

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
$(C_6 H_4 Br CH_3 \cdot SO_3)_2 = 502$	78.56 pCt.	—	—
Ba = 137	21.44 -	21.4	21,04 Ba.
639	100.00		

Es entspricht also auch die Analyse dieser Krystalle der Formel:



Die letzte Mutterlauge dieser letzten Krystalle über Schwefelsäure eingedunstet hinterliess ebenfalls nur eine kleine Menge derselben Blätter.

Es ist uns daher nicht zweifelhaft, dass aus dem Metabromtoluol nur eine Sulfosäure entsteht. Wir werden aber die Untersuchung wiederholen und ebenfalls andere Abkömmlinge des Metabromtoluol darstellen.

229. H. Hübner und F. Bente: Ueber Benzylchlorid und über die gleichartige Wirkung von Chlor und Salpetersäure auf dasselbe.

Der eine von uns hat schon früher gemeinsam mit Heinzerling die Frage zu untersuchen begonnen: ob sich alle Grundstoffe oder Gruppen von entschieden gleichartiger Beschaffenheit, also ausgesprochen chemisch-negativer (oder saurer) oder chemisch-positiver (oder basischer) Natur bei Vertretung des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen ganz gleichartig verhalten, also dasselbe Wasserstoffatom ersetzen.

Wie schon in der angeführten Abhandlung angegeben ward, hat man weitaus in der Mehrzahl der Fälle ein durchaus gleichartiges Verhalten gleichartiger Bestandtheile gegen die Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge (also vielleicht gegen alle Verbindungen) beobachtet.

Aber man hat auch Ausnahmen von diesem so wahrscheinlich erscheinenden Gesetz beobachtet. Diese Ausnahmen bestehen meist nur in flüchtigen Beobachtungen, die wenig Anspruch auf Beachtung haben. Nur ein Ausnahmefall ist genau untersucht und verdient eine gründliche Würdigung, da er leicht auf einem sehr begreiflichen Irrthum beruhen kann.

Beilstein und Kuhlberg¹⁾ haben nämlich beobachtet, dass aus dem Benzylchlorid (Benzolchlorid) $C_6 H_5 \cdot CHCl_2$ und Chlor Parachlorbenzylchlorid $C_6 H_2 Cl H_2 \cdot CHCl_2$ und daraus bei Oxydation Parachlorbenzoesäure entsteht, dagegen aus demselben Benzylchlorid und Salpetersäure eine Nitroverbindung, die oxydirt Meta-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 333.

nitrobenzoësäure ($C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot H \cdot COOH$, 1 : 3) giebt, statt, wie man erwarten sollte, Paranitrobenzoësäure



Da das Benzylchlorid durch Wasser allein oder noch leichter neben Oxydationsmitteln, wie in diesen Versuchen, in Benzaldehyd und Benzoësäure übergeht, so konnte die beobachtete Nitrobenzoësäure aus diesen Verbindungen und nicht aus dem Nitrobenzylchlorid entstanden sein. Diese Vermuthung wird durch die nachfolgenden Versuche bestätigt, welche die von Beilstein und Kuhlberg beobachtete Einwirkung von Chlor auf Benzylchlorid vollständig bestätigen. Die über die Nitrirung dieses Chlorids gemachten Angaben bedürfen aber einer anderen Deutung.

Das nach dem Verfahren von Beilstein, Kuhlberg und Neuhof dargestellte Benzylchlorid siedete bei $212-214^{\circ}$ (Quecksilberfaden im Dampf), seen spec. Gew. ist bei $16^{\circ} = 1.295$. Das Chlorid gab oxydirt nur Benzoësäure.

Dies Benzylchlorid gab nach Beilstein's Vorschrift mit Jod versetzt und mit Chlor behandelt ein Oel, das nicht sehr stetig siedete, der zwischen $255^{\circ}-260^{\circ}$ (Quecksilberfaden im Dampf) siedende Theil musste das gesuchte Monochlorbenzylchlorid $C_6H_2ClH_2 \cdot CHCl_2$ sein. Bei der Oxydation gab dies Chlorid eine Säure, die bei 200° schmolz, also mit Benzoësäure verunreinigte Parachlorbenzoësäure sein konnte. Die Analyse ihres Bariumsalzes bestätigte diese Annahme, da sie zu folgender Formel führte:



Das noch unbekannt Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden, kleinen leicht löslichen Blättchen.

Es ist auffällig, dass man hier, wie schon Beilstein und Kuhlberg bemerken, die Parachlorbenzoësäure stets verunreinigt erhält, so dass ihr Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt ist, ohne dass die Verunreinigung auf die Salzanalyse Einfluss hat. Ob diese Verunreinigung nur beigemengter Benzoësäure zuzuschreiben ist, oder ob nicht diese Parachlorbenzoësäure mit Meta- (oder Ortho- $[?]$)chlorbenzoësäure vermischt ist, müssen wir vorläufig unentschieden lassen.

Nachdem, wie aus der vorhergehenden Untersuchung über Chlor-toluole hervorgeht, nachgewiesen worden ist, dass aus Chlor und Toluol bei Gegenwart von Jod zwei Monochlortoluole ($C_6H_4Cl \cdot CH_3$) das sogenannte Para- und Orthochlortoluol entstehen, ist es klar, dass sehr wahrscheinlich auch aus dem $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und vielleicht sogar dem $C_6H_5 \cdot CCl_3$ unter gleicher Behandlung ebenfalls isomere Verbindungen entstehen können. Das $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ wird sich dem Toluol und $C_6H_5 \cdot CCl_3$ der Benzoësäure ähnlich verhalten. Dieser Annahme widersprechen die Versuche von Beilstein und Kuhlberg, nach ihnen soll sich Chlor und Jod gegen $C_6H_5 \cdot CH_3$

und $C_6H_5CCl_3$ ganz gleich verhalten, nicht wie Chlor gegen $C_6H_5CCl_3$ und $C_6H_5 \cdot COOH$; wir behalten uns vor, diesen merkwürdigen Punkt zu prüfen.

Beilstein und Kuhlberg und unsere Versuche haben aber sicher gestellt, dass Chlor aus $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ viel Parachlorbenzyl-dichlorid bildet, da das entstandene Chlorid bei Oxydation vorherrschend Parachlorbenzoësäure giebt.

Zunächst kam es uns nur darauf an nachzuweisen, dass dies vielleicht nicht ganz reine $C_6H_5CHCl_2$ auch beim Nitriren und darauf folgender Oxydation Paranitrobenzoësäure giebt; vielleicht neben isomeren Verbindungen. Konnte die Entstehung von Paranitrobenzoësäure nicht nachgewiesen werden, so war eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse unnütz, wir mussten dann erkennen, dass das negative Chlor und die negative Salpetersäure nicht gleichartig wirken.

Es wurde daher dasselbe Benzyl-dichlorid unter Abkühlung mit kaltem Wasser nitriert. Die sehr grossen Mengen von Benzoësäure und Bittermandelöl, die sich bildeten, wurden durch Sodalösung und saures schwefligsaures Ammon entfernt.

Die kleine zurückbleibende Menge von unangegriffenem Benzyl-dichlorid und nitrierten Benzylchloriden wurde darauf oxydiert. Bei der Oxydation musste Benzoësäure neben einer oder mehreren Nitrobenzoësäuren entstehen. Daher wurde das erhaltene Gemisch von Säuren anhaltend mit Wasser destilliert, die Nitrosäuren mussten dann im Rückstand bleiben. Wir erhielten so eine rückständige Säure, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 192 und 235° schwankte. Aus dieser Säure wurde das Bariumsalz dargestellt, das in grossen derben Tafeln krystallisierte. Die Wasser- und Bariumbestimmung des Salzes führten zur Formel:



Der Stickstoff in dieser Verbindung wurde nur qualitativ nachgewiesen. Der Schmelzpunkt der aus dem Bariumsalz abgeschiedenen Säure lag bei 238—239° [Paranitrobenzoësäure 240°]; sie bildete fächerartig vereinigte breite Nadeln.

Man sieht also Cl_2 und NO_2OH wirken vollständig gleichartig, die früheren Beobachtungen waren nur nicht ganz scharf. Einen weiteren Ausbau dieser Versuche behalten wir uns vor.

Im Verlauf dieser Untersuchung wurde alkoholisches Ammoniak mit Benzyl-dichlorid anhaltend gekocht, es entstand reichlich:

1) Benzyläthoxylchlorid $C_6H_5 \cdot CH \cdot Cl \cdot OC_2H_5$. Siedep. 210—212°. Das Ammoniak wirkt also hier mit dem Alkohol wie $NH_4 \cdot OC_2H_5$, entsprechend dem $NaOC_2H_5$. Neben diesem Chlorid entsteht in kleiner Menge eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung mit dem Schmelzpunkt 230°.

2) Aus diesem Benzyläthoxychlorid entsteht beim Eintragen in ganz starke Salpetersäure sehr leicht Nitrobenzoësäureäther $C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot H \cdot COOC_2H_5$ neben einem Oel, vielleicht eine isomere Verbindung. Der Aether bildet derbe, grosse Krystalle, die bei 44^0 schmelzen. Kalilauge scheidet aus denselben bei 142^0 schmelzende Metanitrobenzoësäure ab.

Derselbe Aether konnte leicht aus dem Aethyläther der Benzoësäure auf gleiche Art gebildet werden.

Göttingen, den 18. Juni 1873.

230. L. Carius: Ueber Absorption von Ozon in Wasser.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 22. Juni.)

In einer frühern Mittheilung ¹⁾ habe ich bewiesen, dass entgegen der Angabe der meisten Chemiker ²⁾ das Ozon ohne Veränderung in nicht unerheblicher Menge vom Wasser absorbiert wird. Zugleich habe ich bemerkt, dass, weil das Ozon immer nur mit viel Sauerstoff gemischt und auch dieses Gemenge nicht längere Zeit hindurch von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, es gegenwärtig fast unmöglich erscheint, die Absorptionsgrösse des Ozons zu bestimmen, und mich aus diesem Grunde auf Feststellung der genannten Thatsache beschränkt. Eine Mittheilung von Rammelsberg ³⁾ veranlasst mich indessen, meine Versuche vollständiger zu veröffentlichen.

Da die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege für einigermassen exacte Versuche hier fast ausgeschlossen ist, so habe ich dasselbe ausser durch Electrolyse durch electriche Entladung dargestellt, wobei ich mich im Wesentlichen der vortrefflichen Methode von Houzeau, durch sogen. dunkle Electrification ⁴⁾, bedient habe; dieselbe gestattet nicht allein unter Anwendung von reinem Sauerstoff ein sehr ozonreiches Gasgemenge zu erhalten, sondern es ist auch bei Luft die Menge der gebildeten salpetrigen Säure kleiner als bei sichtbarem Ueberschlagen der Funken; und diese Bildung findet nach Houzeau's und meinen eigenen Versuchen gar nicht mehr statt, wenn der Sauerstoff mit etwas Luft (nach Houzeau 6.7 pCt. N) verunreinigt war.

¹⁾ Diese Berichte V, S. 520.

²⁾ Nur Soret hat bestimmt angedeutet, dass Ozon im Wasser absorbierbar sei; die mir wohl bekannt gewesene Angabe darüber von Meissner bezieht sich auf nicht sicher reines Ozon, weshalb sie hier nicht in Betracht kam; Rammelsberg erwähnt auch Houzeau, von dem mir indessen eine Angabe über Absorbirbarkeit auch jetzt noch nicht bekannt ist.

³⁾ Diese Berichte VI, S. 603.

⁴⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4. série, t. XXII, p. 150.