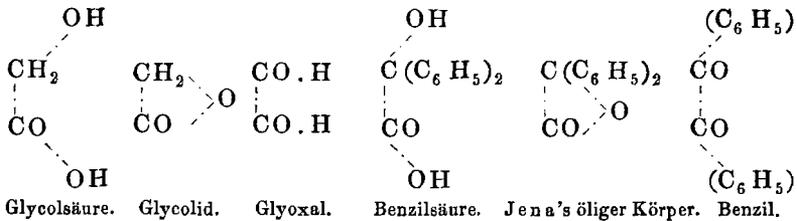


haben die Untersuchungen Jena's genügend bewiesen, dass sie den Strukturformeln $(C_6 H_5)_2 C(OH) \cdots CO(OH)$ entspricht. Sie entsteht aus dem Benzil nur unter gewissen Bedingungen, wahrscheinlich in Folge einer Umsetzung der Atomcomplexe, welche durch bekannte Farbenreaction begleitet ist. Ist aber die Menge von Aetzkali hinreichend, so gibt das Benzil, seiner Struktur gemäss, nur Benzoesäure, worauf schon Jena aufmerksam machte. Die Rückbildung des Benzils aus Benzilsäure kann hiermit nicht so leicht geschehen, und meiner Ansicht nach ist der von Jena durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzilsäure, unter anderen Produkten erhaltene ölige Körper, nicht unreines und in Folge dessen unkrystallisirbares Benzil, sondern eine mit diesem Körper isomere Verbindung, welche gegenüber der Benzilsäure und dem Benzil dieselbe Stellung einnimmt wie das Glycolid gegenüber der Glycolsäure und dem Glyoxal



Lemberg, den 4. April 1873.

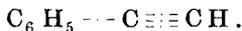
145. Br. Radziszewski: Ueber die Einwirkung des Broms auf siedendes Aethylbenzol.

(Eingegangen am 8. April.)

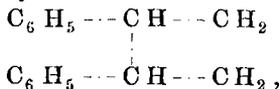
Seit einer gewissen Zeit mit den Untersuchungen der Phenyl-essigsäure und ihr verwandter Körper mich befassend, lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf den von Berthelot erhaltenen Styrylalkohol, welcher als isomer mit dem Phenylisöäthylalkohol, dieselbe Stellung gegenüber der Phenyl-essigsäure einnehmen muss, wie Aethylalkohol gegenüber der Essigsäure. Um dieses Verhältniss ersichtlich zu machen, will ich den Styrylalkohol einer Oxydation mittelst geeigneter Mittel unterwerfen, in der Hoffnung, auf diese Weise die Phenyl-essigsäure zu erhalten. Bei der Wiederholung der Arbeiten Berthelot's stiess ich auf Schwierigkeiten bei der Darstellung des Phenylbromäthyls. Berthelot beschreibt diesen Körper als eine „schwere, zwischen 200—210° C. siedende Flüssigkeit“. Thorpe konnte aber einen solchen Körper nicht erhalten, und Fittig, sich auf das analoge Verhalten des Chlors gegen Aethylbenzol stützend,

erklärte die Eigenschaften des Berthelot'schen Körper für unwahrscheinlich. Meinerseits kann ich nur die Angaben Thorpe's und Fittig's vollkommen bestätigen. Das Produkt der Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol, sowohl mit Wasser gewaschen und getrocknet, wie auch nicht gewaschen, der Destillation unterworfen, zersetzt sich vollständig. Bromwasserstoff entwickelt sich dabei sehr reichlich; das Thermometer bleibt eine gewisse Zeit hindurch constant bei 145—150° C., hierauf steigt es allmählig ohne Unterbrechung bis 190° C. Bei diesem Wärmepunkte bleibt in der Retorte eine schwarze Masse, welche gewöhnlich krystallinisches Bibromstyrol enthält. Das Destillat noch einmal der Destillation unterworfen, verhält sich ganz analog, so dass man auf diese Weise beträchtliche Mengen von Styrol erhalten kann. Ich habe mich aber überzeugt, dass man fast vollkommen reines, nur etwas gefärbtes Phenylbromäthyl leicht und in beliebigen Quantitäten durch Einwirkung eines geringen Ueberschusses von Brom auf bis 140° C. erhitztes Aethylbenzol erhalten kann. Das Produkt der Einwirkung wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und hierauf in eine Kältemischung gegeben, um das Bibromstyrol herauskrystallisiren zu lassen. Die abgegossene Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle ausscheiden, ist fast reines Phenylbromäthyl, welches für die meisten Zwecke sich verwenden lässt. Aus dem so dargestellten Körper erhielt ich in beträchtlicher Menge Styrylalkohol, dessen Eigenschaften und Verhalten gegen Oxydationsmittel ich nächstens näher beschreiben werde. Ich will nur hier jetzt erwähnen, dass man bei Anwendung von zwei Molekülen Brom auf ein Molekül Aethylbenzol, welches in einem Oelbade bis auf 145 bis 150° C. erhitzt ist, leicht eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_8 H_8 Br_2$ erhält. Dieser Körper ist weiss, krystallisirt aus Aether in undeutlichen Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 68—69° C. Im trockenen Zustande zersetzt er sich, indem er eine röthliche Färbung annimmt; in feuchtem Zustande (unter Wasser) dagegen, zersetzt er sich selbst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nicht. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis auf 190° C. erhitzt, giebt er keinen Aldehyd der Phenyllessigsäure, nur Bromwasserstoffsäure und das angenehm riechende Bromstyrol $C_6 H_5 - - - C Br = = = C H_2$. Dieses Verhalten zeigt auf's deutlichste, dass der erhaltene Körper mit dem Bibromstyrol $C_6 H_5 - - - C H Br - - - C H_2 Br$ identisch ist. — In der Absicht aus dem Bibromstyrol Pyren zu erhalten, wurde dasselbe durch schwach glühende, mit gebranntem Kalk gefüllte Porcellanröhren geleitet. Ich erhielt dabei wesentlich zwei Produkte: 1) einen bei 140° C. siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_8 H_6$. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt derselbe einen gelben, mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung

einen lichtgrauen Niederschlag. Diese Eigenschaften beweisen zur Genüge seine Identität mit Glaser's Acetylnylbenzol:



2) einen, nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei etwa 119° C. schmelzenden und in Blättchen krystallisirenden Körper, welcher in Benzol gelöst mit Pikrinsäure eine schöne rothe Färbung hervorruft. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ergab aber keinen rothen Niederschlag, noch Färbung, was die Abwesenheit des Pyrrens zu beweisen scheint. Leider blieb mir von diesem Körper, welcher möglicherweise identisch ist mit dem von Engler und Leist neuerdings entdeckten Polystyrol



so wenig, dass ich eine Verbrennung nicht ausführen konnte.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Phenylbromäthyl mit Aethylbenzol erhielt ich den Kohlenwasserstoff



Meine vorläufigen Versuche durch Einwirkung der Hitze Pyrren aus diesem Kohlenwasserstoff zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. Auch die Einwirkung von überhitztem Wasser auf Phenylbromäthyl verläuft anders wie auf Chlorbenzyl. Ueber diese Reactionen hoffe ich in Zukunft Näheres mittheilen zu können.

Lemberg, den 4. April 1873.

146. Ernst Schmidt: Ueber Nitroanthracen und dessen Derivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Wichelhaus.)
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich eine vorläufige Notiz über das Nitroanthracen und die Produkte, welche bei der Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure entstehen, veröffentlicht. Obschon in der Zwischenzeit die Untersuchungen über diese Gegenstände nicht zum Abschluss gekommen sind, so veranlassen mich doch besondere Umstände schon jetzt einige weitere Mittheilungen zu machen, namentlich über den bei der Reduction entstehenden, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, so weit wenigstens, als es erforderlich scheint, um denselben als neu zu charakterisiren.

¹⁾ Diese Berichte V, S. 930.