

248. Plascuda und Th. Zincke: Zur Kenntniss des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die vor einiger Zeit von van Dorp ausgeführte Umwandlung des Benzyltoluols $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_3$ in Anthracen¹⁾ hat von Neuem die Aufmerksamkeit auf den ersteren Kohlenwasserstoff gelenkt; ganz besonders tritt jetzt die Frage nach der relativen Stellung der Gruppen $C_6H_5-CH_2$ und CH_3 im Benzolkern in den Vordergrund. Auf Grund jener synthetischen Darstellung des Anthracens könnte man geneigt sein, dem Benzyltoluol die Stellung 1, 2 zu geben, doch steht mit einer derartigen Annahme eine von Merz und Kollarits²⁾ gemachte Beobachtung nicht im Einklang. Letztere Chemiker fanden, dass ihr Tolyphenylketon (Zincke's Methylbenzophenon) bei der Oxydation die von dem Einen von uns aus dem Benzyltoluol erhaltenen Benzoylbenzoesäure liefere, beim Erhitzen mit Natronkalk aber in Benzol und 1, 4 Toluylsäure zerfalle. Diese Versuche ergaben für die Benzoylbenzoesäure die Stellung 1, 4 und somit dieselbe Stellung für das Benzyltoluol, aus welchem jene Säure durch einfache Oxydation erhalten wird.

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 753) theilen nun van Dorp und Behr neue auf denselben Gegenstand bezügliche Thatsachen mit. Die genannten Herren haben flüssiges und festes Tolyphenylketon, welches nach der Methode von Mertz und Kollarits dargestellt worden war, über erhitztes Bleioxyd und über erhitzten Zinkstaub geleitet. Das flüssige Keton lieferte hierbei Anthrachinon und Anthracen, das feste (1, 4) Keton liess sich weder in Anthrachinon noch in Anthracen überführen. Hieraus darf man wohl zunächst schliessen, dass, wenn überhaupt glatt verlaufende Reactionen stattfinden, nicht das feste Tolyphenylketon, welches der Benzoylbenzoesäure entspricht, und damit auch nicht das von dem Einem von uns untersuchte Benzyltoluol mit dem Anthracen in näherer Beziehung stehen und weiter, wenn dennoch aus jenem Benzyltoluol Anthracen dargestellt werden kann, dasselbe nicht dem Benzyltoluol, sondern einem andern Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich einem zweiten Benzyltoluol seine Entstehung verdanke. Diese letztere Schlussfolgerung deuten auch bereits van Dorp und Behr in ihrer Mittheilung an.

In der That besteht das aus Benzylchlorid und Toluol mit Zink dargestellte Benzyltoluol, wie wir gefunden haben, in den meisten Fällen, wenn vielleicht auch nicht immer, aus zwei Modificationen, insofern es bei der Oxydation neben der Benzoylbenzoesäure eine zweite

¹⁾ Diese Ber. V, 1070.

²⁾ Ibid. VI, 538.

isomere Säure lieferte. Die früher von dem Einen von uns nach derselben Richtung angestellten Versuche haben bekanntlich ein negatives Resultat ergeben, doch wurde schon damals die Ansicht ausgesprochen, die Reaction mochte nicht immer gleichmässig glatt verlaufen, dieses hat sich denn auch bei einem weiteren Studium des Benzyltoluols bestätigt; sowohl bei der wiederholten Darstellung des Kohlenwasserstoffs selbst, als auch einiger seiner Derivate, wurden Verschiedenheiten beobachtet, welche uns an der Individualität desselben zweifeln liessen. Ganz besonders führte uns das Studium der Benzyltoluolsulfosäuren auf diesen Gegenstand; beim Schmelzen jener Derivate mit Kalihydrat erhielten wir so complicirte und unentwirrbare Resultate, dass wir den Grund nur in dem angewandten Benzyltoluol suchen konnten und dieses deshalb einer sorgfältigen Prüfung unterwarfen.

Wir haben 200 Grm. Benzyltoluol in Mengen von 20 Grm. mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und die Oxydation, um tief eingreifende Zersetzung zu vermeiden, so geleitet, dass noch ein Theil des Kohlenwasserstoffes unoxydirt blieb und eine ziemliche Quantität von Keton erhalten wurde. Die Trennung der Produkte geschah durch Digestion mit Natronlauge, welche nun die entstandene Säure löste, und Behandeln des in Natronlauge unlöslichen Rückstandes von Chromoxyd, Natron und Kohlenwasserstoff mit concentrirter Salzsäure, wodurch die beiden letzteren abgeschieden wurden und von der Chromflüssigkeit abgehoben werden konnten. Aus der Natronlösung wurde der grösste Theil der Säure durch Salzsäure ausgefällt, der Rest aus der Mutterlauge durch Aether ausgezogen und die Gesamtmenge dann in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und mit Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag von benzylbenzoës. Baryt wurde abfiltrirt, aus der Mutterlauge die Säure abgeschieden und von Neuem in obiger Weise behandelt, so lange noch eine Ausscheidung von benzylbenzoës. Baryt erfolgte. Die aus der schliesslich restirenden Mutterlauge durch Salzsäure abgeschiedene Säure enthält Benzoësäure, Benzoylbenzoësäure und eine hoch schmelzende Säure, über deren Natur wir augenblicklich nichts Näheres mittheilen können; der Hauptmenge nach jedoch bestand sie aus der oben erwähnten mit der Benzoylbenzoësäure isomeren Säure, welche wir vorläufig als β -Benzoylbenzoësäure bezeichnen wollen. Wir haben diese Säure durch häufiges Umkrystallisiren des Rohproductes, wobei stets der schwer lösliche Theil zurückgelassen wurde, in reinem Zustande dargestellt.

Die β -Benzoylbenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie bedeutend leichter löslich ist wie die α -Säure, in langen breiten Nadeln, welche aus Aggregaten prismatischer Krystalle bestehen; ehe diese Nadeln sich bilden, trübt sich die Lösung von

ausgeschiedenen Oeltröpfchen merklich. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen oder schwach alkoholischen Lösung werden isolirte, gut ausgebildete, anscheinend monokline Prismen erhalten, welche häufig einen rhomboedrigen Habitus annehmen. Die Säure enthält über Schwefelsäure getrocknet, 2 Mol. Wasser, welche sie bei 100° verliert. Die wasserhaltige Säure schmolz bei $85-87^{\circ}$, die bei 100° getrocknete bei $127-128^{\circ}$; erstere verliert beim Schmelzen Wasser, so dass sich der Schmelzpunkt bei mehrmaligem Schmelzen erhöht.

Die Salze der Säure scheinen sämmtlich leicht löslich zu sein; der Aethyläther krystallisirt in glänzenden, schön ausgebildeten prismatischen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen, welche bei 58° schmelzen¹⁾.

Wir haben dann weiter das oben erwähnte Gemenge von Kohlenwasserstoff und Keton einer näheren Untersuchung unterworfen; vor Allem, um das von dem Einen von uns schon früher dargestellte, aber nur in flüssigem Zustand erhaltene Keton mit dem von Merz und Kollarits gewonnenen, mit welchem es seines Oxydationsproduktes wegen identisch sein sollte, näher zu vergleichen. Durch wiederholtes Fractioniren wurde sehr bald eine Trennung des Kohlenwasserstoffs vom Keton erreicht; letzteres ging von $305-315^{\circ}$ über, wurde aber selbst bei wochenlangem Aufbewahren nicht fest. Als ein Krystall von festem Tolyphenylketon, welches wir der Güte des Hrn. Professor Merz verdanken, hinzugefügt wurde, trat sofort Krystallisation ein. Das Ganze verwandelte sich in einem Brei reiner Krystallnadeln; dieselben wurden durch Abtropfen von flüssigen Theilen befreit, scharf ausgepresst und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, die erhaltenen, ausgezeichnet schön ausgebildeten Krystalle waren völlig übereinstimmend mit dem von Hrn. Merz uns übersandten. Der flüssige Theil, etwa das doppelte der Krystalle betragend, wurde von Neuem fractionirt; jetzt ging das meiste von $303-307^{\circ}$, nur wenig von $307^{\circ}-310^{\circ}$, noch weniger von $310-315^{\circ}$ über; zu allen Fractionen wurde festes Keton gebraucht und in einer Kältemischung abgekühlt; die erste Fraction setzte nichts Festes, die zweite wenig ab, die dritte erstarrte fast ganz. Das Auspressen etc. wurde nun wiederholt, und schliesslich noch einige Mal rectificirt; der Siedepunkt lag jetzt bei $305-306^{\circ}$ (Thermometerkugel im Dampf); wurde das Thermometer ganz in den Dampf gebracht, so ging die Hauptmenge bei $315-316^{\circ}$ (758 Mm. Druck) über, während das feste Keton unter denselben Bedingungen $313-314^{\circ}$ und 326.5° zeigte. Wahrscheinlich ist das auf diese Weise erhaltene flüssige Keton identisch mit dem von Merz

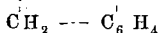
1) Der Aethyläther der α -Benzoylbenzoesäure krystallisirt in monoklinen Krystallen und schmilzt bei 52° .

und Kollaritz erhaltenen und wird bei der Oxydation die β -Benzoylbenzoesäure liefern. Ausser diesen Körpern wurde noch ein dritter erhalten, welcher bei den ersten Destillationen im Kölbchen zurückblieb und sich durch Aussehen, Sublimirbarkeit und Schmelzpunkt (273°) als Anthrachinon zu erkennen gab. Das Auftreten dieses letztern wird ebenso wenig wie das der vorhin erwähnten schwer schmelzbaren Säure mit den Benzyltoluolen in directem Zusammenhang stehen, beide werden wahrscheinlich von kleinen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe, von denen das Benzyltoluol nicht sorgfältig genug gereinigt worden ist, herzuleiten sein¹⁾.

Die mitgetheilten Versuche können wohl kaum einen Zweifel darüber lassen, dass das Benzyltoluol aus mindestens zwei Modificationen besteht. Welche von beiden nun bei höherer Temperatur das Anthracen liefert, lässt sich vorläufig mit Sicherheit nicht entscheiden; nach van Dorp's Angaben muss die Ausbeute von Anthracen eine sehr beträchtliche sein, er erhielt direct 10 pCt. vom angewandten Benzyltoluol und weitere Quantitäten bei neuem Erhitzen eines neben dem Anthracen sich bildenden Oeles. Das Benzyltoluol scheint aber nach unsern Versuchen kaum 10 pCt. des zweiten Kohlenwasserstoffes zu enthalten, so dass ein Theil des entstandenen Anthracens auf Rechnung der ersteren Modification zu schieben wäre.

Ob dies in der That der Fall ist, oder ob das rohe Benzyltoluol je nach den bei seiner Darstellung eingehaltenen Bedingungen der Art in der Zusammensetzung differirt, dass das eine Mal die Eine, das andere Mal eine andere Modification überwiegt, lassen wir dahin gestellt sein. Zunächst werden, um die Frage nach der Herkunft des Anthracens zu entscheiden, Versuche zur Reindarstellung der Benzyltoluole nöthig sein. Vielleicht gelingt es, aus den Ketonen, welche

¹⁾ Das Anthrachinon könnte von etwas beigemengtem Anthracen, welches sich entweder direct bei der Darstellung des Benzyltoluols gebildet hat oder bei der wiederholten Destillation des Rohproduktes entstanden ist, herrühren; es kann aber auch von einem Kohlenwasserstoff $C_6H_4 \cdots CH_2$



deriviren, dessen Bildung aus 2 Mol. Benzylchlorid durch Verlust von 2 Mol. Salzsäure leicht verständlich ist. Ich habe schon vielfach versucht, diesen Kohlenwasserstoff, welche für die Formulirung des Anthrachinons von Bedeutung wäre, darzustellen, aber bis jetzt vergebens. Unter andern hoffte ich ihn in den Produkten der Einwirkung von Wasser bei höherer Temperatur auf Benzylchlorid zu finden, da er eigentlich das erste Produkt jener Reaction sein sollte, allein trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen ist dieses noch nicht gelungen. Die nähere Untersuchung der neben Benzyltoluol aus Benzylchlorid und Toluol durch Zink entstehenden Produkte, mit welchen Hr. Weber beschäftigt ist, wird zeigen, ob das Anthrachinon in der That von jenem Kohlenwasserstoff oder vom Anthracen abstammt, der Hauptmenge nach bestehen diese Produkte neben sehr hochsiedenden Körpern aus einem bei $392 - 395^{\circ}$ siedendem Kohlenwasserstoff, welcher bei der Oxydation kein Anthrachinon liefert.

sich nach der Methode von Merz und Kollarits in grösserer Menge darstellen lassen, jene Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu erhalten; im entgegengesetzten Falle wären wohl Versuche zur direkten Synthese, welche auch über die relative Stellung der Gruppen mehr Anhaltspunkte geben würde, am Platze. Da van Dorp und Behr mit diesem Gegenstande beschäftigt zu sein scheinen, so haben wir unsere Versuche nach dieser Richtung hin vorläufig eingestellt und wollen nur darauf aufmerksam machen, dass das dem festen Tolyphenylketon entsprechende Benzyltoluol wahrscheinlich ein fester Körper sein wird, dessen Schmelzpunkt um einige Grade höher liegen müsste wie der des Benzylbenzols, ähnlich wie das Tolyphenylketon um etwas höher schmilzt wie das Diphenylketon.

249. G. A. Barbaglia: Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalkohols.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXIX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Einige vergleichende Beobachtungen über das von mir in diesen Berichten¹⁾ beschriebene Monochloraldehyd mit dem Monochloraceton haben mich überzeugt, dass die beiden Chlorverbindungen nicht isomer, wie ich angegeben habe, sondern identisch sind.

In der Befürchtung, dass der von mir in meinen Versuchen gebrauchte Isobutylaldehyd eine gewisse Menge Aceton enthalte, machte ich zwei Dampfdichtebestimmungen, und die erhaltenen Resultate bestätigten allerdings meine Voraussicht.

Ehe ich die zu diesem Zwecke angestellten Analysen anführe, will ich bemerken, dass ich die von mir in meinen Versuchen verbrauchten $3\frac{1}{2}$ Kilogramm Isobutylaldehyd in der unter der Leitung von Hrn. Dr. Krämer stehenden chemischen Fabrik von Kahlbaum gekauft habe, und dass ich jedesmal vor dem Gebrauche seine Identität durch fractionirte Destillation festzustellen suchte und ihn in drei Theile bei folgenden Temperaturen trennte:

1. Theil von 56 bis 60°,
2. - - 60 - 68°,
3. - - 68 - 75°.

Die Gewichts-Verhältnisse der drei verschiedenen Theile habe ich nicht beständig gefunden, sondern sie schwankten, indem ich auf 1 Kilogramm erhielt

¹⁾ Diese Berichte VI, 317.