

setzungsgase einer solchen Flamme, die vor dem Zurückschlagen 0^m.120 gross war, und bei welcher der Luftzutritt so regulirt wurde, dass die letzte Spur des leuchtenden Theils soeben verschwunden war, theilte ich früher ¹⁾ mit. Nach den gasometrischen Methoden fand ich in denselben 0,96 Vol. Proc., nach einer Kupferbestimmung 0,80 Vol. Proc. Acetylen, also etwa das 12 fache von dem des ursprünglichen Gehaltes.

Universitätslaboratorium zu Königsberg i. Pr., 28. Februar 1874.

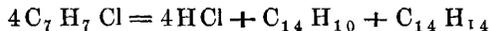
89. Th. Zincke: Ueber die Bildung von Anthracen aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

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

Nach den Untersuchungen von Limpricht bildet sich bei der Einwirkung von überhitztem Wasser auf Benzylchlorid neben kleinen Mengen von Benzyläther hauptsächlich Anthracen und ein Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₄, welcher von Limpricht nicht näher untersucht wurde. Van Dorp hat kürzlich diese Versuche wiederholt und, soweit es das Anthracen und den zweiten Kohlenwasserstoff angeht, bestätigt; er hat zugleich nachgewiesen, dass der Letztere identisch mit dem von mir entdeckten Benzyltoluol ist.

Limpricht drückte seiner Zeit die Bildung jener beiden Kohlenwasserstoffe durch die Gleichung:



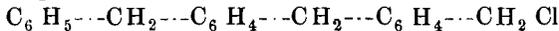
aus, ohne indessen näher auf den Mechanismus der Reaction einzugehen; auch van Dorp lässt diese interessante Frage ganz unberührt; er weist nur darauf hin, dass die Reaction complicirter sein müsse, als obige Gleichung es ausdrückt. Eine Erklärung der Bildung jener beiden Kohlenwasserstoffe aus dem Benzylchlorid ist bislang nur von Graebe und Liebermann, gelegentlich der Aufstellung ihrer beiden Anthracenformeln, versucht worden; aber gegen die von denselben gegebenen Ausführungen lassen sich doch mancherlei theoretische Bedenken erheben. Für mich ist die Entstehung der beiden Kohlenwasserstoffe stets ein Räthsel gewesen, dessen Lösung ich seit Auffindung meiner Zinkreaction mehrfach angestrebt habe. Bereits auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig habe ich darauf hingewiesen, dass die Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid wohl analog der Zinkreaction verlaufen dürfte, und dass, wenn dieses wirklich der Fall sei, die damals gültige Anthracenformel geändert werden müsse.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1402.

Selbstverständlich kann bei einer derartigen Auffassung der Reaction von einer direkten Bildung des Anthracens und des Benzyltoluols keine Rede sein, beide Kohlenwasserstoffe können dann nur als Produkte secundärer Reactionen auftreten. Dass dieses in der That der Fall ist, wurde mir sofort nach Wiederholung der Limpricht'schen Versuche klar; aber ich konnte doch die Zersetzung nicht genauer verfolgen, und erst meine in grösserem Maassstabe in Gemeinschaft mit Hrn. Weber unternommene Versuche haben die Sache etwas klarer gemacht. Auf eine ausführliche Darlegung dieser Versuche kann ich hier jedoch nicht eingehen, ich behalte dieselbe einer weiteren Publication in den Annalen vor und will mich hier mit der kurzen Angabe der Beobachtungen und der Schlussfolgerungen, welche ich daraus ziehen zu dürfen glaube, begnügen.

Die Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid verläuft thatsächlich ganz analog der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen; das Wasser spielt in erster Linie eine einleitende Rolle. Die Reaction beginnt demnach zwischen 2 Mol. Benzylchlorid in der Weise, dass der Benzolkern des einen Moleküls 1 H verliert, das andere Molekül dagegen 1 Cl, welche beide als Salzsäure austreten, während zugleich das Chlorid: $C_6 H_5---CH_2---C_6 H_4---CH_2 Cl$ gebildet wird. Letzteres kann nun in verschiedener Weise weiter in Action treten: es kann zunächst unter HCl-Verlust in sich selbst condensiren und reinen

Kohlenwasserstoff $C_6 H_4---CH_2---C_6 H_4---CH_2$ geben; es kann ferner in der oben beschriebenen Weise mit 1 Mol. Benzylchlorid reagiren und ein complicirteres Chlorid



liefern, welches dann seinerseits wieder dieselbe Reactionserscheinungen zeigen wird, wie das Chlorid zweiter Ordnung. Durch einfachen HCl-Austritt können also einerseits Kohlenwasserstoffe von der Formel $n C_7 H_6$, andererseits aber Chloride von der Zusammensetzung $C_{14} H_{13} Cl$, $C_{21} H_{19} Cl$, $C_{28} H_{25} Cl$ u. s. w. entstehen.

In zweiter Linie veranlasst dann das Wasser noch, besonders bei höherer Temperatur und längerer Dauer der Einwirkung, eine andere Reaction: es wirkt zersetzend auf die entstandenen Chloride ein und verwandelt einen Theil derselben in die zugehörigen Alkohole oder Aether. Das Endprodukt der ganzen Reaction ist also ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, Chloride, Alkohole oder Aether, deren Molekulargewicht mit der Dauer der Reaction steigt. Ich will nun gleich hier bemerken, dass es mir keineswegs gelungen ist, die oben angedeuteten Körper zu trennen und zu isoliren; ausser dem Chloride $C_{14} H_{13} Cl$ und einem hochsiedenden Kohlenwasserstoffe habe ich keine gut charakterisirten Verbindungen erhalten; aber alle

meine Beobachtungen sprechen für den oben erörterten Verlauf der Reaction. Ich habe mich ferner davon überzeugt, dass in dem Rohprodukt kein Anthracen und kein Benzyltoluol enthalten ist, sondern dass sich beide Kohlenwasserstoffe erst bei der Destillation desselben bilden.

Die Art und Weise dieser Bildung ist freilich eine so eigenthümliche und complicirt verlaufende, dass sie auf theoretischem Wege nicht wohl gefunden werden konnte. Das Anthracen entsteht bei der Destillation seiner Hauptmenge nach entschieden erst in zweiter Linie; es ist kein direktes Zersetzungsprodukt, sondern verdankt seine Bildung einem vorher entstehenden sehr complicirten Kohlenwasserstoff, welcher unter dem Einfluss der Wärme sich in Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe spaltet. Das Benzyltoluol ist dagegen ein direktes Zersetzungsprodukt, es bildet sich vorzugsweise aus dem Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$, welches in Salzsäure, Benzylchlorid, Benzyltoluol und Kohlenwasserstoffe von hohem Molekulargewicht zerfällt; in kleinerer Menge scheint es ausserdem noch neben dem Anthracen bei der Zersetzung dieses Letzteren zu entstehen.

Der ganze Bildungsprocess des Anthracens und Benzyltoluols aus dem Benzylchlorid lässt sich in der folgenden Weise ausdrücken:

Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser entstehen die oben erwähnten Körper, unter denen das Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$, welches im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei $204-206^{\circ}$ siedete, und Kohlenwasserstoffe von hohem Siedepunkt (gegen 280° und über 300° im Vacuum) vorherrschen, während die sauerstoffhaltigen Körper nur in geringerer Menge darin enthalten sind. Bei der Destillation dieses Rohproductes, welches in allen Fällen durch einen Wasserdampfstrom von unzersetztem Benzylchlorid befreit worden war, treten, wenn das Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen wird, hauptsächlich Salzsäure, Wasser, Benzylchlorid, Benzyltoluol und harzige oder dickflüssige Kohlenwasserstoffe auf, welche bei weiterer Erhitzung Anthracen und Toluol neben geringen Mengen anderer Substanzen gaben. Ein kleiner Theil dieser harzigen oder dickflüssigen Kohlenwasserstoffe, welche durch Zersetzung das Anthracen liefern, ist vielleicht schon in dem Rohprodukt enthalten; jedenfalls stehen Letztere den direkt aus Benzylchlorid gebildeten Kohlenwasserstoffen nahe; sie werden, wie diese der Formel $n C_7 H_6$ entsprechen und sich nur durch ihr Molekulargewicht unterscheiden.

Ganz besonders leicht kann man die geschilderte Zersetzung bei der Destillation im Vacuum verfolgen; hier ist die Zersetzung des Chlorids $C_{14}H_{13}Cl$ eine weniger energische, die Salzsäurebildung tritt mehr in den Hintergrund; Wasser, Benzylchlorid und Benzyltoluol, sowie die harzigen Kohlenwasserstoffe werden aber reichlich gebildet. Letztere erhält man in der Regel als feste, colophonium-

artige Massen, welche unter 100° schmelzen und dabei angenehm aromatisch riechen, im Vacuum unzersetzt kochen, beim Erhitzen unter atmosphärischem Druck aber sofort die Spaltung in Anthracen und Toluol erleiden.

Auch das Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$, wie ich es bei den Destillationen im Vacuum erhielt, zeigt, wie schon oben erwähnt, ähnliche Zersetzungerscheinungen; unter Luftdruck erhitzt, lieferte es HCl , Benzylchlorid, Benzyltoluol und einen Rückstand, der später Anthracen und Toluol giebt. Destillirt man das Chlorid im Vacuum, so findet dieselbe Zersetzung, aber bei weitem langsamer statt; ein Theil desselben destillirt unzersetzt über, der grössere Theil wird jedoch in der angegebenen Weise zersetzt, sodass man bei jeder Rectification des Chlorids grosse Mengen der harzigen Kohlenwasserstoffe erhält, die dann natürlich wieder Anthracen und Toluol liefern.

In geringer Menge bilden sich noch bei der Destillation des Rohproduktes verschiedene andere Körper, so unter andern ein im Vacuum (20—30 Mm. Druck) bei $264-267^{\circ}$ siedender Kohlenwasserstoff, ferner in sehr geringer Menge ein fester, niedrig schmelzender Kohlenwasserstoff und kleine Mengen von Bittermandelöl und Anthrachinon, welche beide wohl als Zersetzungsprodukte der aus dem Benzylchlorid entstandenen sauerstoffhaltigen Körper anzusehen sind.

Das Anthracen ist also, wie aus diesen Versuchen mit Sicherheit geschlossen werden kann, nichts Anderes, als ein Spaltungsprodukt eines höheren Kohlenwasserstoffs, welchem wahrscheinlich die Formel: nC_7H_6 zukommt.

Ganz ähnliche Spaltungen zeigen nun auch die höheren Kohlenwasserstoffe, welche neben Benzylbenzol oder Benzyltoluol bei der Einwirkung von Zink auf Gemische von Benzol oder Toluol mit Benzylchlorid entstehen; Hr. Weber hat beim Studium derselben gefunden, dass sie sich ziemlich glatt in Anthracen und Toluol spalten, die Arbeit ist jedoch noch nicht völlig abgeschlossen, und ich kann erst später eingehender darüber berichten. Auch die in der Technik bei der Darstellung des Anthracens aus Steinkohlentheer gemachten Beobachtungen sprechen dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht als solcher im Theer enthalten, sondern sich erst bei der Destillation desselben bildet, und wahrscheinlich werden eine Menge der aus dem Theer dargestellten Körper analogen Spaltungen höherer Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung verdanken. Ich hoffe, dass ein schon begonnenes Studium der höheren Steinkohlentheerkohlenwasserstoffe hierüber einigen Aufschluss geben wird. Auch das von van Dorp aus dem Chlorid des Xylols durch Erhitzen mit Wasser dargestellte Dimethylanthracen erscheint jetzt in einem ganz andern Lichte; bei seiner Bildung werden ohne Frage die vorhin beschriebenen Prozesse eintreten, und die Entstehung eines Dimethylanthracens hat unter

diesen Umständen wenig Wahrscheinlichkeit für sich. In der That ist es van Dorp nicht gelungen, das Dimethylanthracen so umzuwandeln, wie es ein Körper von jener Zusammensetzung verlangt.

Was schliesslich noch das bei den obigen Zersetzungen entstehende Benzyltoluol anbetrifft, so hat bereits van Dorp nachgewiesen, dass es bei der Oxydation α -Benzoylbenzoësäure liefert; ich kann diese Angaben bestätigen und füge noch hinzu, dass neben der α -Benzoylbenzoësäure eine kleine Menge einer zweiten Säure entsteht, welche anscheinend mit der β -Benzoylbenzoësäure identisch ist.

Ich werde in nächster Zeit diese Säure etwas genauer untersuchen und zugleich das Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ in grösserer Menge darstellen, um dasselbe eingehender zu studiren und, wenn möglich, in den betreffenden Alkohol überzuführen.

90. Rud. Fittig: Ueber die Umwandlung der Diazonitrobenzole in Nitrophenole.

(Eingegangen am 3. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In meiner letzten Mittheilung (diese Ber. VII, 179) habe ich gezeigt, dass die Angaben von Griess und v. Richter, nach welchen die Diazonitrobenzole mit siedendem Wasser nicht in Nitrophenole übergehen sollen, hinsichtlich der aus Dinitrobenzol entstehenden Verbindung ungenau sind. Ich kann heute weiter mittheilen, dass nach Versuchen, welche Hr. Gustav Abel auf meine Veranlassung ausführte, auch die Salpetersäure - Diazoverbindung aus dem bei 146° schmelzenden Nitrilanilin (aus Nitroacetanilid) beim Kochen mit Wasser in Nitrophenol übergeht. Allerdings verläuft die Reaction auch hier nicht ganz glatt; die Abscheidung harziger Produkte, welche schon Griess beobachtete, lässt sich wohl kaum ganz vermeiden; allein aus dem Filtrat davon wird durch Schütteln mit Aether eine ansehnliche Menge von Nitrophenol ausgezogen, und dieses kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit der grössten Leichtigkeit absolut rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt der in sehr langen farblosen Nadeln krystallisirten Verbindung lag bei 114° . Es war demnach, wie zu erwarten stand, die länger bekannte nicht flüchtige Modification des Nitrophenols entstanden.

Die Zusammengehörigkeit des bei 146° schmelzenden Nitrilanilins und des bei 114° schmelzenden Nitrophenols ist schon durch so viele Versuche nachgewiesen, dass dieser neue Uebergang nur in so fern für diestellungsfrage noch von Interesse sein kann, als er zeigt, dass bei der Zersetzung der Diazoverbindungen mit Wasser die Reaction in normaler Weise verläuft, und dass die Diazonitrobenzole nicht, wie