

### 115. Limpricht und Schwanert: Ueber einige Tolanverbindungen.

(Eingegangen am 24. April.)

Eine Notiz, welche sich in den diesjährigen Berichten S. 289 findet, nöthigt uns, über das Tolan schon jetzt einige Mittheilungen zu machen, obgleich die Untersuchung dieses interessanten Körpers noch lange nicht beendigt ist. An erwähnter Stelle wird über einen Versuch Zinin's berichtet, der durch Einwirkung des Zinks auf Tolan-tetrachlorid (Tetrachlorbenzil)  $C_{14}H_{10}Cl_4$ , zwei isomerische Verbindungen  $C_{14}H_{10}Cl_2$  darstellte, die eine bei  $153^\circ$ , die andere bei  $63^\circ$  schmelzend. — Diese beiden Modificationen des Chlortolans haben wir schon lange, freilich auf ganz anderem Wege, gewonnen. Sie entstehen beide beim Erhitzen von 1 Molecül Tolaylen und 2 Molecülen Phosphorsuperchlorid (unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid auf  $170^\circ$  und die Angaben Zinin's in Betreff des Schmelzpunktes und der Löslichkeit, auch dass beide mit Natriumamalgam behandelt Tolan liefern, können wir bestätigen. Dann haben wir noch gefunden, dass beide beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf  $180^\circ$  Tolan neben Chlorkalium liefern; dass ihre ätherische Lösung mit Brom vermischt beim Verdunsten die unveränderte Verbindung  $C_{14}H_{10}Cl_2$  und nicht etwa  $C_{14}H_{10}Cl_2Br_2$  liefert; dass jede dieser beiden isomeren Verbindungen bei der Destillation zum Theil in die andre übergeführt wird; dass beim Erhitzen mit Eisessig und essigsaaurem Silber auf  $200^\circ$  Acetylverbindungen nicht entstehen, sondern der grösste Theil unverändert bleibt, nur ein Theil der bei  $63^\circ$  schmelzenden Modification in die mit dem Schmelzpunkt  $153^\circ$  und ebenso ein Theil von dieser in jene sich umsetzt.

Bei gleicher Behandlung des Tolans mit Phosphorchlorid entstehen auch zwei, wie es scheint isomerische, Verbindungen, gelbliche, bei  $137\text{--}145^\circ$  schmelzende Nadeln und weisse, glasglänzende, bei  $150^\circ$  schmelzende Prismen; züfolge der Chlorbestimmung scheint ihre Zusammensetzung  $C_{14}H_9Cl_3$  zu sein:

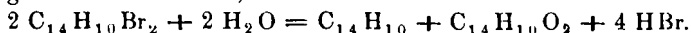
Mit Brom bildet das Tolan ebenfalls zwei isomere Verbindungen  $C_{14}H_{10}Br_2$ , von welchen die eine in Schüppechen krystallisirende mit dem Schmelzpunkt  $200\text{--}205^\circ$  schon früher von uns\*), die andere in langen, spröden Nadeln krystallisirende mit dem Schmelzpunkt  $64^\circ$  von Jena\*\*) beschrieben wurde. — Beide Modificationen entstehen zugleich, aber die mit dem Schmelzpunkt  $64^\circ$  immer in weit geringerer Menge, wenn die ätherische Lösung des Tolans mit Brom versetzt wird. Bei mehrstündigem Erhitzen einer Modification mit Wasser

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 348.

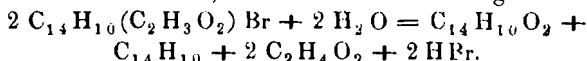
\*\*) Dessen Inaugural-Dissertation.

auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der andern gebildet. Bei trockener Destillation wird die mit niedrigerem Schmelzpunkt zum grössten Theil in die mit höherem Schmelzpunkt verwandelt, während diese bei gleicher Behandlung fast keine Veränderung erleidet. Gegen weingeistiges Kali und Natriumamalgam zeigen beide dasselbe Verhalten, sie liefern Tolan.

Mit Wasser anhaltend auf 200° und höher erhitzt, findet Zerlegung in Bromwasserstoff, Benzil und Tolan statt:



Die Versuche, den Tolanalkohol darzustellen, haben bis jetzt kein günstiges Resultat geliefert, selbst den Essigsäure-Tolanäther konnten wir nicht erhalten. Wird das Bromtolan mit Eisessig und essigsaurem Silber auf 120° erhitzt, so entsteht die Verbindung  $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$  — bei 107° schmelzende weisse Krystalle — daneben Benzil und Tolan; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur die beiden letzten, wohl nach der Gleichung



Auch beim Schmelzen der Sulfotolansäure mit Kalihydrat trat der Tolanalkohol nicht auf. Das Tolan löst sich in rauchender und beim Erwärmen auch in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe, das Barium- (oder Calcium-) salz ist ebenfalls braun gefärbt, äusserst leicht löslich in Wasser und nicht zur Krystallisation zu bringen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Vermischen der Schmelze mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure, und Aether entzieht der Masse jetzt ein, Benzoesäure und Phenol enthaltendes, braunes Oel.

Wir beabsichtigen die Untersuchung des Tolans so bald als möglich fortzusetzen, können aber nur wünschen, dass auch andere Chemiker mit dieser Verbindung sich beschäftigen.

Greifswald, 23. April 1871.

## 116. I. Kachler: Neue Verbindungen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 25. April.)

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Campher hat, so lehren die bisherigen Untersuchungen, vornemlich die Entstehung zweier Säuren zur Folge: der krystallisirbaren Camphersäure und der nicht krystallisirbaren Camphresinsäure\*). Die letztere, über welche wir eine nähere Untersuchung von Schwanert besitzen, ist nicht ein blosses Nebenprodukt; sie entsteht jedesmal, und ihre Menge ist so

\*) Kürzlich hat W. Schlebusch (Diese Berichte, 1870, S. 591) beobachtet, dass in den Mutterlaugen von der Bereitung der Camphersäure, auch kleine Mengen eines Tetranitrocamphers, kleine mattweisse Krystallkörnchen, sich finden.