

Chlorirung des Schweflkohlenstoffs durch Antimonpentachlorid und Chlor, statt welcher sie zur Darstellung von CCl_4 angewandt werden kann. Gleich dieser Methode steht sie übrigens der Darstellung aus Chloroform im Sonnenlichte entschieden nach. Weitere Versuche wurden in der Absicht angestellt, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, resp. deren erste Chlorsubstitutionsprodukte in die höchst gechlorten überzuführen. Es wäre hierdurch ermöglicht worden, die interessanten Beobachtungen der Herren Krafft und Merz¹⁾, sowie die analogen Untersuchungen des Herren Ruoff²⁾ in weit bequemerer Weise zu verfolgen, als dies bei Anwendung von Chlorjod möglich war. Aber seltsamer Weise ergab sich, dass das MoCl_5 hier die Wirkung des Chlors in keiner Weise modificirt; so beim Isobutylchlorid und beim Chloroform, welches letzteres im zerstreuten Tageslichte selbst bei tagelangem Behandeln mit MoCl_5 nicht angegriffen wird.

Interessant ist diese Thatsache insofern, als dadurch die Chlorübertragung des MoCl_5 zunächst auf eine Chloraddition an ungesättigte (oder unter sich doppelt gebundene) Kohlenstoffatome zurückgeführt wird. Der Addition würde dann erst secundär unter Chlorwasserstoffabspaltung die Bildung von Substitutionsprodukten folgen.

Ein Analogon hierzu wäre das Verhalten des Antimonpentachlorids in vielen Fällen, unter denen besonders die Reaction auf Acetylen³⁾ hervorzuheben ist. Hier gelang es Berthelot und Jungfleisch die Doppelverbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{SbCl}_5$ zu isoliren, welche beim Erwärmen in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und SbCl_3 zerfällt.

Wo eine derartige Möglichkeit zur Addition dagegen fehlt, bleibt das MoCl_5 wirkungslos wie bei den Chloriden der gesättigten Radicale aus der Fettreihe und wie nach H. Beckurts und R. Otto bei dem Dichlorpropionnitril⁴⁾.

Das Molybdänchlorid eignet sich also zum Chlorüberträger für solche Fälle, in denen der Benzolkern chlorirt, die Seitenketten dagegen geschont werden sollen.

Tübingen, 21. November 1876.

481. B. Aronheim: Synthese des Tolybutylens.

(Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Nachdem es mir gelungen war⁵⁾, das Phenylbutylen auf synthetischem Wege aus Jodallyl und Benzylchlorid mit Natrium darzu-

1) Diese Ber. VIII, 1296.

2) Inaugural Dissertat. Zürich 1876.

3) Compt. rend. LXIX, 542.

4) Diese Ber. IX, 1594.

5) Diese Ber. V, 1068 und Ann. Chem. Pharm. 171 (219).

stellen, ist es nach verschiedenen vergeblichen Versuchen), die Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette zu erweitern, mir jetzt endlich geglückt, das Tolybutylen auf ganz analoge Weise aus Meta-Xylylchlorid, Jodallyl und Natrium zu erhalten, nur muss in diesem Falle statt des Aethers ein höher siedendes Verdünnungsmittel angewandt werden, da die Reaction beim Siedepunkte des Aethers noch nicht eintritt. Man erwärmt die Mischung von 1 Mol. Jodallyl und 4 Atomen Natrium nach Verdünnung mit dem doppelten Volum Toluol auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Reaction, die sodann durch Abkühlung gemässigt werden muss, da das Gemisch sich sonst heftig erhitzt. Gegen Ende erwärmt man wieder auf dem Wasserbade. Nach 6—8 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Man trennt nun durch Filtration die weingelbe Flüssigkeit von den Natriumrückständen, welche durch die Reactionswärme zu Kugeln verschmolzen sind und ausser Jod- und Chlornatrium noch im Innern metallisches Natrium enthalten. Bei der nun folgenden Fractionirung geht zunächst Toluol mit wenig Diallyl über (das meiste bei der Reaction gebildete Diallyl ging unverdichtet durch den Rückflusskühler ins Freie), sodann destillirte zwischen 180° und 210° ein farbloses Oel, dessen Geruch an den angenehm aromatischen des Phenylbutylens erinnert. In diesem Antheile war das Tolybutylen zu erwarten. Nach einigen Destillationen zeigte es auch bei 195° einen ziemlich constanten Siedepunkt, bildete ein wasserhelles, süsslich riechendes Liquidum und gab in der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{11}H_{14}$ stimmen.

I. Substanz = 0.2036; CO_2 = 0.6706; H_2O = 0.1830,

II. Substanz = 0.2389; CO_2 = 0.7857; H_2O = 0.2066,

III. Substanz = 0.0938; CO_2 = 0.3098; H_2O = 0.0789.

Daraus berechnen sich folgende Procente,

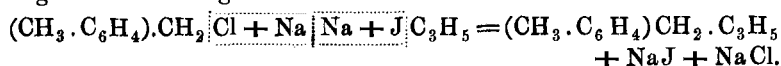
C = I. 89.83; II. 89.70; III. 90.67,

H = I. 9.98; II. 9.61; III. 9.35,

Summa = I. 99.81; II. 99.31; III. 99.42.

Die Formel $C_{11}H_{15}$ würde verlangen C = 90.42 und H = 9.58. Die Analyse I ist in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd von mir ausgeführt, II und III dagegen wurde mit Platinmoor von Hrn. Ferd. Kopper gütigst nach der von ihm beschriebenen Methode²⁾ ausgeführt.

Die höher siedenden Antheile bestehen grösstentheils aus Dixylyl Siedepunkt bei 300°. Die Reaction war also in der That nach der folgenden Gleichung verlaufen:



1) Diese Berichte VIII, 507.

2) Diese Berichte IX, 1377.

Doch wurde durch Bildung von Diallyl und Dixylyl die Ausbeute dermassen verringert, dass nur 15 pCt. bis 20 pCt. der theoretischen Menge an gereinigtem Tolybutylen erzielt wurden. Das Tolybutylen vereinigt sich mit Brom ohne Entwicklung von HBr. Das Bromid ist ein farbloses bei -10^0 nicht erstarrendes Oel. Ueberhaupt gelang es nicht, ein krystallisirtes Derivat zu erhalten. Auch von der Darstellung des entsprechenden Methylnaphtalins, analog der Synthese der Naphtalins¹⁾, musste wegen der schlechten Ausbeute an Tolybutylen Abstand genommen werden.

Tübingen, 21. November 1876.

Correspondenzen.

482. Karl Heumann: Die Chemie auf der zu Hamburg abgehaltenen 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte²⁾.

(18—24. September 1876.)

Im prächtig geschmückten und bis zum letzten Platze gefüllten Saale des Sagebiel'schen Etablissements eröffnete Herr Senator Kirchenpauer als erster Geschäftsführer die 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Wenn auch der Redner, ebenso wie die ergangene Einladungsschrift, hinsichtlich eines vielfach geäußerten Wunsches hervorhob, dass im Interesse des wissenschaftlichen Zweckes der Versammlung die Festlichkeiten im Gegensatz zu früheren Jahren beschränkt worden wären, so zeigte doch die Erfahrung, dass es hiermit so ernst nicht gemeint war. Wie anders als durch eine Fülle der herrlichsten Feste konnte Hamburg seine Gäste ehren?

Wie früher und in der Natur der Sache liegend stellte die Medicin weitaus das stärkste Contingent an Theilnehmern und Mitgliedern der Versammlung, und von den 19 Sectionen, in welche letztere zerfiel, bestanden 11 aus Medicinern. Ebenso wie die Gesamtfrequenz der diesjährigen Versammlung eine bedeutende war, erfreuten sich auch die Sitzungen der chemischen Section eines zahlreichen Besuchs, so dass das gewählte Zimmer kaum die Zuhörer zu fassen vermochte.

¹⁾ Diese Berichte VI, 67 und Ann. Chem. Pharm. 171 (233).

²⁾ Die viele Referate enthaltende, letzte Nummer des Tageblatts jener Versammlung wurde erst nach der Mitte des Novembers ausgegeben und so konnte auch der vorliegende Bericht nicht früher erscheinen. Einzelne Lücken in demselben mögen ihre Rechtfertigung darin finden, dass der Ref. erst nach Schluss der Sitzungen zur Berichterstattung veranlasst wurde.