesetzte Metall keine Rolle mehr spielt. Vielleicht gelingt es mir auch, durch das Studium der hoch siedenden Produkte genügende Anhaltspunkte für die Erklärung der hier stattfindenden Vorgänge zu finden.

95. Th. Petersen: Zur Constitution des Alizarins und Naphtazarins.

(Eingegangen am 27. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von Graebe und Liebermann für das Anthracen als am wahrscheinlichsten aufgestellte Structurformel entspricht so gut dem Verhalten der Anthracenderivate, namentlich auch der überaus grossen Stabilität des Antrachinons, dass sie, als die wahrscheinlichste, vorläufig mit Recht allgemeine Anerkennung gefunden hat. Die genannten beiden Forscher nehmen weiter aus guten Gründen die beiden Hydroxyle des Alizarins in einer Benzolgruppierung und nicht auf beide äussere vertheilt an.

Es bleibt nun aber zu untersuchen und zu bestimmen übrig, welche von den vier Wasserstoffplätzen der einen äusseren Benzolgruppierung des Anthrachinons im Alizarin hydroxylirt sind. Sechs Fälle sind der Theorie nach möglich: 1 2, 1 3, 1 4, 2 3, 2 4, 3 4 (zunächst der Chinongruppierung 9 10 mit 1 angefangen). Von diesen Stellungen verdienen die genäherten 1 2, 2 3, 3 4 zunächst deswegen vorgezogen zu werden, weil bei electronegativen Substituierenden sich solcher zwei und mehrere, wie häufig in ähnlichen Fällen beobachtet worden (von Barth, Körner, wie Wichelhaus für das Dinitro- α Naphtol zeigte, wie ich selbst kürzlich bei Besprechung der Nitrochlorphenole ausführte u. s. w.), anzuziehen pflegen, wenn sie in eine schon substituirte Verbindung (hier das Anthrachinon) eintreten und keine so symmetrischen Plätze, wie es beim einfachen Benzol in der Stellung 1 4 z. B. der Fall ist, zur Besetzung mehr vorfinden. Ich bin aber in der Lage, ein directes Beweismittel für die benachbarte Stellung der beiden Hydroxyle im Alizarin vorbringen zu können.

Das von Boettger und mir unlängst beschriebene Dinitroanthrachinon entsteht offenbar aus jener Anthrachinondisulfosäure, welche dem Alizarin entspricht, es findet hier also dasselbe statt, was neuerdings mehrfach beobachtet worden (Schmitt und Glutz, Darmstädter und Wichelhaus, Petersen und Baehr-Predari), dass nämlich die Schwefelsäuregruppe durch NHO_3 , Cl u. s. w. zum Austritt