

wiederholtes Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden. Dieselben besitzen die Zusammensetzung von Harnsäure plus Sarkosin minus 1 Mol. Wasser; die Krystalle besitzen 2 Mol. Krystallwasser, sind in kaltem Wasser etwas schwer, leicht in heissem löslich.

Man hat bis jetzt nicht versucht, ihrer Constitution nach bekannte Atomcomplexe in das Harnsäuremolekül einzuführen, vielleicht sind aber gerade derartige Verbindungen geeignet, um weitere Aufschlüsse über das noch so dunkle Kapitel der Constitution der Harnsäure zu geben, daher schien es mir von Interesse, die Sarkosinharnsäure einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, mit der ich noch beschäftigt bin.

336. E. Weber und Th. Zincke: Ueber die Nebenprodukte von der Darstellung des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Bei der Einwirkung von metallischem Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Toluol entstehen, wie der Eine von uns bereits früher erwähnt hat, nicht nur die beiden Benzyltoluole, sondern ein nicht unbeträchtlicher Theil des angewandten Materials wird in höher siedende Produkte übergeführt. Wir haben die letzteren jetzt einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei, wie zu erwarten war, gefunden, dass hier im Wesentlichen mehrfach benzylirte Toluole oder diesen Körpern nahe stehende Kohlenwasserstoffe vorliegen; in kleinerer Menge enthalten die erwähnten Produkte ausserdem noch Anthracen und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe, welche höchst wahrscheinlich mit dem Toluol in keiner Beziehung stehen, sondern ihre Bildung nur dem Benzylehlorid verdanken.

Das Rohprodukt, wie es aus dem Reactionsgemisch nach dem Abdestilliren der Benzyltoluole erhalten wird, bildet ein dickes, bräunliches Oel von schwachem Geruch, welches bei etwa 320° zu sieden beginnt und bis gegen 450 oder 500° unter Hinterlassung eines geringen theerigen Rückstandes vollständig überdestillirt werden kann. Durch wiederholtes fractionirtes Destilliren liess es sich in die oben angedeuteten Körper zerlegen.

Zunächst wurden von 320—380° eine Reihe von Fractionen erhalten, aus denen sich feste Produkte absetzten; fortgesetzte Destillation häufte dieselben gegen 360° an, doch liess sich auf diesem Wege keine genügende Trennung erzielen. Sämmtliche Fractionen wurden deshalb einzeln untersucht, der flüssige Antheil durch Abtropfen, Auspressen u. s. w. entfernt und der Rückstand wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte sich sofort, dass die

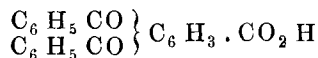
festen Produkte nur Anthracen waren, welches in grosser Reinheit erhalten und durch Analyse und Ueberführung in Anthrachinon nachgewiesen wurde. Die flüssigen Produkte waren hauptsächlich Benzyltoluol und liessen sich durch Destilliren auf den richtigen Siedepunkt bringen.

Von 380—420° ging die Hauptmenge des Materials als dickflüssiges Oel über; über 420° destillirte nur eine verhältnissmässig geringe Menge, von welcher die letzten Antheile breiförmig erstarrten.

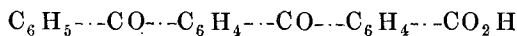
Aus der Fraction 380—420° liess sich mit Leichtigkeit und in grosser Menge ein bei 392—396° siedender Körper abscheiden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{20}$ entsprach. Derselbe bildete eine schwach aromatisch riechende, ölige, fluorescirende Flüssigkeit von 1.049 spec. Gew.; am Lichte färbte sich dieselbe dunkler. Durch starkes Abkühlen liess sich nichts Festes abscheiden; der Siedepunkt lag bei gewöhnlichem Druck zwischen 392 und 396°, im luftverdünnten Raum unter 30—40 Mm. Druck bei etwa 280—285°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol war die Substanz leicht löslich, mit Pikrinsäure ging sie keine Verbindung ein, durch Einwirkung von Salpetersäure entstanden harzige, nicht zu reinigende Nitroprodukte. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, trat Spaltung in Wasserstoff, Toluol, Anthracen und einem mit letzterem isomeren Kohlenwasserstoff ein, welcher weiter unten näher beschrieben werden soll.

Bildung und Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{20}$ legten die Vermuthung nahe, dass derselbe aus einer oder mehreren Modificationen des Dibenzyltoluols $\left. \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \right\} C_6H_3 \cdot CH_3$ bestände, oder dass er eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Structur $C_6H_5---CH_2---C_6H_4---CH_2---C_6H_4---CH_3$ ausmache.

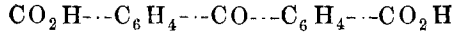
Wir haben, da an eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe natürlich nicht zu denken war, direct durch Oxydationsversuche uns einigen Aufschluss über die Natur der Verbindung $C_{21}H_{20}$ zu verschaffen versucht. Es hat sich hierbei ergeben, dass der fragliche Kohlenwasserstoff aus mindestens zwei, wahrscheinlich aber aus drei isomeren Modificationen besteht, insofern drei verschiedene Säuren erhalten wurden. Zwei derselben besitzen die Zusammensetzung: $C_{21}H_{14}O_4$, sind also als isomere Dibenzoylbenzoesäuren



oder als Säuren von der Formel:



aufzufassen; die dritte entspricht der Formel: $C_{15}H_{10}O_5$ und dürfte wohl durch $C_6H_5---CO---C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} \right.$ oder durch



ausdrückbar sein; sie kann aus den zuerst erwähnten Säuren durch Wegoxydation von C_6H_5 entstanden sein, kann aber auch ebenso gut von einem besonderen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ sich herleiten. Wir haben zu wenig derselben erhalten, um eine genauere Untersuchung ausführen zu können; charakterisirt ist sie dadurch, dass sie in höherer Temperatur nicht schmilzt und ein leicht lösliches Barytsalz giebt. Die beiden isomeren Säuren $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$ wollen wir als α - und β -Dibenzoylbenzoësäure bezeichnen, von beiden haben wir eine Anzahl Verbindungen dargestellt und analysirt. Die α -Säure ist harzartig, sie schmilzt bei $80-82^\circ$, ihre Derivate sind sämmtlich schlecht charakterisirt, sie sind unkrystallisirbar und zum Theil ebenfalls harzartig; die β -Säure dagegen krystallisirt in kleinen Nadelchen, welche bei $210-212^\circ$ schmelzen, sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich; ihre Verbindungen sind leicht zu reinigen, sie sind fast alle schwer löslich. Der Aethyläther krystallisirt in schönen weissen Nadeln, welche bei $106.5-107^\circ$ schmelzen.

Die α -Säure, von welcher uns eine grössere Menge zu Gebote stand, haben wir mit Baryt destillirt und mit Kalihydrat geschmolzen, in der Hoffnung hierdurch einen Einblick in die Structur derselben zu erhalten. Beide Versuche haben aber ungenügende Resultate ergeben; beim Destilliren des Barytsalzes tritt tiefer gehende Zersetzung ein, beim Schmelzen mit Kali verbreitet sich ein Geruch nach Diphenyl, zugleich entsteht in grosser Menge Benzoësäure, in sehr geringer Menge eine Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, unschmelzbar wie die oben erwähnte Säure von gleicher Zusammensetzung, aber nicht damit identisch. Das Kalihydrat hat hier also ähnlich wie die Chromsäure gewirkt und eine Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ in CO_2H verwandelt ¹⁾.

Wir hatten gehofft, eine Tricarbonsäure zu erhalten, wodurch die Constitution der Säure bis zu einem gewissen Grade festgestellt worden wäre; sie konnte dann nur der Formel: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$ entsprechen, so wie die Sachen aber jetzt liegen, ist auch die zweite Formel zulässig.

Neben den erwähnten Säuren entstehen bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ in beträchtlicher Menge Ketone und durch weiter gehende Zersetzung noch Kohlensäure, Essigsäure und Benzoësäure. Die Ketone, welche in ihrer inneren Gruppierung natürlich

¹⁾ Wenn diese Reaction auch bei den einfacheren aromatischen Ketonsäuren stattfindet, so wäre sie ein leichtes Mittel, um in den Benzoylbenzoësäuren die Stellung der Seitenketten zu ermitteln; vorläufig dürfte sie aber nicht gegen jeden Zweifel gesichert sein.

den Säuren entsprechen müssen, haben wir nicht trennen können; wir erhielten, nach gehöriger Reinigung, eine zähe, honiggelbe Masse von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_2$, in Alkohol und Aether u. s. w. war dieselbe leicht löslich, bei 30—40 Mm. Druck destillierte sie ohne Veränderung zwischen 300—305° über, unter gewöhnlichem Luftdruck wiederholt destillirt, trat tief gehende Zersetzung ein, welche zu einem interessanten Körper geführt hat. Man erhält kleine Mengen von Wasser, Toluol, Bittermandelöl und Anthrachinon, eine grosse Menge von Anthracen und neben dem letzteren einen Kohlenwasserstoff: $C_{14}H_{10}$, welcher identisch mit dem aus $C_{21}H_{20}$ durch höhere Temperatur erhaltenen ist und der sich in seinem Verhalten eng an das Anthracen anschliesst und ihm näher zu stehen scheint, als das Phenanthren.

Von dem Anthracen unterscheidet er sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt; er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln bei Weitem löslicher als das Anthracen und kann hierdurch, wenn auch nicht gerade leicht, von letzterem getrennt werden. Wir haben den Kohlenwasserstoff so lange aus Alkohol und aus Eisessig umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Er bildet dann kleine, glänzende Blättchen von gelblicher Farbe, welche bei 133.5—134.5° schmelzen und sich nur schwierig sublimiren lassen. In heisser Essigsäure gelöst, wird er von Chromsäure glatt und ohne Nebenprodukte in ein Chinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt, welches aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure in langen, weissen, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln krystallisirt. Dieses Chinon schmilzt bei 211—212°, stärker erhitzt giebt es kaum ein Sublimat, in concentrirter Schwefelsäure ist es löslicher als das Anthrachinon; beim Erhitzen mit Kalihydrat und wenig Wasser liefert es eine blaue Masse. Wir haben leider keine weiteren Versuche anstellen können, um den Kohlenwasserstoff noch näher zu charakterisiren und seine Beziehungen zum Anthracen mit grösserer Sicherheit festzustellen, als dies durch die obigen Versuche gesehehen ist. Die Darstellung aus dem Keton ist etwas umständlich und liefert wenig Ausbeute; etwas einfacher ist die Darstellung aus dem Gemisch der Dibenzyltoluole, aber auch hier erhält man nur schwierig ein reines Produkt. Gelingt es uns, eine bessere Darstellungsmethode aufzufinden, so wird selbstverständlich der Kohlenwasserstoff einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden.

Was endlich die über 420° siedenden Antheile anbetrifft, so haben uns dieselben anfangs einige Schwierigkeiten bereitet, beim Fractioniren, welches ohne Thermometer geschah, wurden flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erhalten. Letztere waren sämmtlich, obgleich sie bei verschiedenen Temperaturen übergegangen waren, nur Anthra-

cen. Zugleich wurde bemerkt, dass neben dem Anthracen sich ein leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff bildet, welcher nach der Condensirung sich leicht als Toluol identificiren liess. Das Auftreten von Toluol und Anthracen bei einer den Siedepunkt des ersteren weit übersteigenden Temperatur lässt nur die Deutung zu, dass beide Kohlenwasserstoffe Spaltungsprodukte eines nicht unzersetz flüchtigen Kohlenwasserstoffes seien. Anfänglich glaubten wir, dass Tri- oder Tetrabenzyltoluole diese Zersetzung erleiden; verschiedene Versuche, deren Detaillirung hier zu weit führen würde, haben uns jetzt überzeugt, dass in Kohlenwasserstoffen $n C_7 H_6$ der Ursprung des Toluols und des Anthracens zu suchen ist und dass auch das in den ersten Fractionen enthaltene Anthracen einem solchen Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt. Die Bildung derselben ist leicht verständlich; sie entstehen aus $n C_7 H_7 Cl$ durch Austritt von $n H Cl$.

Höher benzylirte Toluole sind ohne Frage auch vorhanden und unzersetzt flüchtig wir haben zwar kein Produkt erhalten können, welches der Formel $C_{28} H_{26}$ entsprach, legen hierauf aber kein grosses Gewicht, da auch ohne dies sich der Gang der Reaction zwischen Benzylchlorid und Toluol mit einiger Sicherheit übersehen lässt.

337. W. Spring: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, mitgeth. von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

Organische Unterschweiflgsäuren¹⁾.

Blomstrand, der dem Schwefel eine wechselnde Valenz zuschreibt, hält den Schwefel bekanntlich für sechswerthig in der Schwefelsäure und den organischen Sulfonsäuren, während er in der unterschweifligen Säure ein Schwefelatom sechswerthig, das andere andere zweiwerthig annimmt. Diese Auffassung führte zur Entdeckung der Toluolunterschweiflgsäure, in welcher ebenfalls ein zweiwerthiges Schwefelatom (also auch der Rest SH) in direkter Verbindung mit einem sechswerthigen Schwefelatom angenommen wird. Wenn man den Schwefel für constant zweiwerthig hält, so führt die von Blomstrand entdeckte Bildungsweise der Toluolunterschweiflgsäure zu einer Formel, die den Schwefelwasserstoffrest nicht in directe Bindung mit Schwefel, sondern vielmehr in Bindung mit Sauerstoff bringt:



Diese Betrachtung veranlasste die Wiederaufnahme der Blom-

¹⁾ Belgische Academie, August 1873.