

für Chemie aufgenommen worden ist, so musste sie mir nothgedrungen unbekannt bleiben.

Dichlorhydrazobenzol von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger in No. 17 dieser Berichte beschrieben, ist von Hrn. Alexejeff ebenfalls früher dargestellt; die hierfür gegebenen Beweise in: Bulletin de l'Academie Imper. des Sciences de S. Petersburg Tome XII, 480, (1868) und Zeitschrift f. Chem. N. F. IV, 497 enthalten aber wiederum nur Angaben über sog. Uhrgläserreactionen. In beiden Zeitschriften steht fast gleichlautend nur Folgendes: „Dichlorazoxybenzid verwandelt sich beim Kochen der alkohol. Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge in eine weisse nadelförmige Substanz, welche wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzid ist.“ So unvollständig charakterisirte, nicht einmal durch eine Analyse festgestellte Körper nennt Herr Alexejeff „längst bekannt“.

Was allerdings die ebenfalls citirte Monographie in russischer Sprache noch Weiteres enthalten mag — darüber bin ich ohne jedes Urtheil. Sollte sie über neue Versuche berichten, so ist sehr zu bedauern, dass Hr. Alexejeff diese nicht in einer universellen Zeitschrift mitgetheilt hat, um so auch nicht-russischen Chemikern den Inhalt jenes Buchs zugänglich zu machen, das sonst für sie mit sieben Siegeln verschlossen ist.

Darmstadt, im December 1872.

301. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Dritte Mittheilung; eingegangen am 6. Januar 1873.)

Im Anschluss an die früher mitgetheilten Untersuchungen*) über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen habe ich die Einwirkung des Formaldehydes auf die Phenole studirt. Hierzu wurde anstatt des reinen Aldehydes die essigsäure Verbindung desselben benutzt, welche man nach Butlerow durch Einwirkung des Methylenjodids auf essigsäures Silber erhält. Die einzige Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindung liegt in der Beschaffung des Methylenjodids. Lieben hat zwar gezeigt, dass Chloroform durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure leicht in Methylenjodid übergeführt werden kann (beiläufig bemerkt bildet sich dabei auch Jodoform), indessen ist das Operiren mit zugeschmolzenen Röhren immer unbequem, wenn es sich um Darstellungen im grösseren Massstabe handelt, und ich habe daher gesucht diesen Uebelstand zu vermeiden. Erhitzt man

*) Diese Ber. V, S. 25 u. 280.

Jodoform mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° in einem offenen Gefäss bis zum Siedepunkt der Säure, so tritt zwar eine Reaction ein, wie das zunehmende Dunklerwerden der Flüssigkeit zeigt, indessen geht der Process viel zu langsam und unvollständig vor sich, um als Darstellungsmethode zu dienen. Fügt man jedoch zu der kochenden Flüssigkeit Phosphor hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein und in kurzer Zeit ist alles Jodoform reducirt. Man braucht dann nur abwechselnd Jodoform und Phosphor in den Kolben einzutragen, um mit derselben Menge Jodwasserstoffsäure eine grosse Quantität Methylenjodid zu bereiten, die Operation geht sogar immer leichter, weil sich das Jodoform in dem Methylenjodid auflöst und daher nicht so heftig und ungleichmässig wirkt wie anfangs. Es wurde etwa folgendermassen verfahren: Man befestigt auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem T-Rohr in Verbindung steht, so dass man durch den einen verschliessbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den andern das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man 200 Grm. Jodwasserstoffsäure und 50 Grm. Jodoform, erhitzt bis zum Kochen, trägt dann Phosphor in sehr kleinen Stücken ein bis bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 Grm. Jodoform und die nöthige Menge Phosphor in kleinen Portionen hinzu.

Das Methylenjodid wurde dann mit Eisessig und der nöthigen Menge essigsäuren Silbers nach Butlerow's Vorschrift bei 100° digerirt, die Flüssigkeit abdestillirt und nach Zusatz von etwas essigsäurem Silber fractionirt. Der von $130-170^{\circ}$ übergehende, aus Essigsäure und essigsäurem Methylen bestehende Theil wurde bei den folgenden Versuchen entweder direkt benutzt, oder erst mit dem gleichen Gewicht Wasser im zugeschmolzenen Rohr 6—12 Stunden bei 100° erhitzt. Die letztere Flüssigkeit, welche den Formaldehyd in

freiem Zustande oder vielleicht als $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{— O H} \\ \text{— O C}_2 \text{ H}_3 \text{ O} \end{array}$ enthielt, werde ich im Folgenden als wässriges essigsäures Methylen bezeichnen.

Formaldehyd und Phenole.

Das wässrige essigsäure Methylen giebt mit den Phenolen auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Verbindungen, welche den Produkten der Einwirkung anderer Aldehyde im Allgemeinen ähnlich sind. So giebt Phenol z. B. ein farbloses Harz, Pyrogallussäure eine farblose in Wasser lösliche Tannin-ähnliche Verbindung. Resorcin giebt eine in den gewöhnlichen Reagentien unlösliche, beim Erhitzen wie Zunder verbrennende Verbindung, deren Verhalten den Gedanken erwecken kann, dass die Holzsubstanz ähnlich zusammengesetzt ist.

Auch die Carbonsäuren der Phenole wirken ähnlich, Gallussäure verhält sich wie Pyrogallussäure, Salicylsäure giebt mit essigsaurem Methylen und concentrirter Schwefelsäure einen weissen, in Alkohol leicht, in Essigsäure schwer löslichen Körper. Genauer untersucht wurden nur die Verbindungen der Pyrogallussäure und der Gallussäure, weil diese leicht in gut krystallisierende Substanzen übergeführt werden können.

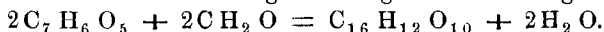
Formaldehyd und Pyrogallussäure.

Löst man Pyrogallussäure in nicht überschüssigem wässrigen essigsauren Methylen, so erstarrt die Flüssigkeit auf Zusatz von ganz concentrirter Salzsäure sehr bald zu einem weissen Brei in Folge der Ausscheidung eines farblosen, amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist, Leim fällt und sich überhaupt dem Tannin ähnlich verhält. Ist Formaldehyd im Ueberschuss vorhanden, so färbt sich der zuerst weisse Niederschlag sofort roth unter Bildung eines wenig beständigen Farbstoffes. Der amorphe farblose Körper giebt beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure farblose kleine Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich zu sein scheinen. Folgende Verhältnisse wurden z. B. eingehalten: 1 Theil Pyrogallussäure in 2 Theilen wässrigen essigsauren Methylen's gelöst wurden mit 12 Theilen rauchender Salzsäure versetzt, und der nach 10 Minuten entstandene dicke Brei in ein kochendes Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser eingetragen. Im ersten Moment löst sich alles auf, bald trübt sich die Flüssigkeit aber unter Ausscheidung kleiner farbloser Nadeln. Kocht man zu lange, so färbt sich die Flüssigkeit und die Krystalle dunkel. Eine einmalige Analyse ergab 58,18 C und 4,56 H, ich lege aber keinen besonderen Werth auf diese Zahlen, weil die Ausbeute an Substanz zu gering war, um genauere Beobachtungen zu machen und begnüge mich damit gezeigt zu haben, dass die Verbindungen der Pyrogallussäure mit dem Formaldehyd sich ganz ähnlich wie die mit dem Bittermandelöl (l. c.) verhalten.

Formaldehyd und Gallussäure.

Gallussäure verhält sich gegen Formaldehyd ähnlich wie Pyrogallussäure. 1 Theil Gallussäure in 2 Theile wässriges essigsaures Methylen eingetragen gab auf Zusatz von 12 Theilen rauchender Salzsäure einen dicken weissen Brei, der in ein kochendes 50 Theile betragendes Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser eingegossen wurde. Im ersten Moment löste sich Alles, bald trübte sich die Flüssigkeit aber unter Abscheidung kleiner farbloser Nadeln. Diese gaben bei der Analyse 52,59 C und 3,39 H, welche

Zahlen zu der Formel $C_{16}H_{12}O_{10}$ (ber. 52,74 C und 3,3 H) führen. Danach entsteht die Verbindung nach folgender Gleichung:



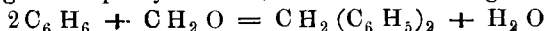
Man kann auch die Abscheidung der amorphen Substanz vermeiden, wenn man folgendermassen verfährt: 5 Theile Gallussäure und 6 Th. wässriges essigsäures Methylen werden in ein kochendes Gemenge von 35 Th. rauchender Salzsäure und 70 Th. Wasser eingetragen und das Kochen so lange fortgesetzt bis die Menge der sich bildenden ziemlich langen Nadeln nicht mehr zunimmt.

Die Analyse ergab die Zahlen 50,3 C und 3,9 H; die Formel $C_{16}H_{14}O_{11}$ verlangt 50,3 C und 3,7 H, es enthält diese Substanz also ein Wasser mehr als die vorige. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkohol; erwärmt man die Nadeln damit, so verwandeln sie sich in eine farblose amorphe Masse, während gefärbte Verunreinigungen in den Alkohol übergehen; trägt man nun diese Substanz in kochendes Wasser ein, so verwandelt sie sich sofort in die schönsten farblosen Nadeln.

Die complicirte Zusammensetzung dieser Phenolverbindungen veranlasste mich nun zu sehen, ob nicht auch die Kohlenwasserstoffe selbst sich mit dem so energisch wirkenden Formaldehyd verbinden würden.

Formaldehyd und Benzol.

Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu einem Gemisch von Benzol und essigsäurem Methylen, so verharzt die Masse unter Entwicklung eines an Benzylalkohol erinnernden Geruches. Da dieser Alkohol sehr leicht nach der Gleichung $C_6H_6 + CH_2O = C_7H_8O$ entstehen kann, da andererseits concentrirte Schwefelsäure den Benzylalkohol aber verharzt, so wurde eine grosse Menge von Eisessig den reagirenden Substanzen zugesetzt in der Erwartung, dass essigsaurer Benzylather entstehen würde, weil diese Verbindung sich bei der Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure auf Benzylalkohol bildet. Es entstand auch wirklich eine reichliche Menge eines schwerflüchtigen, von 260° bis über 360° siedenden Oeles, bei näherer Untersuchung zeigte es sich aber, dass dieses aus Kohlenwasserstoffen bestand. Der Formaldehyd hatte also den Sauerstoff ganz als Wasser abgegeben. Die einfachste derartige Reaction wäre die Bildung des Diphenylmethans, nach der Gleichung



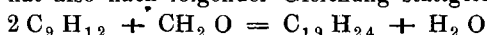
gewesen. Dies wurde aber nicht aufgefunden, da der bei 260—280° übergehende Theil zu einer erst über 48° schmelzenden Masse erstarrte.

Während hiernach bei der Einwirkung des Formaldehydes auf Benzol, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen, verschiedene

und wie es scheint complicirte Produkte entstehen, so ist das Verhalten des Mesitylens unter denselben Umständen vollständig glatt und einfach.

Formaldehyd und Mesitylen.

Eine Mischung von 1 Theil essigsauerm Methylen, 1 Th. Mesitylen und 10 Th. Eisessig wurde mit einem abgekühlten Gemenge von 10 Th. Eisessig und dem gleichen Vol. concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge grosser farbloser Krystalle abgesetzt. Die ganze Masse wurde nun mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und das Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich grosse farblose mnookline Prismen, ungefähr von Würfelform, absetzten. Dieser Körper löst sich auch in Alkohol und krystallisirt daraus in derselben Form. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{24}$ (gef. C 90,1 H 9,4 ber. C 90,5 H 9,5), die Reaction hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



und das Produkt kann kaum eine andere Constitution haben als $C_9 H_{11} - CH_2 - C_9 H_{11}$, da heisst es ist Dimesitylmethan. Der Körper erweicht vor dem Schmelzen, schmilzt bei 130° und erstarrt bei 62° krystallinisch. Besonders merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper unter verschiedenen Verhältnissen bildet, die Reaction misslingt niemals und man könnte sowohl Mesitylen als Formaldehyd dadurch erkennen. Man braucht übrigens dazu auch nicht einmal reinen Formaldehyd anzuwenden, da ein in der Kälte dargestelltes Gemisch einer Lösung von Chromsäure in Eisessig mit einer Lösung von Holzgeist in Eisessig ebenso wirkt.

Die andern aromatischen Kohlenwasserstoffe geben ebenfalls Verbindungen mit Formaldehyd, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

Das Verhalten des Formaldehydes machte es nun wahrscheinlich, dass auch andere Aldehyde sich unter ähnlichen Bedingungen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verbinden würden.

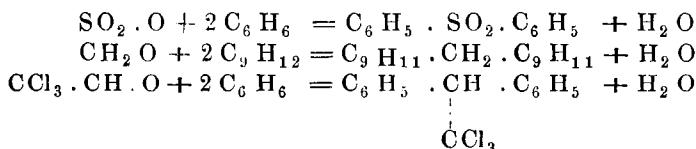
Chloral und Benzol.

Bringt man ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure zusammen, so bemerkt man beim Umschütteln zunächst das Auftreten einer grünen Färbung. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Masse, man kühlt dann ab und schüttelt wieder, bis die Wärmeentwicklung aufhört. Darauf giesst man die aufschwimmende blau gefärbte Schicht ab und schüttelt sie von neuem mit dem gleichen Volum Schwefelsäure, bis sich ein Krystallbrei gebildet hat, der sich beim Umschütteln und Stehenlassen nicht mehr verändert. Nach Zusatz von Wasser wird die ausge-

schiedene feste Masse zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses sich nicht mehr trübt, und die beim Erkalten wieder fest gewordene Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

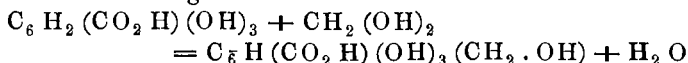
Die beim Abkühlen sich ausscheidenden glänzenden weissen Blättchen schmelzen bei 64° und erstarren bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}Cl_3$. Die Reaktion ist also folgendermassen verlaufen: $2 C_6H_6 + C_2OHCl_3 = C_{14}H_{11}Cl_3 + H_2O$, und beruht, wie die Bildung des Dimesitylmethans darauf, dass der Aldehyd-Sauerstoff mit je einem H eines der beiden Kohlenwasserstoffe Wasser bildet, während die Kohlenwasserstoffreste denselben im Aldehydmolekül ersetzen. Die beschriebene Verbindung ist also als ein Chloral zu betrachten, in welchem der Sauerstoff durch 2 Phenyle ersetzt ist, oder als ein vom Chloral abgeleitetes Diphenyltrichloräthan $C(C_6H_5)_2H \cdots CCl_3$. Man kann diesen Körper auch als ein Trichlorid der Diphenylessigsäure von Jena auffassen und damit gewinnt derselbe ein besonderes Interesse für das Studium der Benzolverbindungen. Die Reaktion des Chlorals auf Benzol verläuft übrigens ganz glatt und quantitativ, auch wirkt das Chloral auf die andern aromatischen Kohlenwasserstoffe und giebt Verbindungen, welche nächstens beschrieben werden sollen. Es scheinen sich überhaupt alle Aldehyde unter geeigneten Umständen direkt mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verbinden, indessen treten dabei häufig Harze auf, welche die Untersuchung erschweren.

Betrachtet man die Einwirkung des Formaldehydes und des Chlorals auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, so ergibt sich die vollständigste Uebereinstimmung mit dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Benzol.

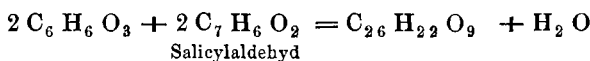
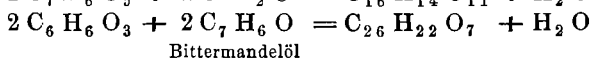
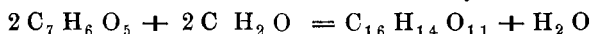


Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Phenol scheint sich dagegen der Aldehyd, wie die englische Schwefelsäure dem Benzol oder Phenol gegenüber zu verhalten. Der Formaldehyd z. B. hat bei der Einwirkung auf Phenol bis jetzt nur ein Harz gegeben, indessen weiss man ja auch, dass das Saligenin, welches nach dieser Regel entstehen müsste, bei Berührung mit Säuren sofort in Saliretin verwandelt wird. Nur bei der Pyrogallussäure wurden krystallisirte Verbindungen erhalten und diese zeigten die Zusammensetzung von Anhydriden der

betreffenden Alkohole. Demnach würde die Wirkung des Formaldehydes auf Gallussäure z. B. folgendermassen aufzufassen rein:



Der so entstandene, die Alkoholgruppe haltende Körper würde dann, wie dies so oft vorkommt, Wasser abgeben um die krystallisirte Verbindung zu bilden. Mit dieser Annahme stimmt die Zusammensetzung aller früher beschriebenen Verbindungen dieser Reihe überein, es kommt dabei immer auf ein Phenol ein Aldehyd:



Strassburg, den 31. December 1872.

Correspondenzen.

302. Felix Wreden, aus St. Petersburg den 11./23. December 1872.

Sitzung der Russisch-Chemischen Gesellschaft vom
7./19. September 1872.

Hr. A. Sagumenny hat Benzil durch siedende rauchende Salpetersäure in 2 isomere Dinitrobenzile übergeführt. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes scheiden sich moosartige Krystallisationen aus, welche nach wochenlangem Liegen in der Mutterlauge zu einem Gemenge derber, gelber octaëdrischer und dünner, fast farbloser tafelförmiger Krystalle zerfallen. Werden die Octaëder von Neuem in Alkohol gelöst, so erhält man wieder Mooskrystalle, welche ein Gemenge mikroskopischer Octaëder und Tafeln darstellen; aus einer alkoholischen Lösung der tafelförmigen Krystalle erhält man nur Tafeln. Die Octaëder schmelzen bei 131°, die Tafeln bei 147°, die Mooskrystalle bei 107° oder 127°. Erstere lösen sich in 41 Th. siedenden Alkohols und in 137 Th. bei gewöhnlicher Temperatur; die Tafeln in 52,5 Th. bei Siedhitze und 290 Th. bei gewöhnlicher Temperatur. In allen drei Fällen waren die Krystalle nach der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_8 (\text{NO}_2)_2 \text{O}_2$ zusammengesetzt.

Hr. M. Sarandinaki hat gefunden, dass Citronensäure sich aus wässriger Lösung, welche nicht über 100° erhitzt worden ist, in Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7 + \text{H}_2 \text{O}$ ausscheidet; an der Luft, rascher beim Erwärmen bis auf 130°, entweicht das Krystallwasser. Werden die bei 130° getrockneten Krystalle von