

Tribrom-*m*-phenetidin nur wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

Salzsaures Tribrom-*m*-phenetidinzinchlorür,

$\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{Br}_3 \end{array}\right) \cdot \text{Sn Cl}_2$, scheidet sich aus der Lösung, die man bei der

Reduktion des Tribrom-*m*-nitrophenols erhält, beim Erkalten in weissen Nadeln aus.

Salzsaures Tribrom-*m*-phenetidin, $\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{Br}_3 \end{array}\right) \cdot \text{HCl}$, bildet

sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Tribromphenetidins mit Salzsäure. Auf dieselbe Weise erhält man das

Schwefelsaure Tribrom-*m*-phenetidin,

$\left(\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{Br}_3 \end{array}\right)\right)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Beide Salze krystallisiren in weissen Na-

deln, sind in Alkohol ziemlich leicht, in Aether aber so gut wie unlöslich.

Elberfeld, März 1885. Chem. Laboratorium der Oberrealschule.

123. K. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Carbonsäuren im Steinkohlentheeröl.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind unter den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers nur aromatische Alkohole nachgewiesen worden, und sind von diesen bisher nur Phenol und das α - und β -Naphtol in Substanz isolirt worden, während man auf das Vorhandensein von Kresolen, Xylenolen u. s. w. nur aus isolirten Derivaten dieser Verbindungen Rückschlüsse gemacht hat.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die hochsiedende Phenole habe ich nun auch eine Carbonsäure und zwar Benzoëssäure gefunden und diese in folgender Weise isolirt.

Die Rückstände von der Phenoldestillation wurden zur Gewinnung von Kresolen, Xylenolen u. s. w. einer eingehenden fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei gingen die letzten Antheile bei einer Temperatur von 235—240° über und stellten ein zähflüssiges gelbes

Oel dar, das schwerer als Wasser war und dem Geruch wie seiner Löslichkeit in Kalilauge nach zu urtheilen, jedenfalls wesentlich aus Phenolen bestand. Aus dem Siedepunkt schloss ich auf das Vorhandensein von Pseudocumenolen, von denen ja 3 Isomere möglich sind. Zur Trennung derselben schlug ich denselben Weg ein, der mir bei der Trennung der Naphtole¹⁾ so gute Dienste geleistet hatte: ich behandelte das Oel fraktionirt mit Natronlauge.

Als ich 100 ccm der in Rede stehenden Fraktion mit $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge Natronlauge, d. i. 25 ccm vom spec. Gewicht 1.32 mengte und die ungesättigten Phenole mit Wasserdampf übertrieb, erhielt ich im Rückstand an Natron gebunden die stärkste der im Gemisch enthaltenen Säuren.

Durch Zugabe von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt fiel sie in Form eines schwach bräunlich gefärbten Oels aus, das beim Erkalten der Lösung zu Nadeln erstarrte, während sich gleichzeitig schön ausgebildete lange Nadeln aus der Sulfatlauge abschieden. Nach dem Abfiltriren durch ein nasses Filter wurde der gesammte Rückstand scharf zwischen Filtrirpapier abgepresst und dadurch wesentlich vom anhaftenden Oel befreit. Zur gänzlichen Reinigung wurde die Pressmasse noch aus leichtsiedendem Petroläther umkrystallisirt, aus dem die Säure in Form langer flacher weisser Nadeln erhalten wurde, die einen Schmelzpunkt von 123° zeigten. Machte dieser so hohe Schmelzpunkt es schon recht unwahrscheinlich, dass hier ein Pseudocumenol vorlag, so wurde letztere Annahme durch die Elementaranalyse gänzlich widerlegt.

Angewandte Substanz: 0.201 g.

Gefunden: CO_2 : 0.52 g H_2O : 0.093 g.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Gefunden
C	68.85	70.14 pCt.
H	4.91	5.00 »

Die Analyse stimmt zwar nur wenig gut, doch genügte sie, um mich in der vorliegenden Substanz Benzoësäure vermuthen zu lassen. Der beobachtete Schmelzpunkt stimmte mit dem von Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 303 zu $121,4^{\circ}$ angegebenen genügend überein, ebenso der Siedepunkt $249,2^{\circ}$ mit dem des Ausgangsmaterials.

Auf einem Platinspatel erhitzt entwickelte die Substanz die charakteristischen stechenden Dämpfe, in Ammoniak löste sie sich mit grosser Leichtigkeit, mit Eisenchlorid gab sie keine Farbenreaktion, in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit Silbernitrat versetzt entstand ein dichter weisser Niederschlag des Silbersalzes, das sich beim Erhitzen unter theilweiser Abscheidung von metallischem Silber

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 143.

löste und nach dem Abfiltriren und Erkalten der Lösung in Form langer etwas flacher Nadeln anschoss, die sich beim Trocknen oberflächlich etwas schwärzten, sonst aber durchaus beständig waren.

Bei einer Silberbestimmung wurden aus 0.108 g Substanz 0.051 g Ag erhalten.

$C_7H_5O_2 Ag$ verlangt 47.16 pCt. Ag,
gefunden wurden 47.22 pCt. »

Hierdurch war jeder Zweifel an dem Vorliegen von Benzoëssäure gehoben.

Der bei der Elementaranalyse zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte Verunreinigungen zuzuschreiben sein, deren Vorhandensein sich ja auch durch die erwähnte theilweise Reduktion des Silbers bei Darstellung des Salzes erkennbar machte.

Im Ganzen erhielt ich aus 100 ccm des erwähnten Ausgangsmaterials 8 g umkrystallisirter Benzoëssäure.

Mit Isatin und Schwefelsäure erwärmt gab sie keine Farbenreaktion, war also frei von Thiophencarbonsäure.

Was nun schliesslich die Entstehung der Benzoëssäure anbelangt, so bemerke ich hier ausdrücklich, dass durch die Operationen, die zur Gewinnung der Carbonsäure vorgenommen werden, jede Bildung dieser Säure durchaus ausgeschlossen ist, sie muss in den Destillationsprodukten des Theers als solche vorhanden sein, geht beim Behandeln der Oele mit Lauge behufs Gewinnung des Phenols mit in dieses über und kann auf oben angegebene Weise aus dessen Destillationsrückständen mit Leichtigkeit isolirt werden.

Als in gewissem Grade wahrscheinlich möchte ich die folgende Bildungsweise gelten lassen: Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Anilin, dessen Vorhandensein im Steinkohlentheer ja bekannt ist, entsteht Phenylisocyanid, das bei der hohen Temperatur sofort sich in Benzonnitril umsetzt und als solches in den Theer übergeht. Bei der nachfolgenden Destillation derselben nimmt es die Elemente des Wassers auf und geht dabei unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak in Benzoëssäure über.

Man könnte noch die Annahme machen, dass die Benzoëssäure sich bereits bei der Steinkohlendestillation bildet, doch widerspricht dem doch die Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit der Säure bei so hoher Temperatur.

Mannheim, den 26. Februar.