

siren aus Alkohol erhielt man nur zu Fächern und nie zu Kreuzen vereinigte Nadeln, und die Anordnung der feinen Nadeln, welche man beim Krystallisiren aus heissem Wasser erhält, ist ein wenig anders als beim Amid vom Schmelzpunkt 181°. Beim Zersetzen dieses Amids mit einer Säure haben wir von Neuem eine bei 125—126° schmelzende Säure erhalten, also gerade wie die Xylylsäure, welche man beim Zersetzen des bei 181° schmelzenden Amids erhält. Leider hatten wir nicht genug von diesem Amid um weitere Untersuchungen anzustellen und um uns zu vergewissern, ob es vielleicht von der dritten isomeren, noch unbekannten Säure stamme.

Das Anilid oder Phenylxylylamid bildet sich beim Zusatz des Chlorürs (in kleinen Portionen) zu Anilin. Die Reaction ist sehr lebhaft. Man erwärmt noch einige Zeit. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus, die sehr wenig löslich sind in Wasser, selbst in heissem; leichter lösen sie sich in Alkohol, aus dem nur kurze, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die bei 138.5° schmelzen, sich wieder absetzen

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHCO}$
C 79.86	80
H 6.76	6.66.

Dieses Anilid zersetzt sich schon theilweise, wenn man es mit Salzsäure kocht.

Genf, im August 1879.

499. C. Liebermann und J. Homeyer: Ueber eine eigenthümliche Bildung von Tolantetrachlorid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei einer in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Darstellung von Benzotrichlorid durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol ereignete es sich, dass der Inhalt mehrerer grosser Kolben beim Erkalten fast vollständig, zu durch anhaftende Mutterlauge braun gefärbten Krystallen, erstarrte. Dieselben liessen sich nach dem Absaugen und Abpressen durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol leicht reinigen, und wurden dann als farblose, demantglänzende, nach allen Richtungen wohl ausgebildete Krystalle, von denen ca. 10 kg gewonnen wurden, erhalten.

Die Analyse¹⁾ ergab:

	Gefunden		Berechnet f. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄
C	52.01	52.30	52.57
H	3.59	—	3.52
Cl	44.35	44.27	44.73.

Zahlen, welche zu der Formel C₁₄H₁₀Cl₄ führen, und die unten folgende Untersuchung stellte die Verbindung als Tolantetrachlorid fest.

Tolantetrachlorid. Diese wenig bekannte Verbindung ist von Zinin entdeckt worden, welcher sie bei der Einwirkung von Phos-pentachlorid auf Chlorobenzil (C₆H₅ --- CO --- CCl₂ --- C₆H₅) erhielt. Da ihre Eigenschaften nur sehr kurz beschrieben worden sind, mag hier eine detaillirtere Schilderung derselben Platz finden. Die wasserklaren Krystalle sind gut ausgebildete, rhombische Pyramiden, deren Messung Hr. Prof. Hirschwald gütigst für uns mit nachstehendem Ergebniss ausgeführt hat.

„Die circa 4 mm grossen Krystalle sind wasserhell und von ebenen, stark glänzenden Flächen begrenzt. Da die Substanz jedoch eine sehr geringe Härte besitzt (unter Talkhärte), so genügt ein leichter Druck zwischen den Fingern, um die Flächen stark gekrümmmt erscheinen zu lassen.

Krystalsystem: Rhombisch.

Combination: P; $\textcircled{0}$ P; $\frac{1}{2}\textcircled{P}\infty$.

Gemessen:

P:P (Brachydiagonale Polkante) = 135° 45'.

P:P (Makrodiagonale Polkante) = 96° 36'.

$\textcircled{0}P:\frac{1}{2}\textcircled{P}\infty$ (Approximativ, da $\frac{1}{2}\textcircled{P}\infty$ stets uneben erscheint) = 126° 55'.

Berechnet = 126° 2' 10".

Spaltbar, ziemlich vollkommen, parallel ∞ P; weniger deutlich parallel $\textcircled{0}$ P. Bei stärkerem Druck zertheilen sich die Krystalle in seidenglänzende, asbestartige Fasern, deren Begrenzung die Spaltungsrichtungen ∞ P, $\textcircled{0}$ P entspricht.“

Auffallend ist die Weichheit dieser Krystalle; schon beim gelindnen Druck mit dem Fingernagel zerfallen sie zu porzellanartig undurchsichtigen, nadelförmigen Aggregaten. Nach mehreren Monaten nimmt übrigens die Härte ohne Gewichtsverlust zu und die Spaltstücke bleiben glänzend. Beim Erwärmen auf 100° werden die glänzenden Krystalle ohne Gewichtsverlust oder Formänderung porzellanartig weiss. Der Schmelzpunkt beider Modificationen und der Krystalle sowohl wie ihres Pulvers liegt bei 163°. Dagegen löst sich das Pulver anscheinend un-

¹⁾ Die Chlorbestimmung lässt sich mit gebranntem Marmor nur bei grösster Vorsicht ausführen, da ausser einem Kohlenwasserstoff (Tolan) auch leicht bedeutende Mengen chlorhaltiger Substanzen unzersetzt über den Kalk fortdestilliren.

verhältnissmässig viel leichter als die Krystalle in siedendem Alkohol und Aether. Als Krystallisationsmittel benutzt man am besten Benzol und Toluol, in welchen die Verbindung in der Siedhitze leicht löslich ist. Beim langsamem Erkalten erhält man daraus die wasserklaren Krystalle, bei schnellem entstehen verworrne, gleichfalls bei 163° schmelzende Nadeln, die beim Stehen unter der kalten Flüssigkeit allmälig von selbst in die wasserklaren Pyramiden übergehen.

Sehr eigenthümlich ist die grosse Beständigkeit des Tolantetrachlorids, von dem man eine leichte Spaltung in Benzoësäure erwarten sollte. Diese tritt aber weder beim Kochen mit Salpetersäure noch mit Chromsäure und Eisessig, oder beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd oder mit Kali in bedeutenderem Maassstabe ein. Wasser, Alkohol und Eisessig greifen es energisch erst über 200° an, conc. Schwefelsäure zersetzt es bei $160-170^{\circ}$, indem sich aber Benzoësäure nur secundär als Nebenprodukt bildet.

Diese Indifferenz liegt in der festen Bindung des Chlors, welche so gross ist, dass man die Lösung des Tolantetrachlorids in Benzol mit Natrium kochen kann, ohne dass dieses angegriffen wird. Ganz anders verhält sich übrigens das Natrium, wenn es nascirenden Wasserstoff erzeugen kann, und Zinkstaub wirkt, wie bereits Zinin gezeigt hat, sogar ohne Weiteres auf die siedende, alkoholische Lösung energisch ein.

Auch die Gegenwart von Chlorzink macht die Chloratome leichter beweglich, wie aus der Bildung eines schönen, violetten Farbstoffs beim Erhitzen des Tolantetrachlorids mit Dimethylanilin und Chlorzink ersichtlich ist.

Wir gehen nun zur Beschreibung derjenigen Umsetzungen über, welche die in Rede stehende Verbindung als Tolantetrachlorid kennzeichnen.

Isomere Tolandichloride. Zinin hat schon angegeben, dass Tolantetrachlorid beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zink zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}Cl_2$ liefert. Wir erhielten bei Anwendung von Zinkstaub dieselben beiden Verbindungen. Zu ihrer Gewinnung wird, nachdem kochend vom Zinkstaub abfiltrirt worden, die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt und der Rest mit Wasser gefällt. Die milchige Trübung verwandelt sich alsbald in einen Krystallbrei, der aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Es gelingt so leicht, die beiden Isomeren zu trennen. Die schwerer lösliche Verbindung scheidet sich beim Erkalten in rhombischen Tafeln oder salpeterähnlichen Säulen aus, welche bei 143° schmelzen. Die leichter lösliche erhält man aus der weiter eingedampften Mutterlauge in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 63° .

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
Dichlorid 148°	Dichlorid 63°	für $C_{14}H_{10}Cl_2$
C —	67.07 pCt.	67.47 pCt.
H —	4.10 -	4.04 -
Cl 28.48 pCt.	— -	28.51 - .

Zinin giebt für die schwerer lösliche Verbindung den Schmelzpunkt 153° (statt 143°) an. Wir würden an einen Druckfehler glauben, hätten nicht Limprecht und Schwanert, welche dasselbe Tolandichlorid aus Toluylen und Phosphorpentachlorid erhielten, den Schmelzpkt. 153° bestätigt.¹⁾ Wir haben indessen stets den oben angegebenen Schmelzpunkt beobachtet.

Zinin giebt auch an, dass die Dichloride durch Kochen mit Zink und Alkohol nicht weiter verändert würden. Dies ist indessen nicht richtig, vielmehr setzt sich die Einwirkung des Zinks unter Bildung von basischem Chlorzink fort, und wir konnten durch mehrtägige Fortführung der Reaction den Chlorgehalt des Produkts bis auf 6 pCt. herunterdrücken, während $C_{14}H_{10}Cl_2$ 28.5 pCt. Cl erfordert. — Auch die von Limprecht angegebene Beständigkeit der Dichloride gegen Eisessig bei 220° haben wir bestätigt gefunden.

Tolan. Tolan-tetrachlorid giebt, wie Zinin fand, bei Behandlung mit Natriumamalgam in Alkohol, Tolan. Man thut gut, bierbei von Zeit zu Zeit das Alkali durch Essigsäure abzustumpfen. Es erfordert aber bis zur völligen Austreibung des Chlors viel Zeit. Gleichzeitig bildet sich immer etwas Stilben und Dibenzyl. Am besten reinigt man durch mehrmalige fractionirte Destillation und darauf folgendes Umkristallisiren. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer im Schwefeldampf ergab:

Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{10}$
Dichte . . 6.34	6.18.

Bei der Oxydation des Tolans mit Chromsäuremischung wurde reine Benzoësäure erhalten. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Tolans in Chloroform entstand das bei 143° schmelzende Chlorid. Aus der mit überschüssigem Brom versetzten Schwefelkohlenstofflösung des Tolans wurde ein Additionsprodukt erhalten, welches aus Eisessig in Blättchen krystallisierte, die bei 207—208° schmolzen. Dasselbe erwies sich als Tolandibromid.

Gefunden	Berechnet f. $C_{14}H_{10}Br_2$
C 49.72	49.70
H 3.29	2.96
Br 47.38	47.34.

¹⁾ Diese Berichte IV, 879.

Limpricht und Schwanert geben fast denselben Schmelzpkt. (205°) an; das gleichzeitig entstehende Isomere fanden wir in kleinen Mengen ebenfalls in der Mutterlauge.

Stilben. Dieser Kohlenwasserstoff wurde beim Glühen des Tolantetrachlorids mit Zinkstaub erhalten und durch den Schmelzpunkt, die Analyse und die Dampfdichte festgestellt.

	Gefunden	Berechnet C ₁₄ H ₁₂
C	93.46	93.33
H	6.88	6.67
Dampfd.	6.23	6.04.

Benzil. Schliesslich wurde durch längeres Erhitzen des Tolantetrachlorids mit Eisessig auf $230-250^{\circ}$ Benzil dargestellt. Die nach heilweisem Abdestilliren des Eisessig anschiessende Substanz wurde aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, in schönen, schwach-gelben Säulen vom Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$ erhalten.

	Gefunden	Berechnet f. C ₁₄ O ₁₀ H ₂
C	79.69	80.00
H	5.04	4.76.

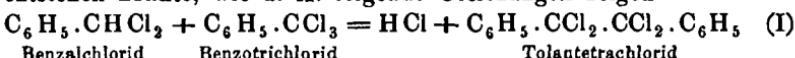
Die Krystalle geben mit Alkohol und Kali die violette Farbenreaction, welche für Benzil charakteristisch ist. Entgegen den Angaben einiger Lehrbücher ist diese Reaction so auszuführen, dass man die Substanz in überschüssigem absolutem Alkohol löst, etwa $\frac{1}{2}$ der Substanz an Stangenkali zusetzt und einkocht, wobei erst die violette Farbe eintritt, die dann nach dem Zusatz einer grösseren Menge Alkohols behufs Verdünnung der Mischung auch beim Kochen nicht wieder verschwindet. Erhitzt man diese Lösung im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade, so erhält man unter Gelbfärbung derselben Benzilsäure neben Benzoësäure. Die erstere wird mit Wasserdampf abdestillirt, die letztere mittelst der prächtigen, dauernden Rothfärbung, welche sie der conc. Schwefelsäure beim Anwärmen ertheilt, nachgewiesen.

Einfacher lässt sich Benzil aus Tolantetrachlorid in der Art gewinnen, dass man das Letztere mit conc. Schwefelsäure auf 165° bis zum Eintreten einer heftigen Reaction erhitzt, bei welcher Salzsäure in grosser Menge entweicht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

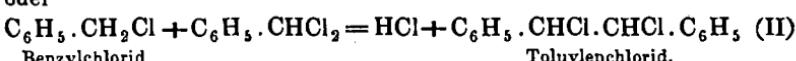
$C_{14}H_{10}Cl_4 + 2SO_4H_2 = 2SO_3 + C_{14}H_{10}O_2 + 4HCl$;
durch theilweise Oxydation bildet sich unter Schwefigsäureentwicklung gleichzeitig etwas Benzoësäure. Die Schwefelsäurelösung wird in Wasser gegossen, wobei das Benzil ausfällt, und der ausgewaschene Niederschlag zur Entfernung geringer Mengen Benzoësäure mit schwacher Sodalösung heiß digerirt. Nach erneutem Auswaschen und Trock-

nen wird das Benzil destillirt und dann aus Aether umkristallisiert, aus dem es beim Verdunsten in dicken, sechseitigen (anscheinend hexagonalen) Säulen krystallisiert, die bei 96—97° (Limpicht gibt 95° an) schmelzen.

Es handelt sich nun noch um die Frage, unter welchen Umständen Toluol durch Chlor in Tolantetrachlorid übergeht. Diese Bedingungen konnten wir bisher nicht ermitteln; bei einigen Versuchen haben wir zwar Tolantetrachlorid, aber immer nur in sehr kleiner und untergeordneter Menge erhalten. Bei der Operation, welche uns unser Untersuchungsmaterial lieferte, hat jedenfalls in irgend einem Stadium des Prozesses ein Ueberreissen von etwas Schwefelsäure stattgefunden, welche sich in den vom Tetrachlorid abgesangten Mutterlaugen in geringer Menge vorfand. Verschiedene Möglichkeiten sind denkbar, nach welchen Tolantetrachlorid aus Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid direct (I) oder nach weiterem Einleiten von Chlor (II) entstehen könnte, wie u. A. folgende Gleichungen zeigen:



oder



Da die Schwefelsäure aus Benzotrichlorid Benzoësäure¹), aus Benzalchlorid Bittermandelöl²) bildet, so wäre es nicht unmöglich, dass sie unter geeigneten Bedingungen ein Gemisch beider zu Benzoïn, Benzil oder Chlorobenzil condensirte, welche sich unter den Versuchsbedingungen mit der vorhandenen Salzsäure zu Tolantetrachlorid umsetzen könnten.

Wir beabsichtigen diese Möglichkeiten durch Versuche zu prüfen.

Berlin (Technische Hochschule) u. Höchst (Labor. v. Meister, Lucius und Brüning).

500. G. v. Bechi: Löslichkeitsbestimmungen einiger Theerbestandtheile.

(Eingegangen am 15. October.)

Es fehlen bisher von den festen Theerbestandtheilen unter sich vergleichbare Löslichkeitsbestimmungen. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe von den wichtigeren derselben die Löslichkeit in absolutem Alkohol und reinem Toluol ausgeführt. Toluol

¹⁾ Janssen (D. Patent 6685. 30/10 1878) begründet hierauf eine technische Methode der Benzoësäuredarstellung.

²⁾ Oppenheim, diese Berichte II, 212.