

man eine grosse Ausbeute an Arsenwasserstoff, welcher sehr wenig freien Wasserstoff beigemischt enthält. — Obzwar diese Methode sehr mühselig und gefährlich ist, so ist sie doch der Entwicklung des Arsenwasserstoffs aus Arsenhaltigem Zink vorzuziehen, wenn es sich um reines Gas handelt. — Auch ist die Ausbeute an Arsenwasserstoff bei der letzteren Methode viel geringer, da das meiste Arsen metallisch zurückbleibt.

Schliesslich will ich noch etwas über den sogenannten festen Arsenwasserstoff bemerken. — Alle Rückstände die bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalten werden, hat man für festen Arsenwasserstoff angesehen; in der Regel ist dies nicht richtig, da die Rückstände entweder metallisches Arsen oder bei den Alkalimetallen Arsen mit wenig Arsenwasserstoff (fest) gemischt sind; eine Ausnahme hievon machen die constanten Kalium- oder Natriumverbindungen, die durch Glühen der genannten Metalle im Arsenwasserstoffströme erhalten werden; diese liefern bei der Einwirkung von Wasser neben reichlichem gasförmigen Arsenwasserstoff einen braunen sammtartigen Rückstand, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet Arsenwasserstoff von der Formel AsH liefert.

| Berechnet. | | | Gefunden. | | | | |
|------------|----|--------|-----------|-------|------|------|------|
| 75 | As | 98.98 | 98.72 | 98.65 | — | — | — |
| 1 | H | 1.32 | — | — | 1.04 | 1.51 | 1.13 |
| 76 | | 100.00 | | | | | |

Bei diesen Versuchen ist grosse Vorsicht nöthig, da das Arsenatrium schon an feuchter Luft reichlich Arsenwasserstoff entwickelt. Alle anderen Gemenge von Arsen mit Natrium liefern neben AsH Arsen. Arsenzink mit Säuren behandelt hinterlässt Arsen, welches zinkhaltig ist, jedoch scheint das Gemenge keine constante Zusammensetzung zu besitzen.

Prag, im März 1873.

74. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Vierte Mittheilung.

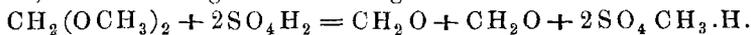
(Eingegangen am 11. März.)

I. Formaldehyd und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bei den in der vorigen Mittheilung¹⁾ beschriebenen Condensationen des Formaldehydes mit aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte anstatt des reinen Aldehydes die Essigsäureverbindung desselben an-

¹⁾ Diese Ber. V, S. 1094.

gewendet werden, weil die concentrirte Schwefelsäure die Essigsäure schon in der Kälte abspaltet. Es hat sich nun gezeigt, dass das Acetal des Formaldehydes, das Methylal, ebenso wirkt und schon in der Kälte ein Verhalten zeigt, welches es wahrscheinlich macht, dass der Aldehyd durch die concentrirte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, etwa nach folgender Gleichung:



Dabei tritt aber weder gasförmiger noch fester Formaldehyd auf, vermuthlich weil sich eine Verbindung desselben mit Schwefelsäure bildet, entsprechend dem Chloralsulfat, mit dessen Untersuchung Hr. Grabowski beschäftigt ist. Erwärmt man die Mischung von Methylal und concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich der stechende Geruch des Aldehyds, und es bildet sich ein Sublimat von der festen Modifikation desselben.

Die Verbindungen des Formaldehydes werden durch dies Verhalten des Methylals viel leichter zugänglich gemacht, da man es nach Malaguti's Vorschrift durch Destillation von Holzgeist, Schwefelsäure und Braunstein pfundweise bereiten kann; ich bin daher auch im Stande gewesen, die in der vorigen Mittheilung angedeuteten Verbindungen desselben in grösseren Quantitäten zu bereiten und genauer zu studiren.

Formaldehyd und Benzol.

Ein Gemisch von 40 Grm. Methylal, 120 Grm. Benzol und 400 Grm. Eisessig wurde mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt, bis sich der grösste Theil des Benzols als leichtere Schicht abgeschieden hatte, und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelrothen Flüssigkeit wurden dann 2000 Grm. Schwefelsäure in zuerst kleinen, später grösseren Portionen unter sorgfältigem Abkühlen zugesetzt, die Masse nach einigen Stunden in Wasser gegossen, mit Aether durchgeschüttelt, und das ätherische Extract nach dem Abfiltriren von einer geringen Menge eines unlöslichen braunen Harzes der Destillation unterworfen. Hierbei wurden dreierlei Produkte erhalten:

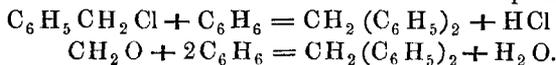
1) Diphenylmethan, welches nach einmaligem Fraktioniren vollständig erstarrte und alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des nach Zincke dargestellten Benzylbenzols besitzt.

2) ein Kohlenwasserstoff, der bei einer höheren Temperatur übergang und sofort zu einer Masse grosser Krystalle erstarrte. Beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol wurden anfangs auch grosse Krystalle erhalten, nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation schied sich der Körper aber in feinen weissen Blättchen aus, die auch bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol die Flüssigkeit zu einer festen, weissen Masse erstarren liessen und bei 83—84° schmelzen. Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass dieser Körper

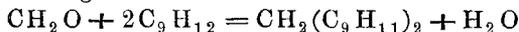
identisch ist mit dem von Zincke¹⁾ jüngst als Kohlenwasserstoff I beschriebenen Produkte der Einwirkung von Benzylchlorür auf Benzol; ich beabsichtige daher denselben auch nicht weiter zu untersuchen, in der Voraussetzung, dass dies von Zincke geschehen wird.

3) ein noch höher siedender Kohlenwasserstoff, der undeutlich krystallinisch erstarrt, aus Alkohol in krümlichen Krystallen krystallisiert und daher wahrscheinlich ein Gemenge ist.

Vergleicht man nun das Ergebniss dieser Reaction mit dem Vorgang, welcher nach Zincke bei der Einwirkung des Benzylchlorür auf Benzol stattfindet, so stellt sich eine vollständige Uebereinstimmung heraus. Das erste Produkt ist in beiden Fällen Diphenylmethan:



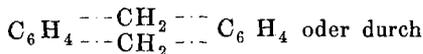
Auch das unter 2) besprochene Gemenge scheint identisch mit dem höher siedenden Produkte der Zincke'schen Reaction zu sein, nur dass in unserem Falle der von diesem Chemiker mit I bezeichnete Kohlenwasserstoff zu überwiegen scheint, da derselbe viel leichter rein erhalten werden kann. Die Ausbeute ist ziemlich beträchtlich, aus den 40 Grm. Methylal wurden 15 Grm. reines Benzylbenzol und 10 Grm. von dem reinen Kohlenwasserstoff I erhalten. Erinnerung man sich ferner an die Bildung des Dimesitylmethans, welche nach folgender Gleichung stattfindet:



so kann die Art und Weise der Einwirkung des Formaldehydes auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure als festgestellt betrachtet werden.

Formaldehyd und Diphenylmethan.

Von besonderem Interesse für die Untersuchung der Einwirkung des Formaldehydes auf Benzol war es, diesen Körper mit dem ersten Reactionsprodukt, dem Diphenylmethan, zusammenzubringen, um zu sehen, ob der daraus resultirende Körper unter den Nebenprodukten der ersten Reaction vorhanden wäre. Diphenylmethan verbindet sich mit dem Formaldehyd unter ähnlichen Bedingungen, wie das Benzol, und liefert einen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden ungefähr bei 90° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der verschieden von dem Kohlenwasserstoff I ist. Seine Formel kann wohl nur durch



$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4 \text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4 \text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$
ausgedrückt werden; mir ist wegen des hohen Siedepunktes die letztere Formel wahrscheinlicher.

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 119.

Formaldehyd und Diphenyl

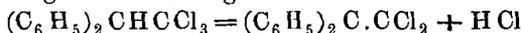
geben einen aus Chloroform in kleinen Krystallen anschliessenden Kohlenwasserstoff, der in Arbeit ist.

Bemerkenswerth ist bei den besprochenen Reaktionen die Leichtigkeit, mit der der Formaldehyd in die verschiedenen Kohlenwasserstoffe eingreift, wodurch man gezwungen ist die Schwefelsäure mit viel Eisessig zu verdünnen, um die Bildung complicirter härzartiger Produkte zu vermeiden. Es gleicht hiernach die Wirkung des Formaldehydes bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mehr dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure als dem der englischen. Der Eintritt von Kohlenwasserstoffen in das Benzol beeinträchtigt die Reaction nicht, soweit der Versuch angestellt werden konnte, die Substitution von einem Chlor oder Brom lässt sie langsamer verlaufen, Nitrobenzol, Anilin und chlorreichere Substitutionsprodukte, sowie Benzoessäure wirken nicht auf Formaldehyd.

II. Substitutionsprodukte des Aldehyds und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Chloral und Benzol.

Die in der vorigen Mittheilung beschriebene Verbindung von Chloral und Benzol zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung nach folgender Gleichung:



und giebt das Diphenyldichloräthylen, welches aus Alkohol in grossen, sehr flachen Prismen krystallisirt, die bei 80° schmelzen. Diese Reaction findet bei allen ähnlichen Verbindungen mit grosser Leichtigkeit statt.

Dichloraldehyd und Benzol.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man Dichloracetal mit Benzol und Schwefelsäure. Der Körper krystallisirt sehr leicht und verhält sich ganz wie die Chloralverbindung. Bromacetal soll in derselben Weise behandelt werden. In Arbeit sind ferner noch folgende prachtvoll krystallisirende Verbindungen, die sich alle ganz ähnlich verhalten:

Toluol und Chloral,
 Monochlorbenzol und Chloral,
 Monobrombenzol und Chloral,
 Benzol und Bromal.

Die Verbindung von Xylol und Chloral scheint nicht zu krystallisiren. Aldehyd und Acetal wirken nicht in der beschriebenen Weise, wahrscheinlich weil der Aldehyd zu schnell von der Schwefelsäure zersetzt wird.

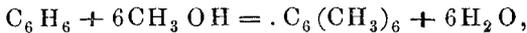
Unter den kohlenstoffreicheren Aldehyden wirkt das Croton-

chloral ebenso wie Chloral unter Bildung einer ausgezeichnet schön krystallisirenden Substanz. Hiernach dürfte die Beständigkeit des Aldehydes gegen Schwefelsäure eine Bedingung für das Gelingen der Reaction zu sein. Allein genügt diese Einschränkung jedoch nicht, da der phenylirte Formaldehyd, das heisst das Bittermandelöl gegen Schwefelsäure beständig ist, aber doch nicht oder nur sehr schwach auf das Benzol wirkt.

III. Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Alkohole vereinigen sich unter denselben Bedingungen mit den Kohlenwasserstoffen wie die Aldehyde und zwar mit besonderer Leichtigkeit der Allylalkohol. Bringt man Allylalkohol und Eisessig mit Benzol oder den Homologen desselben zusammen, so erhält man auf Zusatz von Schwefelsäure eine schmierige Masse, die bei der Destillation sehr hoch siedende nicht krystallisirbare Kohlenwasserstoffe liefert. Besonders glatt verhält sich das Mesitylen gegen Allylalkohol. Das Hauptprodukt ist ein dickflüssiger Kohlenwasserstoff, der etwa bei dem Siedepunkte des Quecksilbers übergeht. Daneben bildet sich ein fester aus Aceton krystallisirender in geringer Menge.

Aethyl- und Methylalkohol mit Benzol und Schwefelsäure gemischt, geben ähnliche hoch siedende flüssige Kohlenwasserstoffe, jedoch in nicht grosser Menge. Was den Vorgang bei diesen Reactionen betrifft, so liegt der Gedanke sehr nahe, dass er unter andern durch folgende Gleichung ausgedrückt werden könne.



wodurch diese Reaction der von Hofmann bei hohen Temperaturen beobachteten Bildung von Homologen des Anilins entsprechen würde. Da aber auch einige experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind, so enthalte ich mich vorläufig einer bestimmten Aeusserung und möchte nur die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung ankündigen.

Strassburg, den 9. März 1873.

75. Julijan Grabowski: Ueber einige Naphtalin-Verbindungen.

(Eingegangen am 11. März.)

Nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. A. Baeyer verbindet sich Chloral mit Benzol unter Wasser-Austritt und giebt Diphenyltrichloräthan. Naphtalin verhält sich, wie in folgendem gezeigt wird, ebenso.