

Oxydation von Dibromdiphenyl. Das nach Fittig aus dem Diphenyl dargestellte Dibromdiphenyl liefert bei der Oxydation Parabrombenzoesäure. Es sind daher die beiden Bromatome in zwei verschiedenen Kernen enthalten und nimmt wenigstens das eine, wahrscheinlich aber beide, die Parastellung ein. Nach Griess ist mit diesem Dibromdiphenyl das aus Benzidin identisch. Darnach würden die Amidogruppen im Benzidin auch die Parastellung einnehmen. Ein Oxydationsversuch des aus Benzidin erhaltenen Dibromdiphenyls wird darüber mit Sicherheit Aufschluss geben und werde ich denselben ausführen.

Reductionsversuche. Diphenyl zeigt sich gegen Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) und Phosphor sehr beständig. Mehrtägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 280° hatte dasselbe nicht im Geringsten verändert, so dass in dieser Beziehung das Diphenyl grössere Aehnlichkeit mit Benzol wie mit Naphtalin zeigt.

188. Th. Zincke: Ueber einige Derivate des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 28. Juli.)

Die Untersuchung des Benzyltoluols $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$, welches ich vor einiger Zeit*) durch Erhitzen von Toluol mit Benzylchlorid und Zink dargestellt habe, hat sich bis jetzt nur auf die Oxydationsprodukte desselben erstreckt; Versuche zur Darstellung von Substitutionsprodukten sind noch nicht angestellt worden. Möglicherweise konnten auch die letztern interessante Resultate liefern und ich habe deshalb Hrn. Milne aus Glasgow veranlasst, in dieser Richtung eine Untersuchung des Benzyltoluols vorzunehmen. Leider hat Hr. Milne dieselben nicht vollenden können; die Untersuchung ist in mancher Hinsicht eine fragmentarische geblieben, doch hoffe ich, dass es mir in nächster Zeit gelingen wird, das noch Fehlende zu ergänzen und einigermaassen abgerundete Resultate zu erzielen. Die Versuche des Hrn. Milne haben ergeben, dass das Benzyltoluol vorzugsweise Biderivate bildet, dass also anscheinend in den meisten Fällen die Gruppen C_6H_5 und C_6H_4 substituierend wirkenden Reagentien gegenüber gleichwerthig auftreten. Die Theorie lässt natürlich eine grosse Anzahl von Biderivaten voraussehen, doch gelang es nicht auf directem Wege eine grössere Zahl isomerer Verbindungen zu erhalten.

I. Einwirkung von Brom. Brom wirkt energisch substituierend auf den Kohlenwasserstoff ein, gleichgültig ob derselbe in

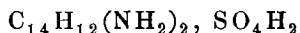
*) Diese Berichte IV. 298. Ann. Ch. Pharm. 161. 93.

Schwefelkohlenstoff gelöst ist oder nicht, oder ob die Einwirkung in der Kälte oder Wärme stattfindet. Ein gut charakterisirtes Bromderivat konnte aber bis jetzt noch nicht erhalten werden; auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom wurden flüssige Produkte gebildet, deren weitere Reinigung noch nicht gelungen ist.

II. Einwirkung von Salpetersäure. Trägt man Benzyltoluol in kleinen Quantitäten in gut gekühlte Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. ein, so bildet sich neben viel harzigen Produkten eine Dinitroverbindung, welche durch wiederholte Behandlung mit wenig Aether vom Harz befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird.

Das Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen weissen Nadeln; bei langsamem Abkühlen der heissen Lösung werden dünne Prismen erhalten. Es schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Beim allmäligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheiden sich einmal gut ausgebildete prismatische Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen ab; wir hielten dieselben anfangs für eine isomere Verbindung, der Schmelzpunkt lag jedoch ebenfalls bei 137° , und beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die vorhin erwähnten Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol ist die Dinitroverbindung schwer löslich, ebenso in Aether; von Chloroform und Benzol wird sie leicht gelöst. Oxydirende Agentien wie Salpetersäure und Chromsäure sind selbst im concentrirten Zustande fast ohne Einwirkung; wir haben bis jetzt vergebens versucht, die Gruppen CH_2 und CH_3 zu oxydiren.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht das Dinitrobenzyltoluol in die entsprechende Amidoverbindung über. Das Zinndoppelsalz derselben krystallisirt in kleinen, sehr leicht löslichen Nadeln. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, 2HCl$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und kann nur durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure rein erhalten werden; es krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättchen. Das schwefelsaure Salz

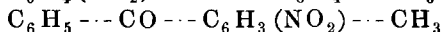


ist ebenfalls leicht löslich, lässt sich aber aus heissem Alkohol umkrystallisiren; es scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln ab. Die freie Base, aus der salzsauren Verbindung durch Kali abgeschieden, bildet ein weisses krystallinisches Pulver. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkel.

Wendet man statt der concentrirten Säure eine Säure von 1,4 spec. Gew. an, so tritt in der Kälte gar keine Einwirkung ein; erwärmt man aber im Wasserbade, so entwickelt sich eine Menge salpetriger Säure und der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes geht bei andauerndem Erhitzen in Lösung. Hierbei findet bei der Nitrirung

Oxydation statt; als Hauptprodukt wird ein Körper von der Formel $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ gebildet, während in geringerer Menge Benzoylbenzoesäure neben etwas Nitrosäure entsteht.

Der erwähnte Körper, welcher wohl als Nitromethylbenzophenon $C_6H_4(NO_2)---CO---C_6H_4---CH_3$ oder



angesehen werden muss, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; man krystallisirt ihn am besten aus heissem verdünntem Alkohol um. Er bildet lange flache Nadeln oder Blättchen von schönem Seidenglanze, schmilzt bei 127° und sublimirt ohne Veränderung in glänzenden Blättchen. Durch Zinn und Salzsäure wird er in ein Amidoprodukt übergeführt, welches, aus der salzsäuren Lösung durch Natronlauge abgeschieden, ein lockeres weisses Pulver bildet. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, mit Säuren bildet es unkrystallisirbare, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze.

Wird zum Nitriren ein Gemisch von höchstconcentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure angewendet, so bildet sich eine Tetranitroverbindung, welche von gleichzeitig entstandenem Harz durch Ausziehen mit kaltem Chloroform und Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Chloroform befreit wird.

Das Tetranitrobenzyltoluol $C_{14}H_8(NO_2)_4$ krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten prismatischen Krystallen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Chloroform und Benzol. Es schmilzt bei $160-161^{\circ}$ und verpufft bei stärkerem Erhitzen.

III. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. Das Benzyltoluol löst sich in warmer rauchender Schwefelsäure unter Bildung von wenigstens zwei Sulfosäuren auf. Die Salze dieser Sulfosäuren sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, zum Theil auch in Alkohol. Bis jetzt haben wir aus dem Gemenge nur eine Disulfosäure in reinem Zustande darstellen können. Das neutrale Kalisalz derselben ist in Alkohol fast unlöslich, es wird aus der concentrirten wässrigen Lösung der aus den Sulfosäuren dargestellten Kalisalze durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen und aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Kalisalz lässt sich dann leicht das Barytsalz und weiter das Kupfer- und Bleisalz sowie die freie Säure darstellen.

Die Benzyltoluoldisulfosäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$ ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen hinterlassen beim Verdampfen die Säure als krystallinische aus langen farblosen Nadeln bestehende Masse, welche bei 38° schmilzt. Das Kalisalz $C_{14}H_{12}(SO_3K)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ bildet, aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse glänzende, concentrisch gruppirte Blätter oder aus breiten glänzenden Nadeln bestehende Warzen. In Wasser ist es sehr

leicht löslich. Das Baryumsalz $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in körnigen krystallinischen Krusten ab. Einmal abgeschieden wird es von Wasser nur langsam und schwierig wieder gelöst. Das Kupfersalz $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus der heissen concentrirten Lösung in kleinen, schön blaugrünen Blättern; an der Luft verwittert es etwas. In verdünntem Alkohol ist es ebenfalls löslich und krystallisirt daraus, ähnlich wie aus Wasser das Bleisalz krystallisirt, in gehäuftten prismatischen Krystallen; in kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem; in absolutem Alkohol löst es sich nicht, in verdünntem sehr wenig.

189. J. T. Walker: Ueber Benzyläthylbenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. Juli.)

Vor einiger Zeit ist von Zincke eine eigenthümliche Reaction entdeckt worden, welche wahrscheinlich einer weiteren Ausdehnung fähig ist und zu einer grossen Anzahl interessanter Körper führen wird. Zincke hat bis jetzt mit Hülfe derselben Benzylbenzol und Benzyltoluol erhalten, während von Amato ein Benzylphenol dargestellt worden ist. Ich habe dieselbe Reaction jetzt auf Aethylbenzol ausgedehnt und so ein Benzyläthylbenzol erhalten. Die Darstellung geschah nach der Methode, wie sie Zincke bei der Bereitung von Benzyltoluol angewendet hat. 50 Grm. Aethylbenzol und 60 Grm. Benzylchlorid wurden am umgekehrten Kühler mit Zink bis zum Aufhören der HCl Entwicklung gekocht, die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und destillirt, bis das Thermometer 250° zeigte; das Destillat (30 Grm.) wurde mit 50 Grm. Aethylbenzol und 70 Grm. Benzylchlorid in derselben Weise behandelt, das jetzt erhaltene Destillat (37 Grm.) ebenso mit 50 Grm. Aethylbenzol und 80 Grm. Benzylchlorid erhitzt und dann die Operation mit dem letzten Destillat, 50 Grm. Aethylbenzol und 90 Grm. Benzylchlorid nochmals wiederholt. Die sämmtlichen über 150° siedenden Antheile wurden der fractionirten Destillation unterworfen und auf diesem Wege der gewünschte Kohlenwasserstoff rein erhalten. Die angewandten 200 Grm. Aethylbenzol und 300 Grm. Benzylchlorid lieferten 105 Grm. reines Produkt und 46 Grm. unverändertes Aethylbenzol. Wie früher waren auch hier verschiedene sehr hochsiedende Kohlenwasserstoffe entstanden.

Das Benzyläthylbenzol $C_6H_5 \text{---} CH_2 \text{---} C_6H_4 \text{---} C_2H_5$ ist ein farbloses Liquidum von schwachem aromatischem Geruche und 0.985 spec. Gewicht bei $18^{\circ}.9\text{C}$. In Alkohol, Aether, Chloroform ist