

209. Heinrich Goldschmidt: Synthese von Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 26. April.)

In der letzten Zeit wurde mehrfach beobachtet, dass Alkohole bei Gegenwart von Chlorzink auf Benzolabkömmlinge in der Weise einwirken, dass unter Wasserabspaltung der Alkylrest ein Wasserstoffatom des Benzolkerns selbst substituiert. So haben Merz und Weith¹⁾ durch Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Amylalkohol ein primäres Amylanilin erhalten, Liebmann²⁾ hat mittelst Chlorzink homologe Phenole dargestellt. Ich habe nun die Einwirkung von Alkoholen und Chlorzink auf Benzol und seine Homologen untersucht, was mir darum von Interesse schien, weil im Falle eines gleichen Verlaufs der Reaktion nachgewiesen wäre, dass bei der Bildung der homologen Aniline und Phenole die Anwesenheit der Amid- resp. Hydroxylgruppe nicht unerlässlich ist, vielmehr die Substitution am Benzolkern direkt, ohne intermediäre Bildung eines Aethers oder secundären Amins vor sich gehe.

Benzol und Butylalkohol.

Je 5 g Benzol und 5 g Isobutylalkohol wurden mit 20 g Chlorzink in Röhren eingeschmolzen und mehrere Tage lang auf 260—270° C. erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich das Chlorzink in eine dickliche, durchscheinende Masse verwandelt. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Die Flüssigkeit wurde vom Chlorzink abgegossen, zuerst, um darin suspendierte Flocken von basischem Zinkchlorid zu entfernen, mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser geschüttelt, bis kein unangegriffen gebliebener Butylalkohol mehr gelöst wurde. Dann wurde sie mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Destillation verlief in einem Temperaturintervall von 80—270° C. Die niedrigsten Fraktionen bestanden grösstentheils aus Benzol. Ferner wurde nach mehrmaligem Fraktionieren eine bei 166—168° C. siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch erhalten. Isobutylbenzol zeigt bekanntlich den Siedepunkt 167° C. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung gab der Körper Benzoesäure, die an ihrem Schmelzpunkt 120° C. und den sonstigen Eigenschaften erkannt wurde. 2 Dampfdichtenbestimmungen sprachen ebenfalls dafür, dass Butylbenzol vorlag.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$	Gefunden	
Dampfdichte	4.63	4.58	4.65

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2343.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1842; XV, 150.

Die höher siedenden Partien enthielten Dibutylbenzol oder richtiger wohl ein Gemenge verschiedener Dibutylbenzole, sowie noch höher substituirt Benzole. Der Dampfdichtebestimmung nach bestand die Fraktion von 230—240° C. zum grössten Theil aus Dibutylbenzol.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}$	Gefunden
Dampfdichte	6.58	6.75

Die Fraktion 240—250° hatte die Dampfdichte 6.98, welche Zahl auf eine Beimengung eines Körpers von grösserem Molekulargewicht deutet.

Butylalkohol wirkt auch auf Benzol ein, wenn man ein Gemenge beider Verbindungen längere Zeit mit Chlorzink unter Rückfluss kocht.

Toluol und Butylalkohol.

Je 5 g Toluol wurden mit 4 g Butylalkohol und 20 g Chlorzink einige Tage lang auf 300° erhitzt. Mit dem Röhreninhalt wurde ebenso verfahren, wie beim Benzol. Beim Fraktioniren schied sich die Flüssigkeit in zwei Partien, eine, welche zwischen 110 und 120° C. überging, unverändertes Toluol, und eine von 180—205° C. siedende. Letztere wurde in Intervallen von 5 zu 5° fraktionirt. Die Fraktion 190—195 welche die stärkste war, wurde einer Dampfdichtebestimmung unterworfen, welche auf ein Methylbutylbenzol $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ < \\ C_4H_9 \end{matrix}$ stimmte.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
Dampfdichte	5.12	5.11 pCt.

Eine Verbrennung bestätigte, dass die Verbindung $C_{11}H_{16}$ vorlag.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
C	89.19	88.87 pCt.
H	10.81	11.17 »

Bemerkenswerth scheint mir, dass sich bei diesem Versuch nur sehr geringe Mengen höher butylierter Verbindungen gebildet hatten.

Benzol und Aethylalkohol.

Aethylalkohol wirkt bei weitem schwieriger und weniger glatt auf Benzol, als Isobutylalkohol. 8 g Benzol wurden mit 5 g Aethylalkohol und 20 g Chlorzink anhaltend auf 300° C. erhitzt. In den Röhren war sehr starker Druck. Da die meisten von ihnen explodirten, konnte ich nur eine geringe Menge des Reaktionsproductes isoliren. Dasselbe destillirte von 80—220° über. Die Fraktion 130—140° zeigte die Dampfdichte 3.89, während sich für C_8H_{10} die Zahl 3.67 berechnet. Eine weitere Untersuchung wurde mit der kleinen Substanzmenge nicht vorgenommen. Vermuthlich lag Aethylbenzol vor, dessen Siedepunkt 134° ist. Auch durch Kochen unter Rück-

fluss eines Gemenges von Benzol, Alkohol und Chlorzink bildeten sich, wenn auch nur in geringen Mengen, höher siedende Kohlenwasserstoffe.

Ich habe weiter auch untersucht, ob Methylalkohol und Amylalkohol auf Benzol einwirken. Ersterer reagirt selbst bei langem Erhitzen nur sehr wenig, Amylalkohol hingegen mit grosser Leichtigkeit.

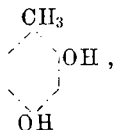
Die beschriebenen Versuche zeigen, dass der Wasserstoff des Benzols direkt durch die Radikale darauf einwirkender Alkohole ersetzbar ist, und dass also zur Erklärung der Alkylierung von Phenolen etc. die Annahme der Bildung intermediärer Produkte nicht erforderlich ist.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

210. Edmund Knecht: Zur Kenntniss der Fluoresceïnreaktion.

(Eingegangen am 26. April.)

In Folge meiner neulich publicirten Mittheilung über das Cresorcin¹⁾, ein Isomeres des Orcins von der Formel



welches dem Resorcin in Eigenschaften und Reaktionen äusserst ähnlich ist, liessen die HHrn. Henninger und Vogt²⁾ vor der Pariser Akademie ein pli cacheté eröffnen, aus welchem hervorgeht, dass dieselben im Jahre 1875 auf ganz anderem Wege eine Substanz erhalten haben, welche sie Lutorcin nannten, und welche mit dem Cresorcin die grösste Aehnlichkeit hat. In ihrer interessanten Mittheilung sprechen die HHrn. Henninger und Vogt die Vermuthung aus, dass das Lutorcin mit dem Cresorcin identisch sei. Auch ich halte dies für höchst wahrscheinlich, und zwar, ganz abgesehen von der Aehn-

¹⁾ Diese Berichte XV, 298.

²⁾ Comptes rendus 94, 650, vom 6. März dieses Jahres; Hr. Henninger hatte die Güte, mich wissen zu lassen, dass er diese Beobachtung im Jahre 1877 der französischen Naturforscherversammlung zu Havre mitgetheilt habe, und dass diese Mittheilung in das Protokoll der betreffenden Sitzung aufgenommen sei. Da mir dies Protokoll nicht zugänglich ist, waren mir die Versuche der HHrn. Henninger und Vogt unbekannt.

V. Meyer.