

Der Benzolrückstand wird wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigt dann sämmtliche Eigenschaften des reinen *p*-Nitrodiphenyls.

In derselben Weise erhält man aus dem Nitroester durch Zersetzung mit Toluol das oben beschriebene *p*-Nitrophenyltolyl vom Schmp. 104°. Auch hier entstehen die (nicht untersuchten) Producte vom Schmp. 93—97°.

Hrn. Dr. O. Boecking danke ich bestens für seine eifrige Hülfe.  
Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

### 88. R. Anschütz und H. Beckerhoff:

#### Nachweis der Identität von A. Liebmann's Isoamylphenol mit Tertiäramylphenol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor einiger Zeit zeigte Hr. Senkowski<sup>1)</sup>, dass die von ihm aus Tertiärbutylbenzol gewonnenen Abkömmlinge *p*-Tertiärbutylphenol und *p*-Tertiärbutylanilin identisch sind mit dem von A. Liebmann durch Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink bereiteten Butylphenol bezw. mit dem durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Isobutylalkohol auf 230° von Studer erhaltenen Butylanilin. Hieraus hätte man schliessen können, dass auch das von A. Liebmann durch Erhitzen von Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink erhaltene Amylphenol, sowie Amylanilin von Merz, Weith und Calm aus Isoamylalkohol Anilin und Chlorzink nicht die Isoamylgruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$  sondern die Tertiäramylgruppe  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  enthielten. Allein die von Hr. Senkowski mit dem Amylanilin ausgeführten Reactionen wurden von ihm als eine Bestätigung der alten Isoamylanilinformel und damit auch der Isoamylphenolformel aufgefasst. Wohl im Hinblick auf dieses Ergebniss zogen die Hrn. B. Fischer und B. Grützner<sup>2)</sup>, die vor über Jahresfrist aus Amylenhydrat oder Tertiäramylalkohol nach der Liebmann'schen Reaction das Tertiäramylphenol bereiteten, die Möglichkeit einer Identität ihres Tertiäramylphenols mit Liebmann's Isoamylphenol nicht in Betracht trotz der auffallenden Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Präparate.

Leise Zweifel an der Beweiskraft der von Hr. Senkowski mit dem Amylbenzol aus Isoamylanilin angestellten Versuchs, verbunden mit der Ueberzeugung, dass der Reactionsmechanismus bei der Amyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2974.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1646.

phenolbildung nach Liebmann die Entstehung von Tertiäramylphenol verlange, bewogen den einen von uns diese Versuche von Neuem aufzugreifen. Wir stellten sowohl aus gewöhnlichem Amylalkohol als aus Tertiäramylalkohol oder Amylenhydrat — von C. A. F. Kahlbaum bezogen — mit Phenol und Chlorzink die Amylphenole dar und verglichen ihre Eigenschaften.

Im Aussehen, der Art zu krystallisiren, im Verhalten gegen Lösungsmittel sind beide Körper zum Verwechseln ähnlich, ebenso schmelzen und sieden sie bei derselben Temperatur:

Amylphenol aus Isoamylalkohol: Schmp. 93°, Sdp. 130.6° bei 12 mm;

Amylphenol aus Tertiäramylalkohol: Schmp. 93°, Sdp. 127.6° bei 11 mm.

Der letzte Zweifel an der Identität beider Präparate wurde durch die Untersuchung ihrer Benzoylderivate beseitigt.

Von dem Amylphenol aus Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink hatte Kreysler<sup>1)</sup> schon 1886 das Benzoylderivat bereitet und angegeben, dass es aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirend bei 80.5—81° schmilzt und bei 348.5—349.5° (corr.) siedet. Wir hielten diese Verbindung zur Führung eines zwingenden Identitätsbeweises für besonders geeignet und bereiteten sie aus beiden Amylphenolen.

Dabei stellte sich heraus, dass der unter 11 mm bei 205° (Badtemperatur 228°) siedende Amylphenolbenzoyläther bei 60° schmilzt nicht bei 80.5—81°, eine Angabe, die auf einen Schreib- oder Druckfehler zurückzuführen sein dürfte.

Amylphenolbenzoat aus Isoamylalkohol lieferte bei der Verbrennung 80.59 pCt. C und 7.35 pCt. H ber. 80.59 pCt C und 7.46 pCt. H.

Amylphenolbenzoat aus Amylenhydrat lieferte 80.18 pCt. C und 7.41 pCt. H.

Aus Alkohol schieden sich die beiden Benzoylamylphenole in messbaren Krystallen aus, deren krystallographische Identität Hr. Professor C. Hintze in Breslau die Güte hatte, durch Hrn. Hartmann feststellen zu lassen. Er theilte mir darüber Folgendes mit:

#### I. Benzoylderivat des Amylphenols nach A. Liebmann.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0.7209 : 1 : 0.8841.

Beobachtete Formen: c = (001) O P; o = (111) P.

	berechnet	beobachtet
o : c = (111) : (001)	—	* 56° 31'
o : o = (111) : ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	—	* 58° 23'
o : o = (111) : (111)	[66° 59']	66° 59'
o : o = (111) : ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	85° 8'	85° 14'

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1718.



den Fettrest wandert. Ob in dem Amylphenol aus dem Iso- und dem Tertiäramylalkohol wirklich das Tertiäramylphenol vorliegt müssen weitere Versuche strenger beweisen, bei welchen vom Tertiäramylbenzol ausgegangen werden soll.

Bonn, Februar.

---

**89. J. Traube: Methode der Moleculargewichts- und Constitutionsbestimmung.**

[VII. Abhandlung].

(Eingegangen am 28. Februar.)

In einer etwa gleichzeitig in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. erscheinenden Abhandlung wurde von mir der Satz ausgesprochen:

Eine Molekel eines beliebigen in Wasser gelösten Stoffes übt auf das Lösungsmittel die gleiche Anziehung aus; die der Anziehung entsprechende Contraction beträgt pro Gramm-Molekel im Mittel = 12.2 ccm.

Für Elektrolyte nimmt der Satz die speciellere Form an.

Ein Gramm-Aequivalent beliebiger in Wasser gelöster Ionen übt auf das Wasser eine Anziehung aus, welche einer Contraction von 12.2 ccm entspricht.

Es wurde in jener Abhandlung gezeigt, dass diese Sätze, welche unmittelbar an das Gesetz von Avogadro erinnern, auf die Erscheinungen des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation, vor allem auch auf das Gesetz von Faraday ein neues Licht werfen.

Ich will hier auf die Begründung dieser Sätze und deren theoretischen Folgerungen nicht näher eingehen; dieselben wurden abgeleitet aus den Beziehungen des Molecularvolumens zum molecularen Lösungsvolumen, worüber ich wiederholt an dieser Stelle<sup>1)</sup> berichtet habe.

Von der durch die Thatsachen anscheinend gerechtfertigten Annahme ausgehend, dass ein Stoff bei der Lösung in Wasser selbst sein Volumen nicht ändert, dass somit die fast immer beobachtete Contraction allein auf Kosten des Wassers zu setzen sei, bestimmte ich für eine grössere Anzahl der verschiedenartigsten in Wasser löslichen Stoffe die Differenzen von Molecularvolumen der homogenen Substanz und molecularem Lösungsvolumen der verdünnten wässrigen Lösung.

---

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 27, 3173.