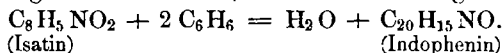


532. Victor Meyer: Ueber Benzole verschiedenen Ursprungs.

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Baeyer¹⁾ im Jahre 1879 gezeigt hat, verbinden sich Benzol und Isatin miteinander zu Indophenin, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt werden, nach der Gleichung:



Diese Umsetzung zeigt aber das Benzol, wie ich gefunden habe, nicht unter allen Umständen. Reinstes Benzol aus Steinkohlentheer zeigt dieselbe mit grösster Leichtigkeit; reinstes Benzol aus Benzoësäure nicht.

Unter »reinstem Benzol aus Steinkohlentheer« verstehe ich ein Produkt, das ich folgendermassen bereitete: Bestes Handelsbenzol wurde mit concentrirter Schwefelsäure, unter steter Erneuerung der Säure, so oft geschüttelt, bis diese sich eben nicht mehr färbte [nicht länger!]; dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktionirt. Fast das Ganze ging innerhalb der Grenzen eines Drittgrades über, als absolut rein wurde aber nur derjenige Theil aufgefangen, welcher vollkommen bei 78.8° überging. [Zincke'sches Thermometer, Faden ganz im Dampf.]²⁾ »Reinstes Benzol aus Benzoësäure« nenne ich ein Produkt, das aus Benzoësäure durch Destillation mit dem dreifachen Gewichte Natronkalk gewonnen, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und rektificirt ist; auch dieses kochte genau bei 78.8° C.

Der Unterschied im Verhalten dieser Körper ist ein sehr auffallender. Versetzt man ein Körnchen Isatin mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure und schüttelt die gelbe Lösung mit reinstem Steinkohlenbenzol, so färbt sich die Lösung sogleich grün und ist beim Schütteln nach kurzer Zeit in eine prachtvolle, tief und rein blau gefärbte Flüssigkeit verwandelt. Stellt man das gleiche Experiment mit Benzol aus Benzoësäure an, so tritt absolut keine Farbenercheinung ein. Toluol, Xylol u. s. w. zeigen bekanntlich die Erscheinung nicht.

Welches der Ursprung der benutzten Benzoësäure sei, ist gleichgültig, falls sie nicht aus Benzol bereitet ist. Benzoësäure aus Harn, aus Harz und aus Toluol verhalten sich ganz gleich.

Weiter ist mitzuthellen, dass man auch aus Steinkohlentheerbenzol ein Benzol gewinnen kann, welches sich nicht mit Isatin verbindet. Erwärmt man nämlich reinstes Steinkohlentheerbenzol mit concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XII, 1311.

²⁾ Wasser siedete am gleichen Thermometer bei dem herrschenden niederen Barometerstand bei 98.8°; demnach wäre der von mir beobachtete Siedepunkt des Benzols corrigirt = 800°.

Schwefelsäure ca. 10 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler, und hebt nach dieser Zeit den unangegriffen gebliebenen Theil von der Schwefelsäure und gebildeten Sulfosäure ab, so siedet dieser, gewaschen und getrocknet, wiederum bei 78.8° , aber er ist, wie Benzol aus Benzoëssäure, unfähig sich mit Isatin zu verbinden. Wird nun die gebildete Benzolsulfosäure rein dargestellt (indem man sie in Bleisalz verwandelt, dies mit Schwefelwasserstoff zersetzt und eindampft) und durch trockene Destillation wieder in Benzol verwandelt, so verbindet sich dies, mit Isatin und Schwefelsäure geschüttelt, sofort und mit der grössten Leichtigkeit zu prachtvoll blauem Indophenin. Reinstes Handelsbenzol verliert durch 10 stündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure die Fähigkeit, sich mit Isatin zu verbinden; ebenso durch kurzes Schütteln mit etwas Isatin und Schwefelsäure.

Ich beabsichtige, den Ursachen der beschriebenen Erscheinung nachzugehen und behalte mir das Studium derselben vor. Für heute erlaube ich mir noch anzufügen, dass zur Erklärung in erster Linie drei Hypothesen zu berücksichtigen sind:

1. Es ist möglich, dass dem reinsten Benzol aus Steinkohlentheer eine minimale, sonst nicht nachweisbare Verunreinigung beigemischt ist, die, ähnlich wie Zinkstaub oder Chloraluminium, eine Art catalytischer Wirkung ausübt und das, an und für sich indifferente Benzol dem Isatin gegenüber reaktionsfähig macht. Diese Verunreinigung müsste allerdings dem Benzol äusserst zähe anhaften, mit in die Sulfosäure übergehen und aus dieser mit dem Benzol wieder abgeschieden werden.

2. Es wäre möglich, dass umgekehrt dem Benzol aus Benzoëssäure u. s. w. eine minimale Verunreinigung beigemengt sei, welche die Eigenschaft besässe, die Reaktionsfähigkeit des Benzols gegenüber dem Isatin aufzuheben. Bemerken will ich übrigens, dass die das »Benzol aus Benzoëssäure« begleitenden Nebenprodukte (Diphenyl, Benzophenon, Benzoëssäure u. s. w.) die Reaktion in keiner Weise beeinflussen.

3. Es könnte das Benzol aus Steinkohlentheer zwei, einander physikalisch und chemisch sehr ähnliche Körper enthalten, die sich dadurch unterscheiden, dass der eine reaktionsfähiger ist, als der andere; der reaktionsfähigere würde sich mit dem Isatin verbinden; und er würde beim Behandeln mit Schwefelsäure zuerst in Sulfosäure umgewandelt werden, so dass hierbei der weniger reaktionsfähige Körper übrig bliebe. Der letztere wäre auch im Benzol aus Benzoëssäure vorhanden.

Ich hoffe über den Gegenstand bald weiteres mittheilen zu können.
Zürich, den 27. November 1882.