

		Siedepunkte		Differenz
		gefunden im Mittel	berechnet	
C	H ₄			
C ₂	H ₆			
C ₃	H ₈			
C ₄	H ₁₀	1 ^o	1 ^o	
C ₅	H ₁₂	38 ^o	38 ^o	37 ^o
C ₆	H ₁₄	70 ^o	71 ^o	33 ^o = 37 ^o - 4
C ₇	H ₁₆	99 ^o	100 ^o	29 ^o = 33 ^o - 4
C ₈	H ₁₈	124 ^o	125 ^o	25 ^o = 29 ^o - 4
C ₁₂	H ₂₆	202 ^o	201 ^o	4 × 19 ^o
C ₁₆	H ₃₄	278 ^o	278 ^o	4 × 19 ^o

Bei der Berechnung der Siedepunkte wurde angenommen, dass, wie es wahrscheinlich scheint, die Siedepunktdifferenz bei den Anfangsgliedern stetig um 4^o kleiner wird, bis sie in die wohlbekanntere Differenz 19^o übergeht.

119. Th. Zincke: Zur Kenntniss der Ditolyle.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn;
eingegangen am 1. Mai.)

Gelegentlich der Untersuchung des Benzyltoluols, mit welchem Namen ich den S. 298 dieser Berichte (IV) beschriebenen Kohlenwasserstoff bezeichnen will, hielt ich es für geeignet, die vor längerer Zeit von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 139, 178) über eins der isomeren Ditolyle angestellten Versuche zu wiederholen. Es schien mir dieses um so nöthiger zu sein, als die von Fittig für sein Ditolyl angegebenen Eigenschaften sehr nahe mit denen meines Benzyltoluols übereinstimmten, so dass eine Identität beider nicht unmöglich schien. Auch war es ja denkbar, dass hier zwei isomere Ditolyle, deren die Theorie bis zu sechs voraussehen lässt, vorlagen, und ein vergleichendes Studium beider würde dann diese Isomerie festgestellt haben. Es lag ferner die Vermuthung nahe, dass Fittig, da er zur Verdünnung Benzolkohlenwasserstoffe anwandte, durch eine ähnliche Reaction wie die kürzlich von mir beobachtete, eine zweite Modification des Benzyltoluols erhalten haben konnte. Ich habe schon in der Abhandlung über diesen Kohlenwasserstoff bemerkt, dass derselbe kein Ditolyl sei und will heute nur die bei der Untersuchung des letztern gewonnenen Resultate zusammenstellen.

Zur Darstellung von Ditolyl bin ich zuerst von festem Bromtoluol ausgegangen. Dasselbe wurde in wasserfreiem Aether gelöst und mit der nöthigen Menge Natrium behandelt. Hierbei ist für gute Abkühlung Sorge zu tragen, denn die Reaction wird leicht heftig; es entwickelt sich dann Wasserstoff, und eine sehr beträchtliche Menge

Toluol wird regenerirt. Aber auch bei Anwendung von Kältemischungen und starker Verdünnung mit Aether habe ich nicht unbedeutende Mengen von Toluol erhalten (aus 40 Grm. Bromtoluol über 8 Grm.), ohne hierbei jedoch das Auftreten von Wasserstoff beobachten zu können.

In allen Fällen wurde die erhaltene Masse mit Aether erschöpft, der Aether und das entstandene Toluol abdestillirt, der zyrupdicke zähe Rückstand in wenig Aether gelöst, mit viel Alkohol versetzt, und die Mischung bis zum Verdunsten des Aethers hingestellt. Es scheidet sich hierdurch eine grosse Menge eines festen, gelben, in Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslichen, in Alkohol schwer löslichen Körpers ab, über dessen Natur ich mir vorläufig kein Urtheil erlauben kann. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit und der ölige, eine Menge Krystalle enthaltende Rückstand der Destillation unterworfen; es ging ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage grösstentheils zu wohl ausgebildeten Krystallen erstarrte. Durch Abgiessen und Abtropfenlassen wurden dieselben vom Oel befreit und wiederholt aus Alkohol und aus Aether umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält man prachtvolle, glasglänzende Prismen; beim Erkalten einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung weisse aneinander gereihete Blättchen. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 121° , und hielt ich dieselben aus diesem Grunde anfangs für Stilben, dessen Bildung bei der Darstellung von Ditolyl auch Fittig anführt (Zeitschr. f. Chem 1867, 118). Die Analyse, das Verhalten gegen Brom und die Form der Krystalle lassen jedoch diese Vermuthung als unrichtig erscheinen.

Die Analyse ergab 92,15 C und 7,71 H, während sich für die Formel $C_{14}H_{14}$ 92,31 pCt. und 7,69 pCt., für die Formel $C_{14}H_{12}$ (Stilben) 93,33 pCt. und 6,66 pCt. berechnen. Mit Brom in ätherischer Lösung versetzt, entstand keine Ausscheidung von schwerlöslichem Stilbenbromid, sondern nur eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit. Die Messung der Krystalle verdanke ich der Güte des Hrn. Professor vom Rath, welcher mir darüber das Folgende mitgetheilt hat:

„Krystallsystem monoklin.

Verhältniss der Axen a (Klinoaxe), b (Orthoaxe), c (Verticalaxe)
= 1,1671 : 1 : 0,71417.

Axenschiefe (Winkel der Axen a und c, vorne oben) = $93^{\circ} 36\frac{2}{3}$.

Beobachtete Formen:

Verticale Prismen	$m = (a : b : \infty c), \infty P$
„ „	$n = (\frac{1}{2}a : b : \infty c), \infty P2$
„ „	$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c), (\infty P2)$
Klinodoma . . .	$q = (\infty a : b : c), (P\infty)$

Hemidoma . . . $p = (a : \infty b : c)$, $-P \infty$

„ . . . $x = (a' : \infty b : c)$, $P \infty$

Hemipyramide . . . $o = (a : b : c)$, $-P \infty$

Die Axenelemente wurden hergeleitet aus folgenden drei Fundamentalmessungen:

$$m : m' \text{ (seitlich)} = 98^\circ 42' \quad q : m = 118^\circ 18' \quad q : m' = 114^\circ.$$

Berechnete Winkel:

$m : m' \text{ (vorn)} = 81^\circ 18'$	$q : q' = 109^\circ 2'$
$m : a . . . = 130^\circ 39'$	$b : q = 125^\circ 29'$
$a : n . . . = 149^\circ 47'$	$a : q = 92^\circ 56\frac{1}{2}'$
$b : l . . . = 156^\circ 46'$	$a : p = 124^\circ 5\frac{3}{4}'$
$a' : x . . . = 118^\circ 49'$	$o : o' = 118^\circ 48'$
$a : o . . . = 118^\circ 51'$	$o : q = 154^\circ 5\frac{1}{2}'$
$b : o . . . = 120^\circ 36'$	$o : m = 134^\circ 28'$
$p : o . . . = 149^\circ 24'$	(gemessen = $134^\circ 31'$)
$p : q . . . = 134^\circ 34'$	

Die Krystalle sind in der Richtung der verticalen Axe ausgehnt; die gewöhnliche Flächenausbildung zeigen die Figur 1 (eine gerade Projection auf die Horizontalebene) und 2 (eine ebensolche auf die Fläche b).

Fig. 1.

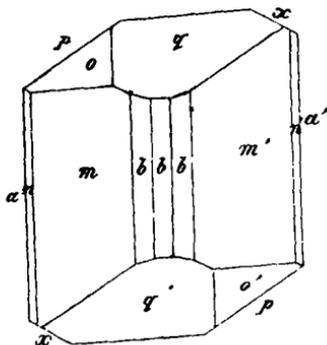
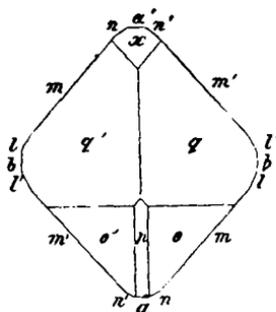
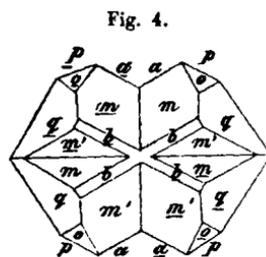
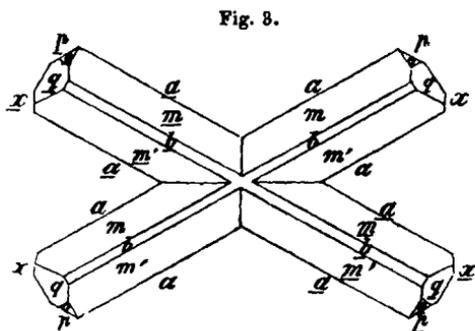


Fig. 2.



Neben den einfachen Krystallen wurden auch Zwillinge beobachtet — nach dem Gesetze: Zwillingsene die Fläche x , $P \infty$. Die Verwachsung erfolgte stets mittelst Durchkreuzung, wobei die Arme des schiefen Kreuzes entweder verlängert (Figur 3) oder verkürzt (Figur 4) sich darstellen. Die Bestimmung des Zwillingsgesetzes ergab sich aus der Beobachtung, dass die einspringende Zwillingskante $m : \underline{m}$ parallel ist den Kanten $m : q$ und $q : x$ einerseits, sowie $\underline{m} : \underline{q}$ und $\underline{q} : \underline{x}$ andererseits. Die Verticalaxen der zum Zwillings verbundenen Individuen bilden demnach den Winkel $122^\circ 22'$, respective

57° 38'. Die einspringende Kante, zu welcher die Flächen mm an der Zwillingsebene sich begegnen, beträgt 143° 24', die anspringende Kante $o : o$ gleichfalls über der Zwillingsebene 133° 42'.



Nach Märker krystallisirt das Stilben aus Alkohol in zollgrossen rhombischen Tafeln, und nach Messungen von Laurent stimmt es weder im Habitus noch in den Winkeln mit dem von mir dargestellten Körper überein. Die erhaltenen Krystalle können also wohl kaum etwas anderes als Ditolyl und zwar das dem festen Bromtoluol entsprechende Paradiitolyl sein.

Das neben den Krystallen in geringer Menge erhaltene eigenthümlich aromatisch riechende Oel siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 283 — 288° und gab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Ditolyls nahezu entsprechen ($C = 91,57$, $H = 7,77$). Mit dem von Fittig erhaltenen ist es des höhern Siedepunktes wegen (Fittig giebt 272° an) wohl nicht identisch, doch darf man nach meinen Erfahrungen auf die Siedepunkte sehr hoch siedender Flüssigkeiten, wenn die Angaben darüber von verschiedenen Beobachtern herrühren, keinen allzugrossen Werth legen; Thermometer und Siedefäss kommen zu sehr dabei in Betracht*).

Ob nun aber dieses Ditolyl aus der geringen, noch in dem festen Bromtoluol enthaltenen Menge von flüssigem Bromtoluol entstanden, also ein Ortho- oder Metadiitolyl ist, oder ob es ein intermediäres, also beispielsweise Orthoparadiitolyl vorstellt, kann ich erst entscheiden, wenn ich aus flüssigem Bromtoluol (Meta oder Ortho) Ditolyl dargestellt haben werde. Ich habe allerdings in dieser Richtung schon einige Versuche ausgeführt und aus rohem Bromtoluol und auch aus Chlortoluol, welches jedenfalls 2 Modificationen enthält, Ditolyl dargestellt, welches seiner Herkunft nach ein intermediäres sein sollte. In beiden Fällen wurde nur sehr wenig festes Ditolyl, dagegen mehr

*) Zu meinen Versuchen habe ich mich desselben Thermometers und derselben Gefässe bedient.

farbloses, aromatisches Oel erhalten. Das aus dem Chlortoluol dargestellte kochte bei $273-278^{\circ}$ und gab ebenfalls der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechende Zahlen ($C = 91,62$ pCt., $H = 7,81$ pCt.). Es ist vielleicht identisch mit dem von Fittig aus rohem Bromtoluol erhaltenen Ditolyl.

Einen sichern Aufschluss über die Natur dieser verschiedenen Producte wird man jedoch nur durch Oxydation, welche Säuren geben muss, erhalten können. Nach meinen bisherigen Beobachtungen, gehen die flüssigen Ditolye mit Leichtigkeit bei der Oxydation in Säuren über, die mir interessante Isomeriefälle zu versprechen scheinen, und mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin. Auch das feste Ditolyl werde ich zu oxydiren suchen, denn die ausserordentliche Verschiedenheit desselben von den flüssigen Producten ist mir einigermaassen auffällig. Leider wird die Untersuchung durch die geringe Ausbeute bei allen Darstellungen der Ditolye eine sehr schwierige; auch aus rohem Bromtoluol und aus Chlortoluol entsteht in grosser Menge der erwähnte gelbe Körper und regenerirt sich zugleich Toluol: Thatsachen, die auf eine nicht ganz einfach verlaufende Reaction schliessen lassen, und die bei der Bestimmung der Constitution der Ditolye zu beachten sein werden.

120. Adolf Schröder: Untersuchungen über den Valeraldehyd. (I. Theil.)

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. LXXVII; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Darstellung und Eigenschaften des Valeraldehyds.

Der zu dieser Arbeit benutzte Valeraldehyd war nach der Parkinson'schen Methode dargestellt. Die Rectification des mit Natriumcarbonatlösung aus dem Valeraldehyd-Natriumsulfit abgeschiedenen Aldehyds ergab folgenden Siedpunkt. Von dem 200 Gr. betragenden Destillat gingen 18 Gr. von $91-92,5^{\circ}$ C. über; 132 Gr. bei $92,5^{\circ}$ C.; der Rest von 50 Gr. bis zu 94° C. (Höher siedende Producte traten absolut nicht auf.) Eine nochmalige Rectification der bei $92,5^{\circ}$ destillirten Portion lieferte 128 Gr. constant bei $92,5^{\circ}$ C. siedenden Valeraldehyd. Barometer $758,2^{mm}$, kalte Quecksilbersäule 4^{mm} , Thermometer im Dampfe. (Kopp giebt $93,6-93,8^{\circ}$ C. bei 760^{mm} an.

Das spec. Gewicht wurde aus 3 Versuchen bei $12,5^{\circ}$ C. zu 0,768 gefunden.

Eine Dampfdichtebestimmung des Valeraldehyds im Alkoholdampfe (sämmliche in dieser Arbeit angeführten Dampfdichtebestimmungen