

dies Festmahl nicht bis zum oben angegebenen, eigentlichen Datum des Jubiläums zu verschieben, sondern einen näher gelegenen Termin, noch in diesem Wintersemester, dafür zu bestimmen. Sonnabend, der 28. Februar, Abends 6 Uhr, sei dazu in Aussicht genommen. Eine Liste zur Unterschrift liege in dem chemischen Universitäts-Laboratorium auf.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Bolley et Kopp: *Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de la houille. Trad. de l'allemand par Gautier. Paris 1874.* (Geschenk des Hrn. Verf. Kopp.)

R. Ulbricht: Beiträge zur Methode der Weinanalyse, 2 Hefte. (Vom Hrn. Verf.) Polytechnisches Notizblatt, herausgeg. von R. Böttger. 19. Jahrg. No. 1, 2, 3. (Vom Herausgeber.)

Mit der Bitte um Austausch:

Journal de Thérapeutique; publié par Gubler, Paris. 1re année. No. 1, 2.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 4.

Revue scientifique. No. 31, 32.

Journal of the Chemical society. Jahrg. 1863, 1864, 1865, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1874 January.

Archives des sciences phys. et nat. (Genève.) No. 193.

Revue hebdomadaire. No. 49, 50. 5ième année, No. 1, 2, 3, 4.

Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXI. No. 2, 3.

Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 171. Heft 1.

The American Chemist. Vol. IV. No. 6, 7.

Journal für practische Chemie. VIII. 4, 5, 6, 7.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1873. Mai bis October.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 3.

Mittheilungen.

47. Br. Radziszewski: Ueber die Constitution des Phenylbromäthyls und der von ihm abgeleiteten Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 2. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

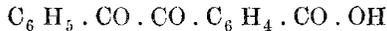
Im 8. Hefte (VI. Band) dieser Berichte veröffentlichte ich eine Notiz über die Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol und bewies in derselben, dass beim Erhitzen dieser Körper in einem Oelbade, dessen Temperatur 140—150° C. betrug, Phenylbromäthyl und Styrolbromid erhalten wird. Das erste dieser Produkte zersetzt sich bei der Destillation in Styrol und Bromwasserstoffsäure. Diese Zersetzung scheint allen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Seitenkette mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten, gemeinschaftlich zu sein.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich wenigstens Phenylbrompropyl, worüber ich am Schlusse dieses Berichtes berichten werde.

Mittelst der Zincke'schen Methode stellte ich aus undestillirtem Phenylbromäthyl den Kohlenwasserstoff



dar, um durch die Oxydation desselben einen Aufschluss über die relative Stellung der Seitenketten in derartigen Kohlenwasserstoffen zu finden, und obschon ich zwischen den Oxydationsprodukten dieses Kohlenwasserstoffes geringe Quantitäten von Benzoë- und Terephtalsäure fand, so war das Hauptoxydationsprodukt Parabenzoylbenzoësäure. Die Entstehung der Parabenzoylbenzoësäure war in diesem Falle schwierig zu erklären, denn man wäre genöthigt, anzunehmen, dass sich zuerst eine Zwischensäure von der Formel



bilde, welche Kohlenoxyd in Gestalt von Kohlendioxyd verliert, indem die übrigbleibenden Reste sich mit einander verbinden. Da aber ein solcher Mechanismus von chemischen Reaktionen keine Analogie besitzt, da ich ferner in meinen weiteren Untersuchungen keine Uebergangsprodukte auffinden konnte, so gelangte ich zu der Ansicht, dass die Mittelkette C_2H_4 eine specielle Constitution besitzt. Um dies experimentell nachzuweisen, beschloss ich, Phenylbromäthyl in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln. Das Verfahren dabei war folgendes: Phenylbromäthyl wurde in zwei Volumen Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge trockenen Silberacetats vermischt. Die Reaction erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gemisch erwärmt sich bedeutend, Bromsilber wird ausgeschieden, und gleichzeitig mit geringen Quantitäten Styrol bildet sich das gewünschte Acetat, welches nur durch anhaltendes Auswaschen mit Eisessig sich aus dem Bromsilber ausziehen lässt. Das Phenyläthylacetat unterliegt während des Fractionirens einer partiellen Zersetzung und zerfällt in Styrol und Essigsäure. Der Antheil, welcher nach längerem Fractioniren constant bei 213—216° C. übergeht, besitzt einen angenehmen Geruch nach Jasmin, hat ein spec. Gew. von 1.05 bei 17° C. und ergab bei der Analyse befriedigende Resultate. Wird dieser Aether mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali versetzt, so erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol. Ein viel günstigeres Resultat wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Aetznatron anwendet, zu welcher man etwas Alkohol zusetzt und diese Flüssigkeit sammt dem Acetat eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt. Der auf diese Weise sowohl aus ganz reinem Phenyläthylacetat, wie auch aus rohem, zwischen 200—230° C. siedendem Aether, erhaltene Alkohol siedet constant bei 202—204° C. (Berthelot gibt für seinen „alcool styrolénique“ eine Siedetemperatur von 225° C. an, welche die theoretische Siedetemperatur für den entsprechenden Normalalkohol ist). Bei der

Oxydation liefert dieser Alkohol keine Phenylessigsäure, sondern verwandelt sich leicht in eine neutrale Flüssigkeit, welche ohne Zweifel Acetophenon ist. Es ist also ein secundärer Alkohol, identisch mit dem von A. Emmerling u. C. Engler durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon erhaltenen Alkohol. Es folgt daraus, dass dem Phenylbromäthyl die Formel $C_6 H_5 \text{---} CHBr \text{---} CH_3$ entspricht. Um die Identität des so erhaltenen Alkohols durch ein vergleichendes Studium zu beweisen, veranlasste ich den Hrn. Fr. Miazga, die Arbeiten Emmerling's und Engler's zu wiederholen. Der dargestellte Alkohol siedete ebenfalls bei $202\text{---}204^0$, wobei die Erfahrung gemacht wurde, dass, wenn man diesen Alkohol tropfenweise in einen Ueberschuss von Chloracetyl giesst, sich vorwiegend Essigsäure und Phenylchloräthyl bildet. Dieser letztere mit Silberacetat gab einen mit dem oben beschriebenen identischen Essigäther. — Phenylbromäthyl mit einer alkoholischen Lösung von reinem Cyankalium (Kalium cyanatum v. h. p. aus der Fabrik von H. Tromsdorff) erhitzt, giebt Styrol, Metastyrol, andere noch nicht von mir untersuchte Produkte und eine nur geringe Menge eines Nitrils, welches mit Aetzkali eine flüssige Säure liefert. Das Calciumsalz dieser Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, war aber noch nicht analysirt. Ob diese Säure Hydroatropasäure ist, und ob sich aus derselben Atropasäure darstellen lässt, werden erst künftige Untersuchungen zeigen. Da aber das von Fittig erhaltene Phenylchloräthyl unter diesen Umständen fast die theoretisch verlangte Menge von Hydrozimmtsäure liefert, so besitzt das Phenyläthylchlorür unstreitig die Formel $C_6 H_5 \text{---} CH_2 \text{---} CH_2 Cl$. Mit Hülfe dieses Chlorürs hoffe ich, den normalen Phenyläthylalkohol und den Kohlenwasserstoff $C_6 H_5 \text{---} CH_2 \text{---} CH_2 \text{---} C_6 H_4 \text{---} C_2 H_5$ zu erhalten, wenn das in der Gruppe CH_3 enthaltene Chlor einer Reaktion in dieser Richtung fähig ist.

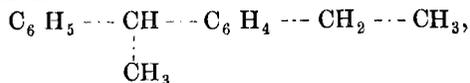
Phenylbromäthyl mit Benzol und Zinkstaub versetzt, liefert mit Leichtigkeit einen bei $268\text{---}270^0$ C. constant siedenden Kohlenwasserstoff, welcher der Formel $C_{14} H_{14}$ entspricht. Bei der Oxydation mit doppelchromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert er Benzophenon. Es ist also das vor Kurzem aus Diphenyltrichloraethan von Goldschmiedt erhaltene Diphenylaethan. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich auf diesem Wege rasch und mit grosser Leichtigkeit. Seine Constitution entspricht der Formel $C_6 H_5 \text{---} CH \text{---} C_6 H_5$.



stets um so reichlicher, je mehr man Benzol anwendet, ein fester, schneeweisser, angenehm riechender Körper, der bei 124^0 C. schmilzt. Ueber diesen Körper, sowie über die physikalischen Eigenschaften des Aethyl-Diphenyläthans werde ich in Kurzem genauer berichten.

Die angeführten Erfahrungen erklären uns zur Genüge, warum

der Kohlenwasserstoff $C_6 H_5 \text{ --- } C_2 H_4 \text{ --- } C_6 H_4 \text{ --- } C_2 H_5$ bei der Oxydation als Hauptprodukt Parabenzoylbenzoësäure lieferte. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist



und er ist ein Homologes des Diphenylaethans. Mit der Darstellung des Zwischengliedes $C_6 H_5 \text{ --- } \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ --- } C_6 H_4 \text{ --- } CH_3$ und anderer Ho-

mologen befasst sich in meinem Laboratorium gegenwärtig Herr E. Bandrowski.

Schliesslich will ich bemerken, dass die leichte Bildung des Diphenyläthans und seiner Homologen, sowie die leichte Ueberzeugung vermittelt der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe, ob die Mittelkette die Constitution $CH_2 \text{ --- } CH_2$ oder $CH \text{ --- } CH_3$ besitzt, viel leichter zur Ermittlung der Stellung der Hologene in den aromatischen Kohlenwasserstoffen dienen kann, als die bis jetzt übliche Methode der Alkoholdarstellung. Es unterliegt keinem Zweifel, dass z. B.



uns Diphenylpropan, und weiter durch Oxydation Benzophenon liefern wird, während $C_6 H_5 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH Br \text{ --- } CH_3$ einen Kohlenwasserstoff erzeugt, welcher in Folge der Oxydation Benzoë- und Dicarbonsäure geben wird. Jetzt kann ich schon erwähnen, dass Phenylpropyl, erhalten aus Brombenzol und normalem Brompropyl, mit Brom bei einer Temperatur von 150—160° C. behandelt, Phenylbrompropyl liefert, welches der Destillation unterworfen in Phenylallyl unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoffsäure übergeht. Das Dibromid dieses Phenylallyls schmilzt bei 60° C. Es scheint also, dass es identisch ist mit dem von Fittig beschriebenen Phenylallyl. Die weiteren Untersuchungen über die Eigenschaften und die Constitution des so erhaltenen Phenylallyls sind begonnen.

Lemberg, den 29. Januar 1874.

48. Br. Radziszewski und A. Sokolowski: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium.

(Eingegangen am 2. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem hat einer von uns bewiesen¹⁾, dass durch die Einwirkung von Schwefel auf phenylessigsaures Barium sich Stilben bildet und daneben bedeutende Quantitäten von Gasen, unter welchen

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 390.