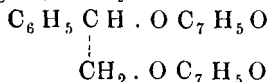


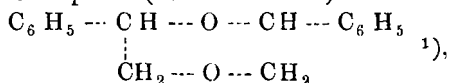
drid lässt die Verbindung bei 200° unverändert, Benzoësäure führt sie, wenn auch nicht glatt, in Styrolenbibenzoat



über.

Mit Chromsäure in Eisessig behandelt, wurde neben Benzoësäure eine kleine Menge einer andern Säure erhalten, welche bei 54–56° schmolz (unreine Phenyllessigsäure?).

Wie aus dem eben Gesagten sich ergibt, gleicht der Styrolenalkohol in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure vollständig den beiden Hydrobenzoënen; er lieferte wie diese zwei um 1 H<sub>2</sub>O-ärmere Verbindung. Der Phenylacetaldehyd entspricht dem Diphenylacetaldehyd, die zweite Verbindung den beiden sogenannten Hydrobenzoënanhydriden. Für die letztere schien uns die verdoppelte Formel wahrscheinlicher, wir wollten sie auf Grund ihrer Oxydationsprodukte als die wahren Aether der zugehörigen, zweierthigen Alkohole auffassen. Zu demselben Ergebniss kommen wir auch hier; die Schwierigkeit, mit welcher das α-Pinakolin sich in Aether überführen lässt, sowie sein hoher Siedepunkt (260° bei 50 mm) führen zu der Formel:



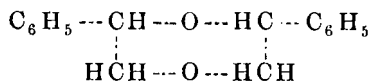
damit wäre einen weiteren Anhaltspunkt für die Formulirung der α-Pinakoline, welche wahrscheinlich stets als Zwischenprodukt bei der Pinakolinreaction auftreten, gefunden.

### 358. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorhergehenden Mittheilung haben wir darauf hingewiesen, dass die durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Styrolenalkohol entstehenden beiden Pinakoline:



und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COH eine weitere Condensation erleiden, wenn sie mit concentrirter Säure (gleiche Volumina Säure und Wasser) in der Wärme behandelt werden; beide gehen unter Abspaltung von Wasser in einen Kohlenwasserstoff wahrscheinlich C<sub>16</sub>H<sub>12</sub> über. Das α-Pinakolin giebt die erwähnte Reaction sehr leicht, das β-Pinakolin (Phenyl-

1) Die Gruppierung kann auch die Umgekehrte sein.

acetaldehyd) weniger leicht, im letzteren Falle bilden sich stets erhebliche Mengen von harzigen Produkten.

Zur Darstellung des betreffenden Kohlenwasserstoffs, welcher wie uns scheinen will, ein besonderes Interesse verdient, ist es nicht nöthig, die Pinakoline darzustellen; man benutzt direct den Styrolenalkohol, welchen man einige Minuten mit der verdünnten Säure (gleiche Vol.) erhitzt. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich auf der Oberfläche in geschmolzenem Zustand aus, während sich gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Phenylacetaldehyd bemerkbar macht; man giesst in Wasser, wäscht und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Die Ausbeute an reinem, wiederholt umkrystallisirten Produkt beträgt etwa 60—70 pCt. der berechneten.

Der Kohlenwasserstoff, für welchen wir im Augenblick noch keinen Namen vorschlagen wollen, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, glänzenden, sehr leichten Blättchen, welche bei 101—101.5° schmelzen. In den bekannteren Lösungsmitteln ist er leicht löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig; er ist unzersetzt destillirbar und kocht bei 345—346°. Salpetersäure löst ihn in der Kälte unter Bildung eines harzigen Nitroproduktes, ebenso wirkt ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Gasförmiges Brom verwandelt den Kohlenwasserstoff in eine flüssige Masse, aus der nach Entfernung des überschüssigen Broms ein festes Bromprodukt gewonnen werden kann. Von conc. Schwefelsäure wird er beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure, welche ein leicht lösliches Bariumsalz giebt, aufgelöst.

Das bekannte Oxydationsgemisch von chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure greift den Kohlenwasserstoff nur langsam an; weit energischer wirkt eine Lösung von Chromsäure in Eisessig: es bildet sich in reichlicher Menge ein sehr gut charakterisirtes Chinon.

Dieses Chinon kann durch die Formel  $C_{16}H_{10}O_2$  ausgedrückt werden; es krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche bei 109—110° schmelzen und in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In Benzol, Chloroform, Eisessig und Aether ist es leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

Die alkoholische Lösung des Chinons nimmt auf Zusatz von Kali oder Natron eine grüne Färbung an, welche beim Erwärmen rasch in ein tiefes Roth übergeht; ebenso wirkt wässrige Natron- oder Kalilauge, beim Erwärmen löst sich das Chinon allmählich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche das Alkalisalz einer neuen bei 143—144° schmelzenden Substanz enthält; dieselbe bildet mit Metallen (Ba, Cu, Pb, Ag u. s. w.) gut charakterisirte Verbindungen und dürfte wohl ein Oxychinon sein. Zinkstaub entfärbt bei Luftabschluss die alkalischen Lösungen vollständig, Zutritt von Luft stellt rasch die ursprüngliche Farbe wieder her.

Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung zusammengebracht, verwandelt sich das Chinon in einen rothen, bei 168—170° schmelzenden Körper. Schmelzendes Kali oder Natron zerstört das Chinon; die Bildung der oben erwähnten, in Alkalien mit rother Farbe löslichen Verbindung findet nicht statt.

Unter dem Einfluss des Lichtes erleidet das Chinon, wenn es sich in Lösung befindet, sehr rasch eine bemerkenswerthe Veränderung. Seine Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform u. s. w. trüben sich im directen Sonnenlicht unter Abscheidung eines festen Körpers nach wenigen Minuten; im diffusen Licht tritt die Trübung nach einiger Zeit ein; im dunklen bleiben dagegen die Lösungen vollständig klar. Der sich ausscheidende Körper ist in den genannten Lösungsmitteln schwer löslich; man reinigt ihn am besten durch Lösen in Chloroform. Er bildet feine, fast weisse Blättchen, welche bei 211—211.5° schmelzen und beim vorsichtigen Sublimiren ein Sublimat von Chinon  $C_{16}H_{10}O_2$  geben.

In compacten Krystallen wird das Chinon vom Licht gar nicht oder doch nur sehr langsam verändert, in dünner Schicht — durch Verdunsten einer ätherischen Lösung auf einer Glasplatte erhalten — dem Lichte ausgesetzt, tritt Veränderung ein. Neben dem erwähnten Körper haben wir bei einigen Versuchen noch das Auftreten einer andern Verbindung beobachtet, welche leichter löslich ist und in schönen, gelben Krystallen erhalten werden kann, die gegen 240° schmelzen. Beim Sublimiren giebt diese Verbindung ebenfalls das gewöhnliche Chinon.

Es ist wohl keine Frage, dass beide Verbindungen aus dem Chinon durch Polymerisation entstanden sind; unser Chinon verhält sich in dieser Beziehung wie das Thymochinon<sup>1)</sup>. Die bei 211° schmelzende Verbindung lässt sich leicht erhalten, die höher schmelzende entsteht unter noch nicht genauer erforschten Bedingungen.

Das dem Chinon entsprechende Hydrochinon haben wir zur Zeit noch nicht darstellen können, wohl aber das Chinhydron. Dasselbe bildet sich, wenn das Chinon mit wässriger schwefliger Säure einige Stunden auf 120—130° erhitzt wird. Das Chinhydron hat sich dann als blauschwarze, krystallinische Masse abgeschieden, man wäscht aus, trocknet über Schwefelsäure und krystallisirt aus reinem Benzol um.

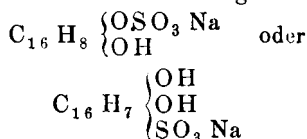
Das Chinhydron  $C_{32}H_{22}O_4$  bildet stahlblaue, undurchsichtige, dicke Nadeln; in Benzol löst es sich in der Hitze leicht auf, in Petroleumäther ist es weniger löslich. Alkohol löst es ebenfalls leicht auf, aber die Lösung enthält nur Chinon; auch bei Gegenwart von schwefliger Säure findet diese Oxydation statt, wesshalb alkoholische

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2177.

schweflige Säure nicht zur Darstellung des Chinhydrons benutzt werden kann.

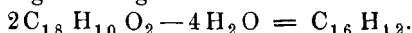
Neben der blauen Masse bilden sich bei der Einwirkung der wässerigen schwefligen Säure lange, farblose Nadeln, welche wahrscheinlich das Hydrochinon sind; auch die wässrige Lösung muss diesen Körper enthalten; beim Stehen an der Luft setzt sie allmählich eine kleine Menge von Chinhydron in feinen, blauen Nadeln ab. Das Hydrochinon scheint demnach sehr unbeständig zu sein, da diese Abscheidung auch bei Gegenwart von viel schwefliger Säure stattfindet.

Durch Erhitzen mit saurem schwefligsauren Natron geht das Chinon unter gleichzeitiger Bildung von etwas Chinhydron in eine in feinen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung über, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Aus Wasser unter Zusatz von saurem schwefligsauren Natron kann sie umkrystallisirt werden; durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether lässt sich überschüssiges Natronsalz entfernen, doch nehmen die Krystalle leicht eine rothe Farbe an. Wahrscheinlich muss diese Verbindung durch

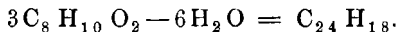


ausgedrückt werden <sup>1)</sup>; sie ist ziemlich beständig und wird durch verdünnte Säuren nur langsam unter Abscheidung von Chinon zersetzt.

Die einfachste Formel, welche sich für den Kohlenwasserstoff aus den Analysen herleiten lässt, ist  $\text{C}_4 \text{H}_3$ ; seine Molekularformel muss ein Multiplum derselben ( $\text{C}_{16} \text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_{24} \text{H}_{18}$  u. s. w.) sein. Am wahrscheinlichsten ist die Formel  $\text{C}_{16} \text{H}_{12}$ ; dieselbe steht in vollem Einklange mit dem Siedepunkt des Körpers und der Zusammensetzung des durch Oxydation erhaltenen Chinons. Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs würden sich dann 2 Mol. Styrolenalkohol gemäss der folgenden Gleichung betheiligen:



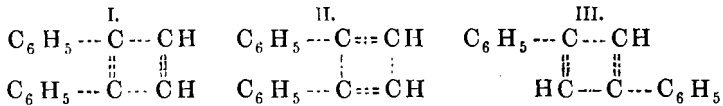
Muss, was uns aber vorläufig unwahrscheinlich erscheint, das Molekül durch  $\text{C}_{24} \text{H}_{18}$  ausgedrückt werden, so condensiren sich drei Moleküle unter Austritt von  $6\text{H}_2\text{O}$ .



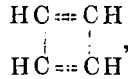
Die Art und Weise, in welcher dieser Wasseraustritt stattfindet, bedingt natürlich die Structur des Kohlenwasserstoffs. Bei Zugrundelegung der ersten Gleichung kann die Wasserabspaltung in dreierlei Art vor sich gehen, man kommt zu 3 verschiedenen Formeln, welche

<sup>1)</sup> Vergl. Carstanjen, Journ. für prakt. Chemie II, 15, 478.

— den Styrolenalkohol als Ausgangspunkt vorausgesetzt — als gleichberechtigt hingestellt werden müssen:

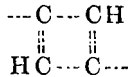


Der Kohlenwasserstoff erscheint in diesen drei Formeln als das Biderivat eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs

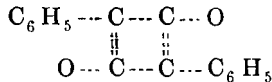


welches in drei isomeren Modificationen existiren kann.

Wie wir nun gezeigt haben, lässt sich der Kohlenwasserstoff auch aus dem Phenylacetaldehyd darstellen und diese Bildungsweise führt, wenn man nicht complicirte Annahmen machen will, in einfachster Weise zu der Formel III, indem  $2\text{CH}_2\text{---COH}$  sich zu



condensiren. Das Chinon würde dann der Formel:



entsprechen.

Ist die Molekularformel  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ , so kann der Kohlenwasserstoff nur ein Triphenylbenzol sein; bei der Bildung aus dem Aldehyd vereinigen sich 3 Gruppen  $\text{CH}_2\text{---COH}$  unter Austritt von  $3\text{H}_2\text{O}$  zu dem Benzolrest  $\text{C}_6\text{H}_3$ ; das entsprechende Chinon müsste dann nach der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$  zusammengesetzt sein, was aber thatsächlich nicht der Fall ist.

### 359. C. Böttiger: Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Thionylchlorid wirkt äusserst heftig auf Anilin ein. Ein fester Körper scheidet sich ab, wenn die verdünnte ätherische Lösung von einem Molekül Thionylchlorid in die verdünnte ätherische Lösung von zwei Molekülen Anilin eingetropft wird. Jeder Tropfen der Thionylchloridlösung erzeugt ein zischendes Geräusch. Sofort tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf. Der abgeschiedene feste Körper wurde als salzsaure Anilin erkannt.

Die Reaction verläuft ruhiger, wenn trocknes Benzol als Verdünnungsmittel verwendet wird. Auch unter diesen Bedingungen entweicht sofort schweflige Säure.