

Das Ergebniss dieser Versuche ist:

1. Im Schlamme kommen Organismen vor, welche nicht bloss Cellulose, sondern auch Eiweiss oder diesem nabestehende Körper, (Peptone und Leim) zu Kohlensäure und Grubengas zu vergähren vermögen.

2. Das Verhältniss, in dem bei der Eiweissgähung die genannten Gase zu einander stehen, entspricht der Zusammensetzung der vom Schlamme entwickelten Gase weit mehr, als dies bei den bis jetzt bekannten Cellulosegähungen der Fall ist.

3. Es genügen kleine Quantitäten von eiweissartigen Körpern, um eine wochenlange Gasentwicklung zu unterhalten. Solche Mengen an Proteïnsubstanzen sind sicherlich auch in den Pflanzenresten oder den Leichen der Wasserthiere, welche die organische Masse des Schlammes bilden, enthalten.

Ob aber nun die Eiweiss-Sumpfgasgähung wirklich im Schlamme der Kloaken und Sümpfe abläuft, ist eine Frage, die erst durch weitere Untersuchungen beantwortet werden kann. Sollte dies in bejahendem Sinne geschehen, so würde die Schlammgähung auch in hygienischer Beziehung unter Umständen Bedeutung erlangen.

Sie würde z. B. erklären, wesshalb der Genuss von Sumpfwasser manchmal den Tod nach sich zieht in so kurzer Zeit, dass an eine Infektion durch Pilze nicht gedacht werden kann.

Es ist nämlich nach den Untersuchungen von Brieger und Andern¹⁾ sehr wahrscheinlich, dass auch bei dieser Eiweissgähung Fäulnissalkaloide entstehen.

Ich werde mich bei Fortsetzung der Untersuchung dieser Eiweissgähung und der Gähung im Schlamme selbst, um fremdes Arbeitsgebiet nicht zu streifen, in dieser Beziehung vorderhand mit der Constatirung der Bildung toxischer Substanzen begnügen.

334. Karl Galle: Ueber Tetraäthylbenzol und Hexaäthylbenzol.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Wiederholt habe ich bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel - Crafts'schen Methode es für zweckmässig befunden, nicht gasförmiges Aethylchlorid durch ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid zu leiten, sondern dieses Gemenge in Autoclaven mit flüssigem Aethylbromid auf 100° zu erhitzen. Ein

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1186.

solches Verfahren ermöglicht es, eine bestimmte Menge des Alkylhaloids vollständig einwirken zu lassen. So gelang es, durch mehrstündiges Erhitzen von Metaxylol Produkte zu erhalten, die im wesentlichen entweder aus Dimethyläthylbenzol oder Dimethyldiäthylbenzol oder Dimethyltetraäthylbenzol (Siedepunkt ca. 260°) bestanden. Dieselbe Form der Synthese habe ich benutzt zur Bereitung der vorliegenden Kohlenwasserstoffe, wobei Aethylbromid im Ueberschuss angewendet wurde, da schon durch die Dauer des Erhitzens die Aethylirung in den gewünschten Grenzen gehalten werden konnte.

Darstellung. Lange und weite Verbrennungsröhren wurden zum dritten Theil zunächst mit wenig käuflichem Aluminiumchlorid, dann mit Aethylbromid und zuletzt mit Benzol beschickt und circa 9 Stunden im Wasserbade erhitzt unter 3—4 maligem Oeffnen und Nachfüllen von Aethylbromid. Die Einwirkung verlangsamte sich erheblich mit zunehmender Aethylirung. Das resultirende, gereinigte Kohlenwasserstoffgemisch, der Hauptmenge nach Tetraäthylbenzol, verlor seine starke Fluorescenz und den unangenehmen Geruch durch $\frac{1}{4}$ stündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Nach sorgfältigem Fraktioniren ging der grösste Theil zwischen 250 und 255° über, die höher siedenden Portionen, die theilweise bereits etwas festes Hexaäthylbenzol abschieden, wurden nochmals 6 Stunden ohne Unterbrechung erhitzt und bestanden dann wesentlich aus Hexaäthylbenzol.

Tetraäthylbenzol, $C_{14}H_{22}$, aus dem sulfonsauren Natrium dargestellt, bildet eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch, ist leichter als Wasser und wird bei -20° dickflüssig. Es destillirte constant bei 249° , Benzoëssäure siedete unter gleichen Bedingungen bei 248° , demnach ist der genaue Siedepunkt 251° . Die Bestimmung der Dampfdichte ergab die Molekulargewichte 188.1 und 190.8 berechnet 190.

Monobromtetraäthylbenzol, $C_{14}H_{21}Br$, farblose, bei circa 284° (uncorr.) siedende, schwere Flüssigkeit, durch Bromiren des in Eisessig gelösten reinen Kohlenwasserstoffes erhalten.

Dibromtetraäthylbenzol, $C_{14}H_{20}Br_2$, besteht aus farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 74.5° , leicht löslich in Alkohol, siedet über 330° unter geringer Zersetzung.

Dinitrotetraäthylbenzol, $C_{14}H_{20}(NO_2)_2$. Krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, schwach citronengelb gefärbten, durchsichtigen, rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 115° .

Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $C_{14}H_{21}SO_3H$. Die oben erwähnte, zwischen 250 und 255° siedende Kohlenwasserstoffportion löste sich in dem doppelten Volum mässig rauchender Schwefelsäure nach ungefähr einstündigem Schütteln und Erwärmen auf 60° bis 80° vollständig auf. Durch vorsichtigen Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volumen

Wasser sonderte sich festwerdende Sulfonsäure ab. Die aus dem Baryumsalze gewonnene Lösung der reinen Säure gestand im Vacuum über Schwefelsäure zu einem seideglänzenden Brei von Blättchen von der Form des Natriumsalzes, langsamer eingedunstet wurden lange, feine, zerfliessliche Nadeln erhalten.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba + 6H_2O$. Krystallisirt sehr gut in farblosen, flachen Prismen. Dargestellt aus der rohen Sulfonsäure; diene wegen seiner Schwerlöslichkeit zur leichten Entfernung der begleitenden Sulfonsäuren.

Natriumsalz, $C_{14}H_{21}SO_3Na + 5H_2O$. Mikroskopische, atlasglänzende, mässig leicht lösliche, zum Theil mit abgestumpften Ecken versehene, quadratische Blättchen. Verwittert bei längerem Liegen an der Luft unter Verlust des Glanzes, schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser.

Kupfersalz, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Cu + 8H_2O$. Lichtblaue, schön atlasglänzende Blätter, schwerer löslich als das Baryumsalz. Färbt sich beim Erhitzen schon unter 100° grüngelb und wird undurchsichtig, ohne zu schmelzen. An feuchter Luft nimmt es seine blaue Farbe wieder an.

Cadmiumsals, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Cd + 7H_2O$. Das am schwersten lösliche und am ausgezeichnetsten krystallisirende der dargestellten Salze. Bildet grosse, farblose, durchsichtige, sehr flache Prismen von starkem Seidenglanz, der auch beim Erhitzen auf 140° nicht verloren geht.

Sulfamid, $C_{14}H_{21}SO_2NH_2$. Schmelzpunkt $104-105^\circ$. Sehr wenig löslich in Petroleumäther und ammoniakalischem Wasser, sehr leicht in Eisessig und Alkohol. Es hat grosse Neigung, sich zunächst ölig abzuschneiden und krystallisirt dann in glänzenden Schuppen. Aus ziemlich stark verdünntem Weingeist wurde es in kaum gefärbten, grossen, derben, monoklinen Prismen erhalten.

Oxydation des Tetraäthylbenzols. Um eine Tetracarbonsäure des Benzols zu erhalten, wurde reines Tetraäthylbenzol mit der vierfachen Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung (circa 30 Stunden) unter häufigem Schütteln digerirt. Aus dem Filtrate liess sich durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff eine in sehr leicht löslichen, warzenförmig gruppirten Prismen krystallisirende Säure abscheiden, die bei 239° anfang zu schmelzen, bei circa 250° gänzlich geschmolzen war und nach dem Erstarren wieder bei 239° schmolz. Mit Chlorbaryum bildete sie in der Kälte ganz allmählich einen Niederschlag, setzte aber in der Hitze sofort Prismen ab und gab mit essigsauerm Blei einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Es lag also Prehnitsäure vor. Kann man hieraus nun auch nicht heute schon mit Sicherheit auf die Constitution

des vorliegenden Kohlenwasserstoffes schliessen, so hat es doch einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass den Aethylgruppen die Stellung 1, 2, 3, 5 zukommt, da Baeyer¹⁾ aus der Anhydridbildung der Tetracarbonsäuren des Benzols diese Stellung für die Prehnitsäure vermuthet.

Ausser diesem Tetraäthylbenzol war ein Isomeres entstanden. Wurde die zur Darstellung der Sulfonsäure dienende Fraktion mit überschüssigem Brom u. s. w. behandelt, so schied die ätherische Lösung des bromirten Kohlenwasserstoffes bei sehr langsamer Verdunstung durchsichtige, gut ausgebildete, meistens verzwilligte, rhombische Tafeln ab, die aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkte 110° krystallisirten und deren Bromgehalt für Dibromtetraäthylbenzol stimmte.

Die Anwesenheit eines Isomeren zeigte sich auch bei der Krystallisation des oben beschriebenen sulfonsauren Baryums. Die von diesem schwer löslichen Salze befreite Mutterlauge enthielt noch 2 fast gleich leicht lösliche sulfonsaure Baryumverbindungen, ein in seidglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, dessen Baryumgehalt genau dem tetraäthylbenzolsulfonsaurem Baryum entsprach, und ein amorphes Salz. Die Isolirung der ersteren Verbindung war in kleiner Menge dadurch möglich, dass das Gemisch beider Salze wiederholt in Wasser aufgenommen wurde, worin das blättrige Salz sich schnell löst, während das amorphe einer längeren Zeit zur Lösung bedarf. Eine leichtere Trennung dieser Sulfonsäuren durch ihre Kupfer-, Cadmium- und Natriumsalze aufzufinden, gelang nicht. Der aus dem Gemenge beider Natriumsalze abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete zwischen 223° und 246°, das amorphe Baryum Salz wird also von Triäthylbenzol stammen.

Hexaäthylbenzol, C₁₈H₃₀, krystallisirt aus Alkohol ausserordentlich schön in fingerlangen, farblosen, verzweigten, sehr leicht nach der Säule spaltbaren, monoklinen Prismen von schwachem, aromatischem Geruch, die sich sehr leicht in Aether, leicht in heissem, bedeutend weniger in kaltem Alkohol, etwas schwer in Eisessig lösen. Bei 126° schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten eisblumenartig, in grösserer Menge in Prismen erstarrt. Sie siedeten völlig constant bei 292°, corr. 305°. (Diphenylamin, Siedepunkt 310°, destillirte unter gleichen Verhältnissen bei 297°.)

Ein mit diesem Kohlenwasserstoff jedenfalls identischer ist von Albright, Margan und Woolworth²⁾ erwähnt, dessen Schmelzpunkt zu 123° und dessen Siedepunkt zu 286° angegeben wird. Die Darsteller halten ihren Kohlenwasserstoff für Hexaäthylbenzol, stützen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 344.

²⁾ Compt. rend. 86, 887.

sich jedoch nur auf die Elementaranalyse. Die mit dem hier beschriebenen Aethylbenzol ausgeführten Dampfdichtebestimmungen (nach V. Meyer unter Anwendung von Stickstoff) ergaben die Molekulargewichte 244.3; 240.3; 241.7, lassen also keinen Zweifel, dass Hexaäthylbenzol vorliegt.

Hexaäthylbenzol löst sich in warmer, rauchender Schwefelsäure glatt auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen gänzlich unverändert zum Theil wieder aus, völlig erst nach Wasserzusatz. Rauchende Salpetersäure wirkt zerstörend auf dasselbe ein. Verwendet man ein Gemisch aus 1 Molekül rauchender Salpetersäure und 3 Volumina concentrirter Schwefelsäure, so erhält man einen aus Weingeist gut in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 142° krystallisirenden Körper von schwachem Moschusgeruch, der beim Erwärmen stark hervortritt. Sein Stickstoffgehalt entspricht dem Dinitrotetraäthylbenzol, es scheint also eine Abspaltung zweier Aethylgruppen eingetreten zu sein. In ähnlicher Weise entsteht durch 24stündiges Einwirken von Brom auf ein inniges, trocknes Gemenge von Hexaäthylbenzol und Jod ein aus Alkohol in Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 89° bis 91° , dessen Bromgehalt für Dibromtetraäthylbenzol stimmt. Erhitzt man Hexaäthylbenzol weiter mit Aluminiumchlorid und Aethylbromid, so tritt unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff eine tiefgehende Zersetzung ein.

Bei der Untersuchung der zwischen dem Tetraäthylbenzol und dem Hexaäthylbenzol siedenden Antheile machte sich nach längerem Fraktioniren eine Anhäufung zwischen 270 und 275° bemerkbar. Diese Portion, sowie die höher und niedriger siedenden lösten sich in schwach rauchender, warmer Schwefelsäure nach längerem Schütteln gänzlich auf, aber es zeigte sich beim Sättigen mit Baryt nichts von einem pentaäthylbenzolsulfonsauren Baryum, sondern stets wurden neben Hexaäthylbenzol nur die bekannten Baryumverbindungen erhalten. Entweder also ist Pentaäthylbenzol garnicht entstanden, oder es wird durch Schwefelsäure zersetzt. Ein Analogon für letztere Annahme liegt in dem Pentamethylbenzol vor, wie neuere Untersuchungen des Hrn. Prof. Jacobsen ergeben haben. Das, was sich durch starke Abkühlung aus den höchsten Fraktionen der Kohlenwasserstoffe abschied, war immer nur Hexaäthylbenzol ohne Beimengung eines festen Pentaderivates.