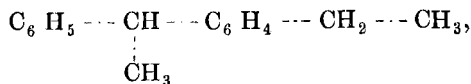


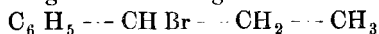
der Kohlenwasserstoff $C_6 H_5 \text{ --- } C_2 H_4 \text{ --- } C_6 H_4 \text{ --- } C_2 H_5$ bei der Oxydation als Hauptprodukt Parabenzoylbenzoësäure lieferte. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist



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.

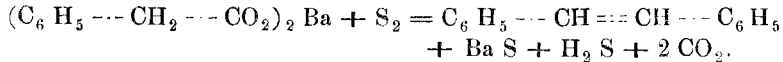
48. Br. Radziszewski und A. Sokolowski: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium.

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

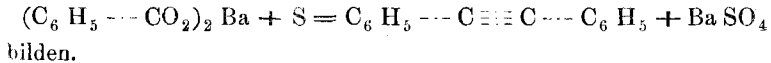
Vor Kurzem hat einer von uns bewiesen¹⁾, dass durch die Einwirkung von Schwefel auf phenylessigsaures Barium sich Stilben bildet und daneben bedeutende Quantitäten von Gasen, unter welchen

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 390.

Schwefelwasserstoff sich vorfindet. Der Retortenrückstand bestand, wie nähere Untersuchungen zeigten, aus Kohle und Bariumsulfid; Bariumsulfat war nicht zugegen. Neuere Studien über diesen Gegenstand erwiesen, dass unter den sich entwickelnden Gasen sich auch beträchtliche Mengen Kohlendioxyd vorfinden, sodass, wenn man die Bildung der Kohle als secundäre Zersetzung annimmt, die Entstehung des Stilben sich folgendermassen ausdrücken lässt:



Diese Einwirkung steht mit der von Pfankuch beschriebenen Methode der Darstellung des Tolans im Widerspruche. Nach Pfankuch nämlich soll sich durch die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium die theoretisch verlangte Menge Tolan und Bariumsulfat nach der Gleichung:



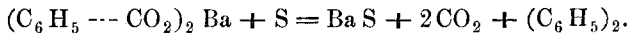
In Folge dessen sowohl, als auch des Bedarfs an grösseren Quantitäten von Tolan für andere Zwecke, benutzten wir mehr als zwei Kilo benzoësaures Barium, um die Ueberzeugung zu gewinnen, unter was für Bedingungen Tolan nach dieser Methode sich am vortheilhaftesten darstellen lässt. Unsere Untersuchungen bewiesen leider, dass erstens die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium eine sehr complicirte ist, und zweitens, dass in keinem Falle sich weder Tolan, noch Bariumsulfat bilde.

Das zu diesen Versuchen verwendete benzoësaure Barium, sowie die Schwefelblumen, wurden auf das sorgfältigste getrocknet. Das Verhältniss des Schwefels zum Salze war sowohl das theoretisch angegebene, wie auch 2, 3 bis 4 mal grösser. In allen Fällen blieb die Natur der Produkte dieselbe; nur ihre Menge war verschieden, und je weniger Schwefel benutzt wurde, desto reichlicher bildete sich Benzophenon. Indem wir Schritt für Schritt den Angaben Pfankuch's folgten, oder indem wir das Destillat der Fractionirung unterwarfen, erhielten wir: 1) Benzol, leicht erkenntlich an seinem Siedepunkte, dem Erstarrungsvermögen bei niederer Temperatur, dem charakteristischen Geruch seiner Nitroprodukte u. s. w., 2) Benzoësäure mit dem Schmelzpunkt 120^0 , deren Silbersalz analysirt wurde¹⁾, 3) Diphenyl mit einem Schmelzpunkt von $70^0.5 \text{ C.}$, welches durch ver-

¹⁾ Hr. Znatowicz, Assistent des Hrn. Prof. Dr. Freund, hat mir eben mitgetheilt, dass er bei der Destillation von benzoësaurem Barium mit Schwefel ebenfalls kein Tolan erhalten habe, dabei aber die Bildung von Benzaldehyd bemerkte. Es ist möglich, dass wenigstens ein Theil der von uns gefundenen Benzoësäure ihre Entstehung der Oxydation des Benzaldehyds durch die Luft verdankt.

gleichendes Studium und mittelst der Elementaranalyse identificirt wurde, 4) Benzophenon mit dem Schmelzpunkt von 46° und dem Siedepunkt von 300° C., 5) Eine hochsiedende Mercaptanverbindung, welche Schwefel enthält und sich mit Quecksilberoxyd verbindet, die aber wegen zu geringer Quantitäten nicht näher untersucht werden konnte. Wir müssen noch hinzufügen, dass bei der Destillation des durch die Einwirkung des Schwefels auf benzoësaures Barium erhaltenen Produktes die Fraction, die zwischen $295\text{--}300^{\circ}$ C. übergeht, eine schöne smaragdgrüne Farbe besitzt. In einer Vorlage gesammelt, nimmt sie eine violette Färbung an, hierauf wird sie gelb, und schliesslich krystallisirt sie zum grössten Theil. Die so erhaltenen Krystalle sind Benzophenon, dessen Entstehung stets von einer Schwefelwasserstoffbildung begleitet ist. Die Analyse des grünen Produkts führte zu keinem Resultat, wahrscheinlich ist es ein Gemisch, dessen Bestandtheile wir nicht trennen konnten. 6) Der Retortenrückstand besteht aus Kohle und Bariumsulfid. 7) Während der Destillation entwickeln sich verschiedene Gase, unter denen wir die Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd ermittelten.

Es folgt daraus, dass die Einwirkung sich als sehr complicirt herausstellt. Die Bildung von Diphenyl und Kohlendioxyd lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Bildung des Benzols und des Benzophenons scheint von der Einwirkung der Wärme auf benzoësaures Barium herzurühren, der Schwefelwasserstoff und die mercaptanähnliche Verbindung von der Einwirkung des Schwefels auf den Benzolkern und die Benzoësäure von der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Benzoat. — Es bilden sich auch immer etwas theerartige Produkte, welche nicht ohne Zersetzung destillirbar sind.

Indem aber Pfankuch diese Einwirkung als die beste Darstellungsmethode des Tolans angiebt und ausdrücklich sagt, dass bei gut gefeilter Operation mindestens 90 pCt. Tolan gewonnen wird, so wäre es wünschenswerth, dass Hr. Pfankuch näher die Bedingungen des Versuches beschriebe und angäbe, worauf eigentlich das Gelingen dieser Operation beruhen soll.

Lemberg, den 29. Januar 1874.