

Flüssigkeit wurde mit kaltem Wasser gewaschen und einige Tage über Schwefelsäure im Vacuo stehen gelassen.

Analysirt gab sie folgende Resultate:

0.3395 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.6145 g CO_2
 = 0.1675909 g C und 0.197 g H_2O = 0.02188 g H.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Gefunden
C	50.00 pCt.	49.43 pCt.
H	5.50 -	6.18 -

Dass diese Flüssigkeit Acetyl enthält, wurde durch einen quantitativen Versuch bestätigt.

1.032 g Substanz wurde durch Kalilauge zersetzt, dann Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und fast bis zur Trockene destillirt. Zu dem Rückstande im Destillirkolben wurde Wasser zugewogen und wieder destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit reinem Silberoxyd digerirt, heiss filtrirt und soweit mit kochendem Wasser gewaschen, bis im Filtrate sich kein Silber mehr zeigte. Das Filtrat hinterliess beim Abdampfen 1.012 g essigsaures Silber. Dass es wirklich reines essigsaures Silber war, wurde durch eine Silberbestimmung bestätigt: 0.366 g Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0.2355 g Ag, was 64.34 pCt. Ag entspricht, während essigsaures Silber theoretisch 64.67 pCt. Ag enthalten soll.

1.032 g diacetylirter Aether der Bioxyfumarsäure sollten theoretisch 1.197 g essigsaures Silber geben, während 1.012 g gefunden wurden, was 84.33 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Odessa, Universitätslaboratorium, 12./24. November 1879.

580. E. Ador und A. A. Billiet: Ueber einige Derivate der drei Toluylsäuren.

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir mitgetheilt haben¹⁾, erhält man beim Erhitzen des Dixylylketons, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, bis zum Sieden während einiger Tage einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Um diese Elimination von Wasser zu studiren und uns Rechenschaft von dem Einfluss der relativen Stellung der Gruppen CH_3 und CO in dieser Reaction zu geben, haben wir die Phenylketone der drei Toluylsäuren dargestellt.

Die Toluylsäure 1.4 wurde durch Oxydation des Xylols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten, gereinigt schmolz sie bei 177—178°.

Behandelt man sie in der Kälte mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das Chlorid, welches bei 224—226° (Bar. 720 mm) destil-

¹⁾ Diese Berichte XI, 399.

lirt. Die Ausbeute ist quantitativ. Dieses Chlorid wurde mit reinem Benzol und Chloraluminium auf dem Wasserbade behandelt, wobei sich Ströme von Salzsäure entwickeln. Nachdem die Reaction vollendet ist, giesst man in Wasser, verdampft den Ueberschuss von Benzol, filtrirt, wäscht und behandelt mit reinem Alkali, um die Toluylsäure, die sich wieder zurückgebildet hat, aufzunehmen. Das so gereinigte Keton krystallisirt man nun aus Alkohol und erhält es in Form langer, harter Nadeln, die bei 50° schmelzen und bei $311-312^{\circ}$ (Bar. 720 mm) sieden. — Es ist dies dasselbe Keton, welches man bei der Behandlung des Toluols mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält, und führt natürlich diese letztere Methode rascher zum Ziele. Das auf diese Weise dargestellte Keton schmolz bei 51° und kochte etwas höher, nämlich bei $318-321^{\circ}$.

Beide ergaben beim Analysiren:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
C	86.2	85.89	85.71
H	6.05	6.21	6.12.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat oder Natronkalk entsteht die bei $177-178^{\circ}$ schmelzende Toluylsäure.

Neben diesen krystallisirbaren Ketonen bildet sich indessen in der zweiten Reaction noch ein in Alkohol ziemlich lösliches Oel, welches, mit Natronkalk behandelt, bei der Oxydation des erhaltenen Produktes mit übermangansaurem Kalium Isophtalsäure liefert; es bildet sich also in der Reaction von Chlorbenzoyl auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid etwas 1.3 Tolyphenylketon. Bei der Einwirkung des Toluylsäurechlorids 1.4 auf Benzol erhält man eine kleine Menge Oel, das gegen 325° siedet und, in der Siedehitze mit Kalihydrat behandelt, Terephtalsäure giebt. Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

$$S = 0.4374 \quad Ag = 0.2475 \quad \text{also } 56.56 \text{ pCt.}$$

$$\text{berechnet für } C_6H_4 \cdot (COOAg)_2 \quad Ag = 56.84. \quad - \quad$$

Die Säure sublimirte über 300° ohne zu schmelzen und war unlöslich in siedendem Wasser.

Das 8 Tagen hindurch zum Sieden erhitzte 1.4 Keton verliert kein Wasser. Leitet man dasselbe über zum Rothglühen erhitzten Zinkstaub, so erhält man Benzyltoluol¹⁾.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und amorphem Phosphor auf 200° erhält man einen bei $269-270^{\circ}$ siedenden Kohlenwasserstoff (Bar. 731), der selbst beim Abkühlen bis auf -16° nicht erstarrt. Höher siedend als der Kohlenwasserstoff gehen noch bis 350° einige Tropfen einer Flüssigkeit über, die, bis auf -16° abgekühlt, nicht fest wird.

¹⁾ Behr und van Dorp, diese Berichte VII, 66.

Die Toluylsäure 1.3 wurde mit vieler Sorgfalt dargestellt. Das Xylol des Handels wurde nach der Methode von Jacobsen mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Nach Elimination des Paraxylols, welches sich nicht löst, sättigt man mit Natron, concentrirt und nimmt die ersten Krystallisationen, welche die Sulfosäure des Orthoxylols enthalten, weg. Die folgenden Krystallisationen wurden zersetzt, theils in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure, theils durch Destilliren mit Schwefelsäure. Das erhaltene Xylol wurde fractionirt, und der zwischen $135-138^{\circ}$ siedende Theil 2 Tage lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht; das unverändert bleibende Xylol wurde hierauf in geschlossenen Röhren mit verdünnter Salpetersäure (nach Brückner) oxydirt, das Produkt mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Nitrokörper mit Wasserdämpfen destillirt. Die wiederholt mit Wasserdämpfen destillirte Säure schmolz unscharf zwischen 85 und 110° . Da es uns nicht gelang, sie durch fractionirtes Krystallisiren zu reinigen, so stellten wir den Aethyläther dar, welcher beim Fractioniren gab:

- 1) eine kleine Menge bei 224.5° siedender, beim Verseifen eine bei 85° schmelzende Säure ergebender Flüssigkeit,
- 2) als grösste Portion einen Körper, der bei $224.5-226.5^{\circ}$ (Bar. 710) siedete und beim Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkt 105° lieferte und endlich
- 3) einige höher siedende Tropfen, die eine Säure gaben, die bei 125° schmolz.

Der von $224.5-226.5^{\circ}$ siedende Aether wurde verseift, die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt, welches bei 218° kochte (Bar. 724 mm) und 40 g dieses Chlorids mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium behandelt. Nach vollendeter Reaction erhält man das Keton auf ähnliche Weise, wie es für das 1.4 Keton angegeben wurde. Beim Destilliren geht fast alles zwischen $305-311^{\circ}$ über; indessen war über 311° noch ein röthliches Oel, das Krystalle von Anthrachinon absetzte, die bei 273° schmolzen und in Alizarin übergeführt wurden, erhältlich. Das zwischen 305 und 311° siedende Keton wurde 8 Tage lang zum Kochen erhitzt. Es bildete sich nur sehr wenig Wasser und beim nochmaligem Destilliren ging über 311° ein wenig eines Oeles über, welches ebenfalls Krystalle von Anthrachinon absetzt. Der grösste Theil aber blieb unangegriffen.

Man erhält auch kein besseres Resultat, wenn man die Dämpfe des Ketons über zur Rothgluth erhitztes Zinkpulver oder über Bleioxyd leitet.

Das durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirte Keton giebt einen bei $268-269.5^{\circ}$ (Bar. 725) siedenden Kohlenwasserstoff, der bei -10° nicht fest wird. Die letzten Tropfen, die über 270° übergehen, scheiden beim Erkalten einige Krystalle aus.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	92.18	92.31
H	7.75	7.69.

Die Orthotoluylsäure wurde nach der Methode von Weith¹⁾, ausgehend vom Orthotoluidin, welches wir der Güte der HH. Monnet & Cie., Anilinfarbenfabrikanten in La Plaine verdanken, erhalten. Die Ausbeute ist keine gute, allein die erhaltene Säure ist ganz rein und schmilzt bei 102°. Girard giebt den Schmelzpunkt seines Sulfocarbottoluidins zu 165° an; das unsere schmolz bei 156° und siedete bei 216—218. Das Nitril kocht, wie schon von Weith angegeben wurde, bei 203—204°.

Der Aethyläther, $C_6H_4CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, hat einen aromatischen Geruch und kocht bei 219.5° (Bar. 713); er wird nicht fest bei -10°. Wir hatten diesen Aether in der Hoffnung dargestellt, dass er vielleicht bedeutend höher oder tiefer siedeln würde und dass man durch Verwandlung in Aether die eine oder die andere der 3 Toluylsäuren, welche durch Oxydation des Xylols entstehen, abtrennen könnte.

Der Versuch hat indessen ein negatives Resultat gegeben; denn die Siedepunkte liegen zu nahe aneinander.

Das Chlorid der 1.2 Toluylsäure kocht bei 211° (Bar. 733 mm).

Das Phenylketon, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, siedet bei 306—307°. Er bildet eine Flüssigkeit, die bei -18° nicht fest wird, die aber bei jeder Destillation etwas Wasser abgiebt. Erhitzt man den Körper etwa 8 Tage zum Sieden, so erhält man Anthracen in grosser Menge und zwar ohne Spuren von Anthrachinon. Die zwischen 220—240° siedende Portion des Chlorürs giebt beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium dagegen neben wenig Keton Krystalle von Anthrachinon, obschon die Temperatur während der ganzen Reaction 100° nie überschritt.

Die Derivate der 3 Toluylsäuren haben zusammengefasst folgende Eigenschaften:

	1.2 Toluylsäure	Isotoluylsäure	Paratoluylsäure
Schmelzpunkt	102	105	177—178
Aethyläther kocht bei	219.5	224.5—226.5	228 (Wurtz)
Chlorid	- - 211	218	224—226
Keton	- - 306—307	305—311	311—312 (schm. b. 50°)
Kohlenwasserstoff			
$C_{14}H_{14}$ kocht bei	—	268—269.5	269—270.

Das 1.4 Keton verliert also beim Erhitzen für sich kein Wasser und giebt weder Anthracen noch Anthrachinon. Leitet man dasselbe über

¹⁾ Diese Berichte VI, 418.

Zinkstaub, so erhält man, wie Behr und van Dorp¹⁾ schon beobachtet haben, Benzyltoluol, $C_{14}H_{14}$. Beim Leiten über rothglühendes Bleioxyd erhält man kein Anthrachinon.

Das Keton 1.3 giebt beim Erhitzen für sich wenig Anthrachinon, aber kein Anthracen. Ebenso erhält man Spuren von Anthrachinon beim Leiten über Bleioxyd und zwar bilden sich keine Isomeren. Bei der Einwirkung von Zinkstaub haben wir kein Anthracen gefunden.

Das 1.2 Keton dagegen verliert sehr leicht Wasser, wenn man es für sich allein erhitzt, oder wenn man es über Zinkstaub leitet, und man erhält ausschliesslich und in grosser Menge Anthracen.

Das gleiche gilt für die Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$, welche durch Reduction der Ketone erhalten wurden. Das Benzyltoluol 1.4 hat beim Leiten über rothglühendes Bleioxyd ein Oel gegeben, das gegen 270° siedet und das einfach der ursprünglich angewandte Kohlenwasserstoff mit Spuren von Anthracen oder Anthrachinon ist. Das Benzyltoluol 1.3, in gleicher Weise behandelt, zersetzt sich theilweise, giebt aber weder Anthracen noch Anthrachinon.

Das 1.2 Benzyltoluol dagegen (von dem wir zu wenig besaßen, um einen Siedepunkt zu nehmen), giebt sehr leicht Anthracen, wenn man es über Bleioxyd leitet.

Diese Untersuchungen bestätigen, dass das Anthracen ein 1.2 Derivat ist und zeigen deutlich den Einfluss der Stellung 1.2, welche die intermolekulare Condensation erleichtert.

Dimethylphenylmethan.

Wir haben nach Graebe's Reaction ebenfalls Dimethylbenzophenon [Schmelzp. 92° , erhalten durch Einwirkung von Phosgen auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid²⁾] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt. Der entsprechende Kohlenwasserstoff wurde schon von Weiler³⁾ erhalten, indessen haben wir einige physikalische Unterschiede beobachtet.

Nach Weiler siedet er bei 290° , wogegen der unsrige den Siedepunkt $285.5 - 286.5^{\circ}$ zeigte, und während es Weiler nicht gelungen ist, denselben fest zu erhalten, haben wir ihn nach mehrmaligem Destilliren in Form dünner, bis 2 cm langer Prismen erhalten, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bei $22 - 23^{\circ}$ schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} $	verlangt
C	91.74	91.83	
H	8.22	8.17	

¹⁾ Diese Berichte VII, 16.

²⁾ Diese Berichte X, 2173.

³⁾ Diese Berichte VII, 1181.

Um unsern Kohlenwasserstoff vollständig mit demjenigen Weiler's zu identificiren, haben wir das bei 115° schmelzende Bibromderivat und das Binitroderivat, das bei 164° schmilzt, dargestellt. Beide stimmen sowohl in ihren Krystallformen wie in ihren Schmelzpunkten mit den Körpern Weiler's überein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. F. Meyer für seine Unterstützung bei dieser Arbeit zu danken.

Genf, im November 1879.

581. C. Fahlberg und M. W. Iles: Erwiderung auf B. Delachanal's und A. Mermet's Prioritätsansprüche.

(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Reclamation à propos d'une nouvelle méthode de dosage du soufre de MM. C. Fahlberg et M. W. Iles“ ist vor einiger Zeit von Delachanal und Mermet ¹⁾ ein Aufsatz erschienen, der zu einer Erklärung von unserer Seite Veranlassung giebt. Wir veröffentlichten seiner Zeit in diesen Berichten ²⁾ eine Methode zur Bestimmung von Schwefel, und haben sie durch hinreichende Belege für zuverlässig und genau festgestellt. Dieselbe besteht, um noch kurz darauf zurückzukommen, darin, dass wir die zu analysirende, Schwefel enthaltende Substanz mit einer hinreichenden Menge von Kaliumhydroxyd in einem geräumigen Silbertiegel schmelzen, bis eine vollständige, vorläufige Oxydation zu schwefligsaurem Salz erfolgt, oder wenn sie eine organische Sulfosäure, bis diese vollständig vom Aetzkali zersetzt ist, darauf mit Bromwasser und hernach Chlorwasserstoffsäure zu Schwefelsäure oxydiren, und letztere in der bekannten Weise mittelst Chlorbarium fällen und bestimmen.

Delachanal und Mermet behaupten jetzt, dass diese Methode nicht neu, sondern eine Wiederholung der ihrigen ist. Hr. H. Fresenius ³⁾ hat bei der Besprechung unserer Methode eine Aehnlichkeit mit der von Eschka ⁴⁾ beschriebenen gefunden, aber nicht angegeben, wie nach ihm Schwefel, ausser in Coaks und Mineralkohlen, auch in flüchtigen Schwefelverbindungen, organischen Sulfosäuren und Schwefelmetallen zu bestimmen ist. Methoden, die eine Aehnlichkeit haben, brauchen nicht a priori für dieselben gehalten zu werden — uns scheint die Aehnlichkeit gering zu sein!

Was wir als neu für unsere Methode beanspruchen, ist die vorhergehende Ueberführung aller Schwefelverbindungen ohne Ausnahme

¹⁾ Bulletin, soc. chim., Paris, XXXII, 50.

²⁾ Diese Berichte XI, 1187.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. XVII, 497.

⁴⁾ Anleit. quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, 85.