

Base selbst löst sich nicht in Wasser, ausnehmend leicht dagegen in Alkohol, aus welchem sie durch Verdunsten in schönen, atlasglänzenden, zu Warzen vereinigten Prismen erhalten wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 51—52° C., und zwar wurde derselbe bei oftmals wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und bei Präparaten verschiedener Darstellung constant bei derselben Temperatur gefunden. (Der Schmelzpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt bekanntlich bei 79,5° C.) Die Verbindung scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung meist als Oel ab, welches grosse Neigung zur Ueberschmelzung besitzt und zuweilen noch nach mehreren Stunden flüssig war, einmal erstarrt und aus kaltem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten eines Theils des Lösungsmittels umkrystallisirt, zeigte es indessen dann stets wieder den Schmelzpunkt 51—52° C. Das gewöhnliche Dibromanilin (aus Acetanilid) scheidet sich dagegen, selbst, wenn es noch ziemlich unrein ist, aus der heissen alkoholischen Lösung sogleich in krystallinischer Form ab. Der Geruch des neuen Dibromanilins ist widerwärtig, dem des Naphtylamins ähnlich. — Von der Reinheit unseres Präparates haben wir uns sowohl durch den constanten Schmelzpunkt als durch die Analyse überzeugt.

Die Verschiedenheit des Dibromanilins aus festem Dibrombenzol von dem aus Acetanilid erhaltenen ist durch diese Versuche direct bewiesen und wir glauben die Thatsache, dass es uns mit Hülfe der mehrfach erwähnten Regel gelang, die an und für sich keineswegs unwahrscheinliche und von Niemand bezweifelte Angabe von der Identität beider Verbindungen *a priori* als irrthümlich zu erkennen, als eine neue, wesentliche Stütze jener Regel betrachten zu dürfen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Jan. 1872.

21. Aug. Kekulé: Butylenglycol, ein neues Condensationsproduct des Aldehyd.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 3. Februar.)

Der Benzalidid erzeugt bei gewissen Reactionen unter Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitiger Verdoppelung des Moleküls ein eigenthümliches Condensationsproduct, das Hydrobenzoïn: $C_{14}H_{14}O_2$. Ein ähnlicher Abkömmling ist bis jetzt aus dem Aldehyd der Essigsäure nicht erhalten worden. Seine Darstellung bot in mehrfacher Hinsicht Interesse. Ein Körper, der zum Acetalidid in derselben Beziehung steht wie das Hydrobenzoïn zum Benzalidid, müsste nämlich ein zweiwerthiger Alkohol, ein Butylenglycol sein: $C_4H_{10}O_2$. Man durfte hoffen durch das Studium seiner Umwandlungsproducte seine

Constitution aufklären zu können, und namentlich festzustellen, an welche Kohlenstoffatome die beiden Wasserreste (OH) angelagert sind. Die am Glycol der Fettgruppe gemachten Erfahrungen waren dann vielleicht auf den in entsprechender Weise entstehenden zweiwerthigen Alkohol der aromatischen Reihe anwendbar, und so konnte ein Beitrag zur Kenntniss des Hydrobenzoïns geliefert werden, dessen Constitution immer noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.

Auf beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten musste man bei der Untersuchung gefasst sein, denn gerade diejenigen Agentien, welche aus Benzalid eine reichliche Ausbeute an Hydrobenzoïn liefern, konnten bei dem so leicht veränderlichen Aldehyd der Essigsäure nicht in Anwendung gebracht werden. Am meisten Aussicht auf Erfolg bot die Behandlung des stark mit Wasser verdünnten Aldehyd mit Natriumamalgam in einer durch zeitweiligen Säurezusatz stets schwach sauer gehaltenen Lösung. Dies sind nun gerade die Bedingungen, durch welche Wurtz den Aldehyd zu Aethylalkohol reducirt hat. Da jedoch Wurtz seine Versuche in der Absicht angestellt hat, diese Reducirbarkeit des Aldehyds zu Alkohol darzuthun, so durfte angenommen werden, dass das gleichzeitig und vielleicht nur in geringer Menge entstehende Butylenglycol seiner Aufmerksamkeit entgangen war.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt, aber er hat auch gezeigt, dass selbst in den günstigsten Bedingungen nur sehr kleine Mengen von Butylenglycol gebildet werden, so dass sehr beträchtliche Quantitäten von Aldehyd verarbeitet werden mussten, um die zu einer auch nur halb erschöpfenden Untersuchung nöthige Menge des Condensationsproductes darzustellen.

Auf die Details der Versuche will ich hier nicht eingehen. Die Gewinnung und Reinigung des Productes wurde auf die Eigenschaften begründet, welche von dem gesuchten Körper nach Zusammensetzung und Analogie erwartet werden durften. Die vom Quecksilber abgossene und filtrirte Flüssigkeit wurde also zunächst neutralisirt und destillirt, um den gebildeten Alkohol zu gewinnen; dann wurden noch nicht näher untersuchte Nebenproducte durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die wässrige Flüssigkeit bis fast zur Trockne eingedampft, mit Alkohol versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und destillirt. Aus den höher siedenden Antheilen des Destillats konnte das Butylenglycol durch mehrmalige Rectification rein erhalten werden.

Das aus Aldehyd entstehende Butylenglycol siedet bei $203,5^{\circ}$ — 204° . Es ist eine wasserhelle, dickflüssige, dem Glycol ähnliche Flüssigkeit, von süßem, schwach stechendem Geschmack. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether nicht löslich; mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig. Die Analyse führt zu der Formel: $C_4H_{10}O_2$. Ich halte es kaum für zweifelhaft, dass der Körper wirklich ein Glycol

ist, dass er also zweimal den Wasserrest OH enthält, durch besondere Versuche habe ich indess die Alkoholnatur bis jetzt nicht festgestellt.

Wichtiger schien mir vorerst das Studium der Oxydationsproducte, weil ich hoffte auf diesem Weg die Constitution des Körpers mit Sicherheit ermitteln zu können.

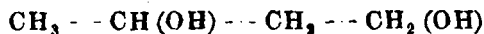
Von den zahlreichen, der Theorie nach denkbaren Modificationen eines Glycols von der Formel: $C_4 H_{10} O_2$, kommen nun hier, da es sich um ein durch Condensation von zwei Aldehydmolekülen entstandenes Product handelt, nur drei in Betracht, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

- 1) $CH_2(OH) \cdots CH_2 \cdots \cdots CH_2 \cdots \cdots CH_2(OH)$
- 2) $CH_2(OH) \cdots CH_2 \cdots \cdots CH(OH) \cdots CH_3$
- 3) $CH_3 \cdots \cdots CH(OH) \cdots CH(OH) \cdots CH_3$

Ein Körper von der ersten Formel kann bei der Oxydation zunächst Oxybuttersäure, er muss als Endproduct Bernsteinsäure liefern. Auch aus dem zweiten Glycol könnte in erster Linie eine Oxybuttersäure entstehen; eine zweibasische Säure kann bei weiterer Oxydation nicht gebildet werden, es ist vielmehr Spaltung in Essigsäure und Oxalsäure, resp. deren Zersetzungsproducte zu erwarten. Das dritte Glycol endlich kann bei der Oxydation überhaupt keine Säure von vier Kohlenstoffatomen liefern; es muss direct in zwei Essigsäuremoleküle zerfallen.

Die Resultate verschiedener sowohl mit Salpetersäure als mit einer wässrigen Lösung von Chromsäure ausgeführten Oxydationsversuche sind folgende. Mit Salpetersäure liefert das aus Aldehyd dargestellte Butylenglycol, neben etwas Kohlensäure, viel Essigsäure, aus dem Rückstand konnten reichliche Mengen von Oxalsäure in Substanz dargestellt werden. Bernsteinsäure war nicht zu finden, überhaupt keine andere organische Säure. Auch bei Oxydation mit Chromsäure wurde neben Kohlensäure viel Essigsäure erhalten, die durch das angewandte Oxydationsmittel so leicht zersetzbare Oxalsäure war zerstört worden. Bei Anwendung beider Oxydationsmittel machte sich Crotonaldehyd durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar; bei beiden wurden geringe Mengen von gewöhnlichem Aldehyd mit Sicherheit nachgewiesen.

Die Hauptproducte dieser Oxydationen stellen es wohl ausser Zweifel, dass das untersuchte Butylenglycol durch folgende Formel ausgedrückt werden muss:



der Mechanismus seiner Bildung erscheint dann demjenigen ganz ähnlich, durch welchen zwei Aldehydmoleküle sich unter Austritt von Wasser zu Crotonaldehyd vereinigen.

Das Auftreten von Crotonaldehyd bei der Oxydation des Butylen-

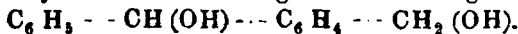
glycols macht es wahrscheinlich, dass die Reaktion durch Austritt von Wasser beginnt. So entsteht vielleicht Crotonalkohol:



der direkt zu Crotonaldehyd oxydirt wird. Ich habe mich in der That durch besondere Versuche davon überzeugt, dass der Crotonaldehyd, sowohl mit Salpetersäure als auch mit wässriger Chromsäure, genau dieselben Oxydationsprodukte liefert, wie das Butylenglycol. Da auch hier Aldehyd beobachtet wurde, so musste weiter geschlossen werden, dass saure Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Chromsäure, die doppelte Kohlenstoffbindung durch Sauerstoffeintritt sprengen. So entsteht einerseits der Aldehyd der Essigsäure, andererseits ein Aldehyd der Oxalsäure; beide werden dann weiter oxydirt. Dies führte dazu, auch die Crotonsäure selbst der Oxydation zu unterwerfen. Der Versuch zeigte, dass auch sie bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, während bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Aldehyd nachgewiesen werden konnte.

Salpetersäure und Chromsäure wirken also auf Substanzen mit doppelter Kohlenstoffbindung in ganz anderer Weise spaltend, als schmelzendes Kalihydrat. Sie lösen die dichtere Kohlenstoffbindung durch Zufuhr von Sauerstoff. Das schmelzende Kalihydrat ist kein wahres Oxydationsmittel; es wirkt vielmehr Säure bildend, aber gleichzeitig hydrogenisirend. Indem es die doppelte Kohlenstoffbindung sprengt, wandelt es das eine Kohlenstoffatom in die Säure-Gruppe $-\text{CO}_2\text{H}$ um, und führt gleichzeitig dem anderen Kohlenstoffatom Wasserstoff zu. Deshalb liefert der Crotonaldehyd bei Oxydation mit Salpetersäure Essigsäure und Oxalsäure, während die Crotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Moleküle Essigsäure bildet.

Ob die in Betreff der Constitution des Butylenglycols gemachten Erfahrungen auf das Hydrobenzoïn anwendbar sind oder nicht, will ich für den Augenblick nicht entscheiden. Will man, gestützt auf die Aehnlichkeit der Bildung, beide Körper für analog constituirt ansehen, so muss das Hydrobenzoïn durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Es erschien dann als ein Abkömmling des von Zincke vor Kurzem entdeckten Benzyltoluols, oder vielleicht eines mit diesem interessanten Kohlenwasserstoff nur durch die relativ verschiedene Stellung der an die Gruppe C_6H_4 angelagerten Reste verschiedenen Körpers. *)

*) Vgl. Zincke, Diese Berichte IV. 838.