

Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ dem Baryumsalz ähnlich, zeigt mehr Neigung zum Krystallisiren. Das Silbersalz $\text{Ag}\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2$ ist ein weisser Niederschlag, färbt sich leicht etwas röthlich.

Die Benzylbenzoesäure steht zur Diphenylessigsäure natürlich in derselben Beziehung, wie die Benzhydrilsäure zur Benzilsäure. Bei der Oxydation giebt sie wieder die ursprüngliche Ketonsäure: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$; ihr Calciumsalz der trocknen Destillation mit Aetzkalk unterworfen, liefert Diphenylmethan, welches auch Jena aus dem diphenylessigsaurem Baryt erhielt.

Vergeblich habe ich aber bei der Oxydation des Benzyltoluols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach der Benzylbenzoesäure gesucht, auch bei kurzer Einwirkung des Gemisches war keine Spur zu finden. Die Untersuchung des bei dieser Oxydation entstehenden ölförmigen Körpers erklärte übrigens diese Thatsache sofort. Derselbe siedet bei $307\text{--}312^\circ$, riecht schwach aromatisch und hat die Zusammensetzung: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Er kennzeichnete sich dadurch als Methylbenzophenon = $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_3$, bei weiterer Oxydation gab er demgemäß Benzoylbenzoesäure. Es scheint also, als ginge die Oxydation des Benzyltoluols in der Weise vor sich, dass zuerst das CH_2 zu CO und erst dann das Methyl zu Carboxyl oxydirt wird. Lässt man die Oxydationsmischung nur kurze Zeit einwirken, so erhält man neben unverändertem Kohlenwasserstoff ziemlich viel Methylbenzophenon, setzt man die Oxydation länger fort, so ist aller Kohlenwasserstoff verschwunden, dagegen noch eine gewisse Menge des letztern Körpers vorhanden. Nur auf die zuletzt erwähnte Weise kann das Methylbenzophenon genügend rein erhalten werden, aber die Menge ist zu gering, um ausführlichere Untersuchungen zu gestatten.

151. W. Longuinis: Ueber die Einwirkung von Natrium auf die beiden isomeren Monobromtoluole,

(Eingegangen am 22. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich hatte mich während dieses Winters in Florenz im Laboratorium des Hrn. Prof. Hugo Schiff mit dem Studium der beiden isomeren Ditolye beschäftigt, welche durch Einwirkung von Natrium, auf die festen und flüssigen Monobromtoluole entstehen sollen, und eine vorläufige Notiz über die Resultate meiner Arbeit in die Italienische Chemische Zeitschrift (*Gazetta Chimica Italiana*) nach Palermo abgeseendet, als ich bei meiner Durchreise durch Heidelberg in Nr. 7 dieser Berichte die Arbeit von Hrn. Th. Zincke über den gleichen Gegenstand zu sehen bekam. Nachdem ich dieselben gelesen habe, überlasse ich Hrn. Th. Zincke ein weiteres Studium der isomeren Ditolye und deren Oxydationsproducte, und beschränke mich auf die

Veröffentlichung der von mir bis jetzt erhaltenen Resultate, da dieselben sich auch auf das Verhalten des flüssigen Monobromtoluols gegen Natrium, welches Hr. Zincke noch nicht untersucht hat, erstrecken.

Die Resultate, zu welchen ich mit dem festen Monobromtoluol gelangt bin, sind wesentlich dieselben wie die von Hrn. Zincke erhaltenen. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass bei dem Gebrauche des wasserfreien Aethers als Lösungsmittel für das feste Monobromtoluol die Reaction zu heftig vor sich ging, und selbst durch starkes Abkühlen nicht zu mässigen war, gebrauchte ich ferner für feste wie für flüssige Monobromtoluole als Lösungsmittel leichtes, zwischen 60° bis 100° siedendes Steinöl. Dabei ging die Reaction mit dem festen Bromür bedeutend ruhiger vor sich, als bei Gebrauch von Aether. Die Erwärmung des Ballons, in dem die Substanzen sich befanden, war nur eine sehr mässige, und es waren gewöhnlich drei Tage zur Verwandlung von 100 Gr. festen Bromürs erforderlich. Als Resultat der Reaction erhielt ich: viel regenerirtes Toluol, eine relativ grosse Menger von Krystallen, welche bei 117° bis 119° schmelzen, bis 96° flüssig blieben und dann plötzlich wieder erstarrten. Ich hielt dieselben, dem Schmelzpunkte nach, für Stilben, da auch Fittig dessen Auftreten bei der Einwirkung von Natrium auf das Gemisch der beiden isomeren Monobromtoluole beobachtet hatte. Die Arbeit von Hrn. Zincke beweist mir, das ich mich hierin geirrt habe, und dass diese Krystalle wahrscheinlich festes Ditolyl sind. Neben den Krystallen erhielt ich eine gewisse Menge (dem Gewichte nach circa $\frac{1}{4}$ derselben) eines aromatisch riechenden Oeles, welches nur durch Ausfrieren in einem Gemisch von Salz und Eis von den letzten Spuren der Krystalle befreit werden kann. Dasselbe wurde mehrmals rectificirt und desfiltrirte nachher zwischen 277° bis 282° (ohne Correction). Eine Analyse dieses Körpers ergab:

Substanz	0,274 Gr.
erhalten . H_2O	0,193 -
$C O_2$	0,925 -
woraus . C =	92,08 ‰; die Formel $C_{14}H_{14}$ erfordert C = 92,3 ‰
H =	7,88 -
	H = 7,7 -

Das zwischen 277° bis 282° siedende Oel war folglich ein flüssiges Ditolyl, und da der von mir gebrauchte feste Monobromtoluol bei gewöhnlicher Temperatur vollständig trocken und fest war, folglich nur Spuren der flüssigen Isomeren enthalten konnte, dies Oel aber in verhältnissmässig grossen Mengen auftrat, konnte es unmöglich vom flüssigen Monobromtoluol stammen.

Ausser diesen Hauptproducten der Reaction erhielt ich immer bedeutende Mengen Condensationsproducte, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer schwarzen glänzenden Masse erstarrten.

Die Ausbeute an Krystallen und flüssigem Ditolyl war immer nur eine geringe, circa 10 Gr. vom einem, und 3 Gr. vom anderen, für 200 Gr. festes Monobromtoluol.

Das flüssige Monobromtoluol wurde aus dem primitiven, zwischen 182° bis 183° siedenden Gemisch dargestellt, aus dem ich mehrmals (7 bis 8 Mal) die festen Isomeren mittelst einer Kältemischung von Eis und Salz ausfrieren liess. Ich benutzte dabei Röhren aus Weissblech, mit durchlöcherstem Boden und einem Ansatz, bestehend aus einem Konus, welcher in eine Röhre endete; diese wurde während des Ausfrierens mittelst eines Korkes geschlossen, welcher beim Ausdrücken des flüssigen Theiles herausgenommen wurde. In dem mit Bromtoluol gefüllten Cylinder bewegte sich behufs des Ausdrückens der flüssig gewordenen Theile ein mit Kältemischung gefüllter Blechcylinder. Der ganze Apparat war mit Kältemischung sorgfältig umgeben. Der Durchmesser der Röhren variirte nach der Menge der angewandten Substanz.

Diese von Dr. Körner in einem in Palermo gedrucktem Memoir „*sul luoso chimico nelle sostanze aromatiche*“ angegebene Einrichtung habe ich höchst zweckmässig gefunden. Der nach achtmaligem Ausfrieren flüssig gebliebene Theil siedete constant zwischen 180,5° bis 181°, folglich etwas niedriger als der feste isomere. Dieses flüssige Monobromtoluol wird in der dreifachen Menge leichten Steinöls gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium in Berührung gebracht. Unter diesen Bedingungen war auch nach 48 Stunden kein Anfang der Reaction zu beobachten; die Natriumstückchen blieben dabei blank und die Flüssigkeit wasserhell. Um die Reaction einzuleiten, gebrauchte ich bei einer anderen Portion dieses Monobromtoluols nur eine ihm gleiche Menge des Lösungsmittels, aber auch dabei waren nach mehrtägigem Stehen nur Spuren von einer Reaction zu merken, d. h. die Ecken und Kanten der Natriumstückchen schwärzten sich, und die Flüssigkeit färbte sich etwas gelblich. Die Reaction geht nur beim Erwärmen im Wasserbade auf circa 50° vor sich, wobei das Bromür in seinem Volumen Lösungsmittel gelöst sein soll. Dabei entwickeln sich aber immer Gasblasen, die ich bei der Reaction mit dem festen Monobromtoluol nicht beobachtet hatte. Die Menge dieser Gasblasen stieg mit der Temperatur des Wasserbades. Am zweckmässigsten fand ich das Erwärmen auf 50°, wobei die Reaction in ungefähr 6 Tagen vollendet wird. Als Producte derselben fand ich: regenerirtes Toluol, ein über 200° siedendes Oel und feste Rückstände, aber in geringerer Menge als bei dem festen Monobromtoluol. Dies Oel setzte ebenfalls Krystalle ab, aber in bedeutend kleinerer Menge als dieses bei den festen Isomeren stattfand. In beiden Fällen hatten die Krystalle denselben Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen. Vielleicht stammen sie von kleinen Mengen des krystallisirten Bromürs, welches

nicht aus dem flüssigen durch Ausfrieren zu entfernen war. Dies aromatisch riechende Oel, welches jetzt die Hauptmenge ausmachte, wurde vielfach fractionirt; die Hauptmenge destillirte zwischen 272° bis 277° ohne Correction, folglich etwas niedriger als das flüssige Ditolyl, welches bei der Operation mit dem festen Monobromür als Nebenproduct auftrat. (Die Destillationen wurden in beiden Fällen mit demselben Thermometer und in demselben Gefässe vorgenommen.)

Ich habe diesen Körper noch nicht analysirt, glaube aber, da er als Hauptproduct der Reaction erscheint, ihn als ein flüssiges Ditolyl ansehen zu dürfen; jedenfalls beabsichtige ich noch auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Schliesslich habe ich versucht, auf das Verhalten der beiden Monobromtoluole gegen Natrium, ein Verfahren für die Reindarstellung des flüssigen Monobromtoluols zu gründen. Dasselbe ist von den letzten Spuren der krystallinischen Isomeren durch Ausfrieren kaum zu trennen; da es aber bei gewöhnlicher Temperatur (15°) von Natrium nicht angegriffen wird, das krystallinische Monobromtoluol hingegen unter denselben Bedingungen mit Natrium stark reagirt, so benutzte ich dieses Verhalten als Reinigungsmethode. Aus einem Gemisch beider Bromüre, welches bei 182° bis 183° siedete, entfernte ich mittelst dreimaligen Ausfrierens die Hauptmenge des krystallinischen Bromürs, wobei aber noch eine gewisse Menge desselben im flüssigen Theile blieb. Diesen letzteren mit seinem dreifachen Volumen leichten Steinöls verdünnt, behandelte ich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit $\frac{1}{4}$ der Menge Natrium, welche zur vollständigen Zersetzung des Bromürs nothwendig war. Ueber Nacht wurde das Natrium stark angegriffen und die Flüssigkeit hellgelb gefärbt. Dieselbe wurde vom Natrium abdekantirt, destillirt zur Trennung von den Producten der angefangenen Reaction, und darauf wiederum mit Natrium unter denselben Bedingungen wie das erste Mal behandelt; dabei wurde das Natrium schon weniger angegriffen wie das erste Mal, und nach dreifachem Wiederholen dieser Operation blieben bei der vierten die Natriumstückchen selbst nach fünftägigem Stehen vollständig blank und die Flüssigkeit darüber wasserhell. Eine Destillation derselben ergab $180,5^{\circ}$ bis 181° , als die Siedetemperatur des flüssigen, vom Natrium nicht mehr angegriffenen Monobromtoluols.

Heidelberg, den 20. Mai 1871.

152. C. Bender: Ueber Acetonsulfosäure.

(Eingegangen am 30 Mai.)

Ich theile in Folgendem das Resultat meiner weiteren Untersuchungen über die Acetonsulfosäure und deren Salze mit.