

In der That erhielten wir denselben Körper bei analoger Behandlung des Methylcarbostyrils in grösserer Menge. (Schmp. 93°. Gefunden Br 32.9, berechnet 33.6 pCt.) Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl ein Bromcarbostyryl vom Schmelzpunkt 266—267°.

Aehnlich wirkt Brom in Dampfform auch auf trockenes Carbostyryl. Es entstehen gleichzeitig Additions- und Substitutionsprodukte, welche durch Krystallisation schwer von einander zu trennen sind und nicht näher untersucht wurden. Bei Einwirkung von wässrigem Brom auf Carbostyryl in der Wärme bilden sich Substitutionsprodukte, die in ihren Eigenschaften vollkommene Analogie mit Carbostyryl besitzen und sich von diesem nur durch schwerere Löslichkeit unterscheiden. Nach einigen Brombestimmungen bilden sich hierbei Mono- und Dibromcarbostyrile. (Berechnet für C_9H_6NOBr 36.0 pCt. Brom, für $C_9H_5NOBr_2$ 52.8 pCt. Brom, gefunden 42.8, 46.07 pCt.) Leichter zu trennen sind die entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte. So erhielten wir ein Dichlorcarbostyryl durch Kochen einer Lösung von Carbostyryl in Eisessig und Salzsäure mit überschüssigem chloresurem Kali. Es krystallisirt aus Eisessig in schwer löslichen, feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249° und besitzt die Zusammensetzung $C_9H_5Cl_2NO$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.2	33.4, 33.8 pCt.

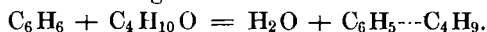
Erhitzen mit Phosphorpentachlorid führt die Verbindung in Trichlorchinolin über, das mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig ist. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160.5. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder ausgefällt.

	Berechnet für $C_9H_4Cl_3N$	Gefunden
C	45.81	45.92 pCt.

287. Heinrich Goldschmidt: Notiz zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor Kurzem theilte ich mit, dass Isobutylalkohol beim Erhitzen mit Benzol und Chlorzink neben andern Produkten Isobutylbenzol erzeugt nach der Gleichung:



Bei weiteren Versuchen, welche bezweckten, die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Butylbenzols zu ermitteln, habe ich gefunden, dass dieser Körper in relativ erheblicher Menge erhalten

wird, wenn die Mischung der Ingredienzen möglichst rasch auf circa 300° erhitzt wird, dass dagegen bei vorsichtigem Anwärmen und langsamer Steigerung der Temperatur die Mengen an gebildetem Butylbenzol bedeutend geringer werden. Es gelang zwar in keinem Fall, die Bildung desselben ganz zu verhindern, denn jedesmal lieferte die Fraktion 160—175° bei der Oxydation Benzoësäure, allein die Menge derselben war im Vergleich mit der beim brüsken Erhitzen gewonnenen sehr gering. Bei diesen Versuchen zeigte sich nun aber die Fraktion 160—175° keineswegs in demselben Maasse verringert, als die Menge der daraus durch Oxydation entstehenden Benzoësäure. Es war daher anzunehmen, dass beim langsamen Erhitzen neben den in geringer Menge gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Körper entstehen, die bei der Oxydation keine Benzoësäure liefern. Diese Ansicht wurde auch dadurch bestätigt, dass jene Produkte, oxydirt, neben wenig Benzoësäure ziemlich reichlich ölige Fettsäuren gaben, welche einen intensiven, an Capronsäure erinnernden Geruch besaßen.

Letzterer Umstand schien mir die Erklärung für das verschiedene Verhalten beim langsamen und beim brüsken Erhitzen zu geben; es war anzunehmen, dass bei Temperaturen, die etwas niedriger sind, als die zur Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe erforderlichen, der Butylalkohol allein ohne Mitwirkung des Benzols Condensationsprodukte von ähnlichem Siedepunkt wie Butylbenzol erzeuge, welche bei der Oxydation Fettsäuren geben, und dass diese Condensationsprodukte in um so reichlicherer Menge auftreten, je länger die Mischung bei diesen Temperaturen verharret, die nur zur Condensation des Butylalkohols, nicht aber zur Einwirkung desselben auf Benzol ausreichend sind; d. h. also, je langsamer das Anwärmen der Mischung vorgenommen wird.

Dass Butylalkohol und Chlorzink mit einander reagiren, hat schon Nevolé (diese Berichte VIII, 835) gezeigt. Ich liess Butylalkohol und Chlorzink mehrere Stunden lang bei 220° auf einander einwirken und erhielt in der That aus dem Einwirkungsprodukt eine wenn auch nur kleine Fraktion von 160—175°. Diese Fraktion lieferte beim Oxydiren natürlich keine Benzoësäure, sondern reichliche Mengen von Fettsäuren. Ich glaube, dass hierdurch die Verschiedenheit im Verlaufe der Reaktion beim langsamen und beim brüsken Erhitzen in befriedigender Weise aufgeklärt ist.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.