

pirische Formel ja zu $C_5H_2Cl_6O_3$ angenommen wird, eine OH-Gruppe nicht mehr enthalten zu sein scheint; wenigstens wirkt PCl_5 in der Siedhitze gar nicht und in zugeschmolzenen Röhren erst bei Temperaturen auf dasselbe ein, bei welchen im PCl_5 schon das durch Dissociation entstandene Cl_2 als wirksam gedacht werden muss.

40. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Dritte Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Febr.)

Schon früher habe ich erwähnt, dass bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid neben dem Benzylbenzol (Diphenylmethan) noch verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Trennung und Reindarstellung derselben ist mir jetzt, wenigstens der Hauptsache nach, gelungen.

Hat man aus dem Rohproduct der Reaction alles Benzylbenzol abdestillirt, so steigt die Temperatur rasch bis zur Thermometergrenze und darüber und man erhält in reichlicher Menge ein öliges Destillat, welches nach einiger Zeit zu einem körnig-krySTALLINISCHEN Brei erstarrt. Gegen Ende der Destillation, wenn sich nur noch wenig Substanz in der Retorte befindet, destillirt in kleiner Menge ein gelber fester Körper, welcher gesondert aufgefangen wurde, und schliesslich verkohlt der Rückstand. Die breiförmige, etwa eben so viel wie das erhaltene Benzylbenzol betragende Masse wurde zunächst einige Mal mit kleinen Quantitäten Aether behandelt, um die flüssigen Producte zu entfernen, und der Rückstand wiederholt ausgepresst. Die vereinigten ätherischen Lösungen setzten nach einiger Zeit krySTALLINISCHE Krusten ab, die von der Mutterlauge befreit, mit Aether gewaschen, abgepresst und mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wurden; in dem Aether blieb schliesslich ein dickes Oel gelöst, welches auch bei längerem Stehen in der Kälte Nichts abschied. Aus heissem absolutem Alkohol umkrySTALLISIRT, gaben die festen Producte lange, gut ausgebildete, harte, glänzende Spiesse, die meistens an beiden Enden zugespitzt waren, bei rascherem Erkalten wurden auch wohl kleinere prismatische Krystalle erhalten, während in den Mutterlauge[n] sich ausser etwas öligen Producten noch ein anderer Kohlenwasserstoff befand. Die erwähnten spießigen Krystalle sind dieselben, von denen W. Doer in diesen Berichten V. 795 spricht; sie besaßen ganz den Habitus eines chemischen Individuums, schmolzen constant bei $83-84^0$

und änderten, abgesehen von der Grösse und guten Ausbildung, ihre Form und ihre Eigenschaften durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nicht. Gleich anfangs fiel mir jedoch bei diesem Umkrystallisiren auf, dass nach dem Auskrystallisiren der Spiesse in der Mutterlauge eine nicht unerhebliche Menge Substanz gelöst blieb, welche sich bei längerem Stehen derselben abschied, aber durch Form und den weniger constanten Schmelzpunkt so wesentlich von dem zuerst Krystallisirten verschieden war, dass ich auf den Gedanken kam, jene anscheinend einheitlichen Krystalle seien keine chemische Individuen, sondern ein in bestimmter Form krystallisirendes Gemenge verschiedener Körper. Diese Ansicht hat sich im Verlaufe der Untersuchung als völlig richtig erwiesen; es ist mir nicht allein gelungen, die mehrfach erwähnten bei 83—84° schmelzenden Krystalle in zwei durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit verschiedene Kohlenwasserstoffe zu zerlegen, sondern ich habe jene Krystalle auch aus den reinen Kohlenwasserstoffen durch Lösen eines Gemisches derselben in heissem Alkohol beliebig wieder herstellen können. Es finden hier also ähnliche Verhältnisse Statt, wie sie kürzlich von Fittig u. Ramsay beim para- u. isotoluyls. Calcium beobachtet worden sind. Die genannten Chemiker nahmen Isomorphismus für den Grund des von ihnen beobachteten Verhaltens an; ich lasse es dahin gestellt sein, ob hier dieselbe Erklärung zutreffen würde, da ich aus den reinen Kohlenwasserstoffen keine messbaren Krystalle erhalten konnte; unmöglich scheint es mir nicht, dass auch bei nicht isomorphen Substanzen ein derartiges Zusammenkrystallisiren vorkommen kann. In welchen Verhältnissen dieses Zusammenkrystallisiren stattfindet, vermag ich nicht anzugeben, anscheinend sind dieselben wechselnd, doch sprechen verschiedene Beobachtungen dafür, dass der Kohlenwasserstoff I immer in überwiegender Menge vorhanden ist.

Der eine Kohlenwasserstoff (I) krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen flachen, stark glänzenden Blättchen; aus verdünnten heissen Lösungen erhält man grosse, durchsichtige Blätter oder dünne, meist schiefwinklige Tafeln. Eine alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten unregelmässig begrenzte, concentrisch gehäufte Täfelchen. In heissem Alkohol ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich, in kaltem sehr wenig; eine heisse, nicht zu verdünnte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen Blättchen; Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen ihn leicht; etwas weniger lösend wirkt Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 86°, der geschmolzene Kohlenwasserstoff erstarrt beim langsamen Abkühlen nicht krystallinisch, sondern bleibt völlig durchsichtig; bei der Berührung mit einem festen Körper oder bei schwachem Erwärmen tritt sofort Krystallisation ein. Der Erstarrungspunkt liegt bei etwa 78°. Mit Pikrinsäure geht er keine Verbindung ein.

Der zweite Kohlenwasserstoff krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in langen schmalen flachen Nadeln, welche schönen Seidenglanz zeigen. Er ist in den oben genannten Lösungsmitteln bei weitem löslicher wie der Kohlenwasserstoff I, schmilzt bei 78° und erstarrt bei 68° . Langsam abgekühlt erstarrt er zu einer klaren amorphen Masse, welche bei der Berührung krystallinische Struktur annimmt. Mit Pikrinsäure geht er ebenfalls keine Verbindung ein.

Die Reindarstellung beider Kohlenwasserstoffe hat viele Mühe gekostet; ich habe, nachdem ich an dem Vorhandensein zweier verschiedener Körper nicht mehr zweifeln konnte, alle möglichen Lösungsmittel versucht, und bin schliesslich durch Behandeln des Gemisches mit Aether, worin sich wesentlich der Kohlenwasserstoff II löst, häufiges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, neues Behandeln mit Aether etc. für den Kohlenwasserstoff I zum Ziele gelangt.

In den verschiedenen Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen, besonders in den zuerst erhaltenen war der Kohlenwasserstoff II enthalten; er war darin von einem andern Körper begleitet, dessen Entfernung nur mit Aufopferung von ziemlich viel Material gelang. Beim Umkrystallisiren aus verhältnissmässig viel Alkohol wurde immer nur eben erkalten gelassen, dann die Flüssigkeit rasch von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, etwas eingedampft und wieder in ähnlicher Weise verfahren. Der Kohlenwasserstoff II krystallisirt nämlich schon beim Erkalten, während die übrigen Produkte, die ich bis jetzt noch nicht rein erhalten konnte¹⁾, erst nach längerem Stehen oder beim Schütteln sich abscheiden. Hier sowohl wie oben bei I wurde das Umkrystallisiren aus heissem Alkohol so lange fortgesetzt bis der durch Eintrocknen der Mutterlauge erhaltene Rückstand denselben Schmelzpunkt zeigte, wie die ausgeschiedenen Krystalle.

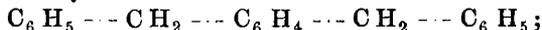
Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe gab gut stimmende Zahlen, aus denen sich jedoch mit Sicherheit keine Formel berechnen lässt, weil die hier in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe in ihrer procentischen Zusammensetzung sehr wenig von einander abweichen; erst das Studium der Derivate besonders der Oxydationsprodukte kann hierüber entscheiden. Ich halte beide für isomere Dibenzylbenzole: $C_{20}H_{18}$, doch kann immerhin der eine ein Tribenzylbenzol: $C_{27}H_{24}$ sein. Beide Verbindungen müssen als normale Produkte der Reaction angesehen werden; verliert der Benzolkern 1 At. Wasserstoff und tritt an dessen Stelle $1 C_6H_5 - - CH_2$, so wird Benzylbenzol gebildet, findet dieselbe Reaction gleichzeitig an 2 oder 3 Wasserstoffatomen statt, so entsteht Di- oder Tribenzylbenzol. Möglich wäre es aber auch, dass schon entstandenes Benzyl-

¹⁾ Diese Produkte, welche in kleinen warzigen Krystallen auftreten, enthalten vielleicht noch einen dritten Kohlenwasserstoff.

benzol Veranlassung zur Bildung weiterer Produkte giebt, sich also dem Benzol analog verhält. Geht eins der im Benzylbenzol:



enthaltenen Phenyle die Reaction ein, so erhält man Dibenzylbenzol:



nehmen aber beide daran Theil, so entsteht ein mit dem Tribenzylbenzol isomerer Kohlenwasserstoff:



Bei der Oxydation mit Chromsäure werden wahrscheinlich sämtliche CH_2 in ebensoviele CO verwandelt werden, und die Zusammensetzung der entstehenden Ketone wird die Molekulargrösse des betreffenden Kohlenwasserstoffs erkennen lassen.

Das Dibenzylbenzol enthält die Reste von 2 Mol. Toluol und 1 Mol. Benzol; bei normal verlaufender Reaction wird es eine Tri-nitro- und eine Triamidoverbindung liefern. Letztere hat aber dieselbe Zusammensetzung wie das Leukanilin, und da wirft sich fast von selbst die Frage auf, ob nicht nahe Beziehungen zwischen jenem Kohlenwasserstoff und dieser Base existiren, ob nicht bei der Bildung des Rosanilins ähnliche Kohlenwasserstoffcondensationen Statt finden, wie bei den Reactionen, welche der Bildung meiner Kohlenwasserstoffe zu Grunde liegen.

Auf den ersten Blick hat dieser Gedanke viel Bestechendes; die Bildung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin durch oxydirend wirkende Reagentien oder durch Einwirkung von Jod reiht sich ungezwungen an die von mir beobachteten Condensationen und noch besser an die von Schützenberger¹⁾ vor Kurzem mit Hülfe von Jod bewirkten. Was diese letzteren anbelangt, so verlaufen sie meiner Ansicht nach in ganz ähnlicher Weise wie die durch Zink und Benzylchlorid hervorgerufenen.

Ein wichtiges Argument gegen die eben erwähnte Auffassung des Leukanilins, resp. Rosanilins bildet aber die von verschiedenen Seiten beobachtete leichte Spaltbarkeit des letzteren bei Einwirkung wenig energisch wirkender Reagentien, eine Spaltbarkeit, welche ein Derivat des Dibenzylbenzols nicht zeigen kann. Ich unterdrücke deshalb vorläufig jede weitere theoretische Ausführung des Gegenstandes, werde denselben aber bei der Fortsetzung meiner Untersuchung nicht aus den Augen verlieren.

¹⁾ Compt. rend. 75. 1767.