

Die Analyse dieses Körpers gab:

0.2106 g Substanz gaben 0.3764 g BaSO₄ und 0.2214 g Chlorsilber.

Ber. für C ₄ H ₃ SCH ₂ Cl	Gefunden
S 24.14	24.40 pCt.
Cl 26.79	26.63 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

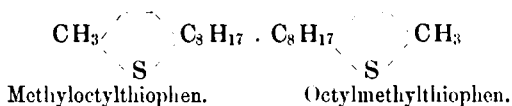
Göttingen, Universitätslaboratorium.

134. E. A. von Schweinitz: Ueber das Octylbenzol.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

In Bezug auf die Frage über die Structur des Thiophens, war es von Interesse zu prüfen, ob zwei Verbindungen, die durch Einführung zweier verschiedener Substituenten in umgekehrter Reihenfolge entstehen, z. B. Methyloctylthiophen und Octylmethylthiophen, dieselben Eigenschaften zeigen würden.

Zuerst war es zur Prüfung dieser Frage nöthig das Octylthiophen herzustellen, was sich durch die Fittig'sche Synthese nach der Beschreibung von V. Meyer und H. Kreis¹⁾ über die Darstellung der Homologen des Thiophens, leicht ausführen liess. — Die Ueberführung desselben in das Monojodoctylthiophen und dann in das Octylmethylthiophen, sollte die eine Verbindung liefern und die Einführung der Octylgruppe in das Thiolen die andere. — Nach den vorliegenden Versuchen, über die Stellung des Jods im Thiophenkern, sollten die beiden substituierenden Gruppen in der β -Stellung sein. Die Verbindungen können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Die Frage, ob beide Verbindungen identisch sind, sollte dann durch genaue Vergleichung derselben entschieden werden.

Bei diesem Anlasse bemerkte ich, dass die, dem Octylthiophen entsprechende Verbindung in der Benzolreihe noch nicht bekannt war, wenn es schon Isomere und Verwandte derselben giebt. — H. Goldschmidt (diese Berichte XV, 1067) beschreibt ein Dib-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1558.

tylbenzol, durch Einwirkung von Butylalkohol in Gegenwart von Chlorzink auf Benzol erhalten und Beran (diese Berichte XVIII, 131) gewann durch Einwirkung von Octylalkohol auf Anilin das Amido-derivat des Octylbenzols. Ich habe gefunden, dass sich das Octylbenzol selbst mit ausserordentlicher Leichtigkeit erhalten lässt, wie denn überhaupt, nach der Beschreibung von V. Meyer, die Fittig'sche Synthese bei Körpern mit normalen Seitenketten um so besser gelingt je grösser diese letztere ist.¹⁾

Es schien mir, bevor ich zur Darstellung des Octylthiophens schritt, zweckmässig, zuerst das Octylbenzol kennen zu lernen.

Darstellung des Octylbenzols.

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 144, 278), und zwar kamen zur Anwendung 24 g Brombenzol, 31 g Normalbromoctyl, 11 g Natrium und das doppelte Volum wasserfreien Aethers.

Das Bromoctyl wurde mittelst Brom und Phosphor aus dem normalen Octylalkohol nach der Vorschrift von Zincke (Ann. Chem. Pharm. 152, 5) hergestellt.

Die Reaction trat bald ein. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und das Reactionsproduct mit russender Flamme übergetrieben. Das so erhaltene Product gab nach dem Fractioniren ein farbloses Oel von süsselem Geschmack und Geruch und dem Siedepunkt 261—263° (uncorr.). Dasselbe erstarrt nicht bei 0° C. Ueber 266° destillirte ein gelbes Oel, das mit Zincke's²⁾ Beschreibung des Dioctyls übereinstimmte, und wenig eines Oeles, das bei 315° siedet.

Die Ausbeute an Octylbenzol betrug 15 g.

0.1440 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4653 g Kohlensäure, entsprechend 0.1269 g Kohlenstoff und 0.1579 g Wasser entsprechend 0.01754 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_8H_{17}C_6H_5$	Gefunden
C	88.04	88.12 pCt.
H	11.96	12.18 »

¹⁾ Mit grosser Leichtigkeit lässt sich, nach Versuchen des Herrn Breithaupt, das Dicetyl aus Jodcetyl und Natrium gewinnen. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 71° C. und siedet höher als Schwefel (448°), aber niedriger als Phosphorpentasulfid (518°). Vgl. auch Sorabii, Journal of the Chemical Society, Jan. 1885, pag. 37, sowie Lebedew, Chem. Ztg. 1885, p. 62. V. Meyer.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 16.

Specifische Gewichtsbestimmung.

Pyknometer	0.8187 g
» + Octylbenzol	1.5110 g
» + Wasser	1.6340 g

Specifisches Gewicht = 0.849 bezogen auf Wasser bei 15°C. Um die Benzolgruppe in diesem Körper nachzuweisen, habe ich 1g Octylbenzol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler mehrere Tage gekocht. Der Kohlenwasserstoff wird äusserst schwierig angegriffen. Das Reactionsproduct, mit Aether ausgezogen, lieferte eine Säure, die nach mehrmaligem Sublimiren den Schmelzpunkt der Benzoësäure (120°) zeigte. Sie trat aber nur in kleiner Menge auf.

Darstellung des Octylmonobrombenzols.

2 g Octylbenzol wurden mit der berechneten Menge starken Bromwassers geschüttelt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung wurde dann mit alkoholischem Kali gewaschen und in Wasser gegossen. Dabei schied sich ein schweres Liquidum ab, das durch Fractioniren ein hellgelbes Oel lieferte, welches zwischen 285° bis 290° siedete. Dasselbe ist in Aether leicht löslich und erstarrt nicht bei 0° C.

Brombestimmung:

0.1584 g Substanz gaben 0.1098 g Bromsilber, 0.046719 g Brom entsprechend.

Ber. für $C_8H_{17}C_6H_4Br$	Gefunden
Br 29.70	29.43 pCt.

Darstellung der Octylbenzolsulfosäure.

2 g Octylbenzol wurden mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Durch Behandeln mit Bleicarbonat wurde das Bleisalz der Säure hergestellt und daraus nach Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats die freie Säure als eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit mit stark sauren Eigenschaften erhalten. Um die Säure zu charakterisiren, stellte ich die folgenden Salze dar.

Octylbenzolsulfosaures Blei.

Das Salz wurde durch Behandeln der wässerigen Lösung der Säure mit reinem kohlen-sauren Blei erhalten und krystallisirte in kleinen mikroskopischen Nadeln, die in Wasser leicht löslich waren.

Wasserbestimmung:

0.1715 g Salz gaben bei 130° 0.0121 g Wasser.

Bleibestimmung:

0.1715 g Salz gaben 0.0640 g Bleisulfat, 0.04373 g Blei entsprechend.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_8H_{17}C_6H_4SO_3)_2Pb + 3H_2O$		
Pb	25.78	25.50 pCt.
H ₂ O	7.25	7.08 »

Octylbenzolsulfosaures Baryum.

Das Salz wurde in derselben Weise wie das Bleisalz hergestellt. Unter dem Mikroskop zeigte es Blättchen, die in Wasser leicht löslich waren.

Wasserbestimmung:

0.0987 g Salz gaben bei 130° 0.0023 g Wasser.

Baryumbestimmung:

0.0987 g Salz gaben 0.0337 g Baryumsulfat, 0.01983 g Baryum entsprechend.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_8H_{17}C_6H_4SO_3)_2Ba + H_2O$		
Ba	19.78	20.09 pCt.
H ₂ O	2.59	2.33 »

Octylbenzolsulfosaures Silber.

Das Salz wurde aus frisch gefälltem Silberoxyd und der wässerigen Lösung der Säure hergestellt. Unter dem Mikroskop zeigte es Blättchen, die in Wasser leicht löslich waren.

Wasserbestimmung:

0.1009 g Salz gaben bei 130° 0.0046 g Wasser.

Silberbestimmung:

0.1009 g Salz gaben 0.0363 g Chlorsilber, 0.02736 g Silber entsprechend.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_{17}C_6H_4SO_3Ag + H_2O$		
Ag	27.41	27.11 pCt.
H ₂ O	4.61	4.59 »

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.