

Bildung schwarzbrauner, theerartiger, auch in heissem Wasser schwer löslicher Produkte statt.

Durch alkoholisches Kali entsteht eine flüchtige, ölige Säure von widerwärtigem, an faulendes Kraut erinnernden Geruch, mit Silberoxyd eine leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Säure, wahrscheinlich die entsprechende Dioxykorksäure, welche besonders durch ein in Wasser lösliches und daraus leicht krystallisirbares Calciumsalz charakterisirt ist.

Die nähere Untersuchung der gebromten Korksäuren, sowie ihrer hier nur beiläufig erwähnten neuen Derivate behalten wir uns vor, und hoffen, dass wir sowohl über die einzelnen neuen Verbindungen, als auch über die gleichfalls schon in Angriff genommenen Bromirungsversuche anderer Dicarbonsäuren in Bälde genauere Mittheilung machen können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule; Januar 1882.

29. Ad. Liebmann: Synthese der homologen Phenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

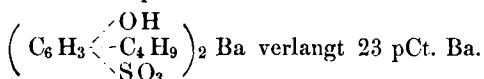
a. Isobutylphenol.

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich ziemlich genau die Darstellungsmethode dieses Phenols beschrieben. Ich möchte jedoch noch einige Erfahrungen, die die Ausbeute beträchtlich steigern und mit deren Hülfe sich dieser Körper spielend leicht machen lässt, in ergänzender Weise hinzufügen. Man erwärmt das Gemenge von Phenol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid so lange mit starker Flamme, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer 180° zeigt. Alsdann mässigt man die Wärmezufuhr und verfährt genau, wie ich es in meiner ersten Abhandlung mitgetheilt habe. Die Reaktion tritt bei 180° ein und während des ganzen Verlaufs derselben wurden kaum Temperaturschwankungen bemerkt — das Thermometer schwankte zwischen 180—182°. Die Operation nimmt ziemlich genau, ganz unabhängig von der Menge des angewandten Materials, 45 Minuten in Anspruch, wie mich fast sämtliche Darstellungen lehrten. Gerade die Kenntniss der Dauer des Reaktionsverlaufs befördert die Ausbeute sehr, da das Auftreten weisser Dämpfe, die ich früher als Kriterium für die Beendigung der Reaktion angegeben habe, schon weitgehende Zersetzungen anzeigt. Man kann sich auf diese Weise in sehr kurzer Zeit diesen Körper kiloweise machen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1842.

Es ist mir auch gelungen, eine Sulfosäure des Isobutylphenols darzustellen. Man löst dasselbe in kalter, rauchender Schwefelsäure — gelinde Erwärmung veranlasst schon lebhaftes Aufschäumen — und lässt mehrere Tage stehen. Giesst man alsdann in kaltes Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so krystallisirt, nachdem von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das Lösungsmittel fast vollständig über Schwefelsäure im Exsiccator verdunstet ist, ein Salz aus, das in warzenförmigen Gebilden auschiesst. Dasselbe verwittert im Exsiccator. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0.7052 g Substanz ergaben 0.2714 g BaSO₄, entsprechend 0.1595 g Ba = 22.617 pCt. Ba.



b. Amylphenol.

Die Darstellung dieses Körpers bietet mehr Schwierigkeiten; auch ist die Ausbeute schlechter, da stets Nebenreaktionen eintreten. Ganz besonders verhindert die Bildung von Kohlenwasserstoffen — die Einwirkung des Zinkchlorids auf Amylalkohol, über die Wurtz seiner Zeit ausführliche Mittheilungen gemacht hat — eine reichlichere Ausbeute des neuen Phenols. Indessen erhielt ich aus 300 g Phenol stets zum wenigsten 150 g Amylphenol, so dass auch dieser Körper leicht in grösseren Mengen zu beschaffen ist. Auch hier beobachtete ich dieselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Darstellung des Butylphenols. Erst wurde stark erhitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 180° zeigte, dann die Flamme gemässigt. Der Verlauf der Reaktion, die stets zwischen 180—182° vor sich ging, nahm ebenfalls gegen 45 Minuten in Anspruch. Es waren dann zwei Schichten eingetreten, die sich nicht mehr änderten. Man kann nun, nachdem das Zinkchlorid durch Wasser und etwas Salzsäure entfernt ist, ebenso verfahren wie beim Butylphenol. Ich habe indess eine andere Methode praktischer gefunden. Anstatt direkt zu destilliren, löst man die Masse in Natronlauge und trennt durch einen Scheidetrichter von darauf schwimmenden Kohlenwasserstoffen. In die alkalische Lösung wird alsdann Wasserdampf eingeleitet, um geringe Mengen von Phenylamyläther, die sich stets bilden und der alkalischen Flüssigkeit anhaften, zu entfernen. Darauf wird mit Salzsäure ausgefällt und das ausgeschiedene Oel, ein Gemenge von Phenol und Amylphenol, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch fraktionirte Destillation getrennt.

Das Amylphenol ist nur sehr wenig in kochendem Wasser löslich, aus dem es beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt, wie angegeben, bei 92—93°, sein Siedepunkt bei 248—250°.

Derivate dieses Körpers, Nitropropukt, Acetyl- und Benzoylverbindung, der Methyläther u. s. w., sind dargestellt, aber noch nicht näher untersucht. Die Analysen, die zu der Formel $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ C_5H_{11} \end{matrix}$ stimmen, werden an einer anderen Stelle veröffentlicht.

c. Benzylphenol.

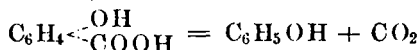
Die Einwirkung von Benzylalkohol auf Phenol, die schon bei Gegenwart von wenig Chlorzink vor sich geht, ist eine so heftige, dass häufig der Kolbeninhalt durch das vorgelegte, lange Kühlrohr herausgeschleudert wurde. Man muss äusserst vorsichtig anwärmen — trotzdem verläuft die Reaktion so stürmisch, dass sie innerhalb weniger Secunden beendet ist, allein auch stets sehr unangenehme, über 360° siedende Nebenprodukte liefert und die Ausbeute dadurch vieles zu wünschen übrig lässt. Ausserdem entsteht bei diesem Versuch, wie bei den vorher beschriebenen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, der Phenoläther des angewandten Alkohols. Die Reinigung dieses Phenols geschieht am besten nach der zweiten, beim Amylphenol beschriebenen Methode. Sein Siedepunkt ist in meiner ersten Mittheilung nicht richtig angegeben. Bei der Destillation tritt immer eine geringe Zersetzung ein. Destillirt man jedoch im Kohlensäurestrom oder im Vacuum, letzteres ist wegen des heftigen Stossens nicht zu empfehlen, so erhält man ein fast reines, bei $325-330^{\circ}$, resp. $200-210^{\circ}$ siedendes Produkt, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84° , es ist identisch mit dem von Paternò¹⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Zinkstaub dargestellten Körper. Paternò ist es durch diese Synthesegelingen, die von Zincke aufgefundene Reaktion auf Phenole auszudehnen. Nun hegt man, gegenüber der älteren Interpretation dieser Reaktion, schon längst keinen Zweifel mehr, dass es nicht das metallische Zink ist, welches die Synthese veranlasst, sondern dass durch die im Benzylchlorid immer enthaltene, freie Salzsäure zuerst Zinkchlorid gebildet wird und dieses, wie Aluminiumchlorid, den Aufbau bewirkt. Nach meinem Wissen ist dies jedoch bis jetzt nur Vermuthung, die noch des experimentellen Nachweises bedurfte. Ich hielt es daher für interessant, den Versuch auszuführen. Bringt man Phenol [1 Molekül] mit Benzylchlorid [1 Molekül] zusammen und fügt eine Spur Zinkchlorid zu, so entweichen nach wenigen Minuten, ohne dass erwärmt wird, Ströme von Salzsäure. Der Kolben wird so heiss, dass man genöthigt ist zu kühlen, und als Hauptprodukt entsteht neben geringeren Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe, die nicht zur Untersuchung einladen, Benzylphenol vom Schmelzpunkt 84° .

¹⁾ Diese Berichte V, 288 und 435.

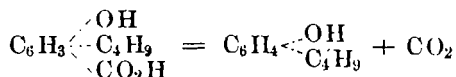
Durch die Identität der nach der Zincke-Paternò'schen und nach meiner Methode dargestellten Phenole ist auch gleichzeitig die Constitution der Produkte entschieden. Zincke¹⁾ wies nach, dass als Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Toluol Parabenzyltoluol neben geringen Mengen von Orthobenzyltoluol entsteht, und so kann man wohl schliessen, dass in den entstandenen Phenolen der Alkylrest sich zu der Hydroxylgruppe in Parastellung befindet. Ob auch Orthophenole dabei entstehen, vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben, jedoch ist es mir wahrscheinlich, da immer geringe Mengen eines flüssigen Körpers, der in Natronlauge löslich war, dem Amylphenol beigemischt waren, so dass es schwierig war, ein constant siedendes Produkt zu erhalten. Die Flüssigkeit erhöhte den Siedepunkt um circa 8 Grade. Direkten Nachweis für die Parastellung beizubringen, ist mir nicht gelungen, da die Oxydation des acetylierten Butylphenols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung resultatlos blieb.

An dieser Stelle möchte ich noch erwähnen, dass es mir nicht glückte, die Synthese von Amylphenol durch Einwirkung von Amylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid auszuführen; es fand selbst bei längerem Kochen keine Reaktion statt.

Ferner versuchte ich, die homologen Salicylsäuren darzustellen. Zu diesem Zwecke liess ich zwei Moleküle Alkohol auf ein Molekül Salicylsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid einwirken, da ich voraussetzte, dass vielleicht Säureätherbildung vorausgehen und der Eintritt des Alkoholradikals in den Kern erst in zweiter Linie stattfinden würde. Es bildeten sich zwei Schichten. Das Zinkchlorid wurde wie gewöhnlich mit Wasser und etwas Salzsäure entfernt und das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen destillirt. Es trat lebhafte Zersetzung ein — es entwichen Ströme eines Gases und dabei ging eine Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Masse war leicht löslich in Alkalien, fiel nach Zusatz von Säuren wieder unverändert aus und wurde durch ihren Schmelzpunkt $97\frac{1}{2}$ — 98° und sonstige Eigenschaften als Butylphenol erkannt. Nun ist die Salicylsäure selbst nicht destillirbar, sondern zerfällt nach der Gleichung:



in Phenol und Kohlensäure. Es gewinnt den Anschein, als ob in der That sich die homologe Salicylsäure gebildet habe, die dann analog der gewöhnlichen sich bei der Destillation nach der Gleichung:



in Butylphenol und Kohlensäure gespalten hat.

¹⁾ Diese Berichte IV, 409.

Jedoch verhinderte mich eine plötzliche Unterbrechung meiner Arbeiten an der Entscheidung dieser einfachen Frage, und bin ich dadurch gezwungen worden, diese so wenig abgerundeten und sehr lückenhaften Versuche zu veröffentlichen. Indessen wird über diesen Gegenstand, ebenso wie über die Einwirkung von Alkoholen auf andere Phenole und phenolartigen Körper bei Gegenwart von Zinkchlorid weiter gearbeitet werden.

Manchester, 16. Januar 1882.

30. B. Haas: Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In diesen Berichten XII, 660—662 wurde von V. Wartha die Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft, der Missbrauch, der damit getrieben wird, sowie die gesundheitsschädliche Wirkung derselben besprochen, und es wurden von ihm zugleich Methoden angegeben, nach welchen man die schweflige Säure im Weine nachweisen und quantitativ bestimmen kann.

Thatsache ist, dass das Schwefeln schon seit langer Zeit in allen Weinkellereien angewendet wird, um sowohl die Fässer als auch den Wein rein zu erhalten, um die Bildung des Kahmes, des Essigstiches und anderer Krankheiten zu verhüten, und dass die schweflige Säure ein unentbehrliches Mittel ist, um kranke und insbesondere braun gewordene Weine zu heilen. Die Quantität, in welcher die schweflige Säure bereits pilztödtend wirkt, ist sehr gering, doch lässt sich nicht längnen, dass theils aus Unkenntniss, theils aus übertriebener Verbesserungssucht, Weine und auch Moste mitunter zu stark geschwefelt werden, und dass der Genuss solcher Getränke der Gesundheit nachtheilig sein kann. Es sind nun zwei Fälle möglich. Entweder man verbietet das Schwefeln gänzlich, wodurch jedoch der Weinhandel sehr geschädigt würde, oder man gestattet das Schwefeln nur unter der Bedingung, dass der Wein einen möglichst geringen Gehalt an schwefliger Säure besitzen darf. So viel man bisher weiss, sind geringe Mengen schwefliger Säure im Weine der Gesundheit nicht schädlich, grosse Quantitäten können allerdings nachtheilig sein. Soll nun ein geringer Gehalt des Weines an schwefliger Säure erlaubt sein, ein grosser hingegen nicht, so müsste zwischen wenig und viel eine Grenze gezogen, es müsste angegeben werden, von welcher Quantität angefangen die schweflige Säure im Weine gesundheitsschädlich wirken kann. (Bisher ist eine solche Grenze nicht bekannt.) Vor allen Dingen