

vulose enthalten ist und letztere ja durch ein stärkeres Molekulardrehungsvermögen und zwar nach links, ausgezeichnet ist.

Lässt man solche Moste mittlerer Jahrgänge vergähren, so resultirt schliesslich ein Wein, dessen Drehungsvermögen nahezu 0 ist oder höchstens $+ 0.1$ bis 0.3° rechts beträgt.

Ganz anders stellt sich die Sache bei den Ausleseweinen vorzüglicher Jahrgänge wie 1858, 1861, 1862, 1868 etc. Auch hier zeigt der Most bei einem Zuckergehalt von 26—28 pCt. eine starke Drehung der Polarisationssebene nach links, aber schliesslich resultirt nach beendeter Gährung ein Wein, der von der zum Theil unvergohren gebliebenen Levulose stets eine starke Drehung nach links behält. Ich habe in dieser Richtung 15 verschiedene Ausleseweine aus dem Rheingau und von der Haardt untersucht, die mit 15—30 Mark pro Flasche bezahlt worden und zu den edelsten Gewächsen dieses Jahrhunderts gehören, aber auch nicht ein einziger zeigte Rechtsdrehung; sämmtliche ohne Ausnahme lenkten, mit einem Zuckergehalt (Levulose) von 4—15 pCt., die Polarisationssebene bei der Untersuchung mit dem Polaristrobometer von Wild in 100^{mm} langer Röhre um $- 2.4$ bis $- 7^{\circ}$ nach links ab.

Vergleicht man nun hiermit das optische Verhalten der mit käuflichem Traubenzucker gallisirten Weine, so wird man in allen Fällen, gleichgültig ob noch unvergohrener Zucker vorhanden ist oder nicht, einen verhältnissmässig hohen Extractgehalt finden, und sämmtliche derartige Weine zeigen, in gleicher Weise untersucht, eine mehr oder weniger starke Rechtsdrehung der Polarisationssebene, die nicht selten bei 100^{mm} langer Schicht 3—5^o beträgt und auf Rechnung jener unvergärbaren Substanzen der käuflichen Traubenzucker zu setzen ist.

Ich habe sowohl bei selbst gallisirten Weinen als auch bei käuflichen Waaren diese Methode bis jetzt als zuverlässig bewährt gefunden, lieb würde es mir aber sein, wenn auch von anderer Seite Untersuchungen in angegebener Weise angestellt würden.

Sobald mir auch noch die Erfahrungen dieses Herbstes zur Verfügung stehen, werde ich die sehr ausführliche Untersuchung mit allen analytischen Belegen der Oeffentlichkeit übergeben.

Wiesbaden, im October 1875.

379. A. Rilliet und E. Ador: Ueber die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 23. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wir haben in den Additionsprodukten des Benzols die Halogene durch die Gruppe COOH zu ersetzen gesucht, um auf eine der bekannten zweibasischen Säuren zu gelangen, was gezeigt haben würde,

auf welche Weise sich die Atome von den Halogenen dem Benzol hinzuaddirt hätten und folglich, welche Kohlenstoffatome mit einander doppelt verbunden wären. Wir haben vergeblich versucht, die Additionsprodukte des Benzols, sei es von Chlor oder Brom, rein zu erhalten, da sie wenig beständig sind; wenn man sie der Destillation unterwirft, so entwickelt sich reichlich HCl resp. HBr, selbst wenn man im luftverdünnten Raum destillirt. Aufgelöst in einem grossen Ueberschuss von Benzol, zersetzen sie sich schnell unter Schwärzung. Wir haben alle Methoden versucht, um die Chloradditionsprodukte zu erhalten. Die beste besteht darin, Chlor unter Einwirkung des Sonnenlichts auf abgekühltes Benzol einwirken zu lassen, ohne Zusatz von Jod; aber man erhält grösstentheils Hexachlorbenzol und sehr wenig intermediäre Additionsprodukte, die beim Weiterverarbeiten keine Bi- oder Tetracarbonsäuren geben. Wir haben desswegen die Chloradditionsprodukte aufgegeben.

Die beste Methode zur Darstellung der Bromadditionsprodukte besteht in der Einwirkung von Brom auf beinahe bis zur Krystallisation abgekühltes Benzol im Sonnenlichte. 200 Gr. Benzol absorbiren ziemlich rasch 6 Gr. Brom, ohne dabei viel Bromwasserstoff zu entwickeln. Das so erhaltene Produkt wird sogleich mehrmals mit Wasser gewaschen, decantirt, über Chlorcalcium getrocknet und am folgenden Tage verbraucht.

Nachdem wir die verschiedenen Methoden versucht hatten, um Chlor resp. Brom durch Methyl oder Aethyl zu ersetzen, blieben wir bei der Einwirkung des Zinkäthyls stehen. Zu 200 Gr., in der Kälte mit 6 Gr. Brom, bromirtem Benzol wurden $4\frac{1}{2}$ Gr. Zinkäthyl zugefügt. Die Reaction verläuft in der Kälte sehr langsam. Man erhitzt während 20 Stunden zum Sieden, destillirt das Benzol ab und hört auf zu destilliren, wenn das Thermometer auf 110° gestiegen ist. Man oxydirt nun den Rückstand, indem man ihn mit der gewöhnlichen Mischung von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser während 36 Stunden zum Sieden erhitzt; das noch nicht oxydirte Oel wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und wieder oxydirt, dann wird kalt filtrirt. Aether zieht in dem Filtrat nur etwas Benzoësäure und Isophtalsäure, aber keine Phtalsäure aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, vom abgeschiedenen Chromoxyd filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein amorphes, gelbliches Pulver gefällt wird, welches 5 Säuren enthält. Dieselben werden nun mit Wasser gekocht, um die Benzoësäure vollständig auszutreiben, und dann heiss filtrirt. Was sich aufgelöst hat, ist beinahe reine Isophtalsäure, welche nach dem Auskrystallisiren von Neuem 2 Mal in ungenügender Menge Wasser gelöst wird, um sie von den Brombenzoësäuren vollständig zu trennen. Man erhält nun eine weisse, amorphe Säure, welche sublimirbar ist,

über 280° schmilzt und kein Brom enthält. Das Barytsalz derselben ist sehr löslich und krystallisirt in Form von Nadeln. In der Mutterlauge der Isophtalsäure zieht Aether nur eine sehr geringe Säuremenge aus, deren Schmelzpunkt über 280° liegt. Es sind somit keine Spuren von Phtalsäure vorhanden.

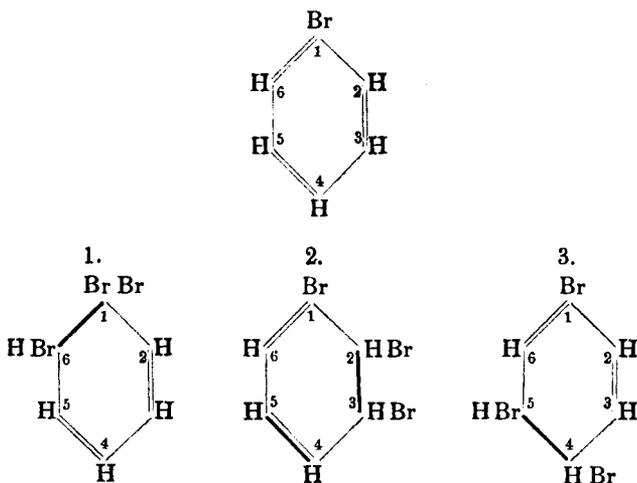
Die Säuren, welche sich in Wasser nicht lösen, werden mit Aether behandelt, welcher die 2 Brombenzoësäuren auflöst, während eine amorphe, gelbliche Säure zurückbleibt, die kein Brom enthält. Dieselbe sublimirt theilweise über 300° , ohne zu schmelzen. Ihr Barytsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. — Wird der Aether abgedampft, so erhält man einen bromhaltigen Rückstand, der bei 170° unvollkommen, dagegen vollständig bei 280° schmilzt. Man löst ihn in Ammoniak auf, verjagt den Ueberschuss, fällt mit Chlorbarium und filtrirt. In dem angesäuerten Filtrat nimmt Aether nur Spuren einer Säure auf. Das Barytsalz wird mit heissem Wasser behandelt. Das zuerst Gelöste angesäuert, giebt eine Säure, die schlecht bei 160° schmilzt.

Durch diese Reaction bekommen wir also Benzoësäure, die von Monobrombenzol herrührt, 2 Monobrombenzoësäuren, über 160° schmelzend, Isophtalsäure und Terephtalsäure, die von 2 Monobrombenzolen 1,3 und 1,4 herrühren, aber keine Spuren von Monobrombenzoësäure 1,2, Schmp. 137.5, oder von Phtalsäure. Dieses uns unerwartete Resultat lässt sich jedoch mit der Theorie von Kekulé in Einklang bringen. Offenbar haben wir kein Bibrombenzol 1,2 unter den Händen gehabt, das mit Zinkäthyl Biäthylbenzolhydrür und durch Oxydation Hydroptalsäure oder wenigstens Phtalsäure hätte geben sollen; der directe Beweis fehlt also noch.

Wir dachten zuerst, dass wir beim Bromiren des Benzols 2 isomere Bibrombenzole und nicht Additionsprodukte erhalten hätten. Bedenkt man jedoch die niedrige Temperatur, bei der wir operirten, ungefähr 5° , andererseits auch die geringe Menge Brom, die angewandt wurde, wie auch die kurze Zeit, während der die Einwirkung stattfand, so scheint es unwahrscheinlich. Ferner ist das Bibrombenzol 1,3 nie direct durch Bromirung des Benzols erhalten worden, während neben Bibrombenzol 1,4 Bibrombenzol 1,2 gebildet wird, welches Phtalsäure hätte geben sollen, die wir aber nicht erhielten. Indessen machten wir einige Versuche, um uns zu überzeugen, dass wir nicht bromirte Substitutionsprodukte in Benzol aufgelöst erhielten. Erstens, beim Destilliren des erhaltenen Produktes entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff, was nicht stattfinden würde, wenn nur Substitutionsprodukte vorhanden wären. Zweitens, beim Behandeln der Produkte mit alkoholischer Kalilösung in der Wärme, wobei die Additionsprodukte zerstört werden, und dann bei der Behandlung des wieder abgeschiedenen Oels mit Zinkäthyl und nachheriger Oxydation

erhielten wir nur Benzoësäure und keine Bicarbonsäure. Schliesslich haben wir uns direct überzeugt, dass weder das feste Bibrombenzol 1, 4, Schmp. 89°, noch das durch Bibromanilin erhaltene Bibrombenzol 1, 3, Siedep. 215—220°, Terephtal- resp. Isophtalsäure gaben. Wir können ferner noch beifügen, dass Meyer und Stüber (Ann. der Chemie u. Pharm. 165, 171) ohne Erfolg die Methode von Fittig zum Methyliren oder Aethyliren der Bibrombenzole angewandt haben, während wir bei Behandlung von einer gewissen Menge Bromadditionsprodukte des Benzols mit Jodäthyl und Natrium und nachheriger Oxydation ein Gemisch von Terephtal- und Isophtalsäure erhielten. Aus dem Vorhergesagten glauben wir behaupten zu können, dass wir keine Substitutionsprodukte, wohl aber Additionsprodukte hatten.

Aber wie kommt es denn, dass man Terephtal- und Isophtalsäure in merklich gleicher Menge erhält? Keine Formel des Benzols kann uns darüber genügenden Aufschluss geben, aber man kann es doch, wie uns scheint, ganz gut mit der Theorie von Kekulé in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass sich dem Monobrombenzol im Entstehungsmomente 2 Bromatome addiren, was auch erklärt, warum man nur eine geringe Menge Säure erhält. Gewiss bilden sich auch Additionsprodukte des Benzols 1, 2, aber in ganz unbedeutender Quantität, und sie verlieren leicht 1 Mol. Bromwasserstoff. Dieselben geben auch bei der nachherigen Behandlung nur Benzoësäure. Wenn man bei dieser Hypothese von der Formel von Kekulé ausgeht, so könnte sich das Brom auf 3 verschiedene Weisen addiren, wie folgende Formeln zeigen:



Man kann ganz gut annehmen, dass beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich 1 Mol. HBr abspalte und dass man Bibrombenzole

erhält, welche im Entstehungsmoment auf das Zinkäthyl einwirken oder auf Jodäthyl in Gegenwart von Natrium. Nach der Formel 1 würde man einen Kohlenwasserstoff erhalten, der durch Oxydation nur Phtalsäure 1, 2 geben könnte, nach der Formel 2 würde man Phtal- und Isophtalsäure erhalten und endlich nach der Formel 3 würden sich nur Terephtal- und Isophtalsäure bilden und keine Phtalsäure. Somit würden sich die 2 Atome Brom an den 2 Kohlenstoffatomen, die am weitesten von den schon bromirten stehen, addirt haben, und diese Addition hätte wohl an den 2 benachbarten Kohlenstoffatomen stattgefunden. Wir glauben, dass keine andere Formel dieser Reaction Rechnung tragen kann. Aber andererseits, wenn sich die Sache so verhält, wie kommt es, dass wenn das Benzol weiter bromirt wird, man Bibrombenzol 1, 2, Siedep. 219°, als Nebenprodukt (Mononitroderivat Schmp. 58°) und als Hauptprodukt Bibrombenzol 1, 4, Schmp. 89° (Mononitroderivat Schmp. 84°), und kein Bibrombenzol 1, 3 erhält. Muss man annehmen, dass das Bibrombenzol von Riese 1, 3 ist, was aber die Arbeiten von Meyer und Stüber zu wiederlegen scheinen, oder ist die Einwirkung von Brom auf Benzol in der Wärme nicht dieselbe, als in der Kälte, und rühren die Substitutionsprodukte von der Zersetzung von Additionsprodukten nicht her?

Um diese Frage theilweise zu lösen, sind wir im Begriff zu versuchen, das Bibrombenzol 1, 2 synthetisch darzustellen. Wir versuchen, das Nitrobrombenzol 1, 4, Schmp. 125°, zu bromiren. Wenn es gehen sollte, so würde sich wahrscheinlich das zweite Atom Brom an die Seite des schon im Molekül vorhandenen legen und dann beim Ersetzen der Gruppe NO_2 durch Wasserstoff würden wir das Bibrombenzol 1, 2 erhalten. Leider reagirt Brom auf Nitrobenzol erst gegen 200° und die Reaction ist nicht eine einseitige, man bekommt verschiedene Bromprodukte, die wir noch nicht isolirt haben. Wir haben auch versucht, die Gruppe NO_2 im Nitrobrombenzol 1, 2, Schmelzp. 37°, durch Brom zu ersetzen, indem wir Nitrobrombenzol mit Benzoësäure und Brom im zugeschmolzenen Glasrohr auf 220° erhitzten. Nach der Entfernung des überschüssigen Broms, der Benzoësäure und der Brombenzoësäure mittelst Natronlauge erhielten wir ein Oel, dessen grösster Theil von 215—230° siedet und das kein Stickstoff enthält. Wir sind im Begriff, dasselbe weiter zu untersuchen. — Endlich wollen wir noch versuchen, durch die bromirten Phenyldiamine zu dem Bibrombenzol 1, 2 zu gelangen.

Genf, den 20. Octbr. 1875.