

141. Paul Ferko: Ueber einige pyrogene Reactionen.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu den folgenden Versuchen habe ich den sogenannten Mermet'schen Gasofen ¹⁾ benutzt, in dem ein eisernes Rohr von 60 cm Länge und von 4 cm Weite erhitzt wurde. Das Rohr ragte 10 cm zu beiden Seiten des Ofens heraus. Zur Aufnahme der durchzuleitenden Substanzen war eine tubulirte Retorte mit kurzem Hals in das Rohr eingegypst. Da durch starke Kohlen-Ausscheidung zuweilen Verstopfungen auftreten, so wurde die Retorte mit einem Sicherheitsrohr versehen, um Explosionen zu vermeiden, die bei grösseren Mengen Benzol oder Toluol gefährlich werden können. Man wendet am einfachsten ein gebogenes Rohr an, welches in Quecksilber taucht. In das andere Ende der eisernen Röhre war ein möglichst weites Glasrohr eingegypst worden, welches mit einem geräumigen Kolben verbunden war, der gut durch Wasser gekühlt wurde.

Benzol und Aethylen.

Berthelot hatte beim Durchleiten von Benzol und Aethylen durch ein bis zur starken Rothgluth erhitzten Röhre neben unverändertem Benzol, Styrol, Naphtalin und Anthracen erhalten.

Das von Berthelot beobachtete Acenaphten rührt jedenfalls von der Einwirkung des Aethylens auf das bei der hohen Temperatur gebildete Naphtalin her. Bei meinen Versuchen wurde gut gewaschenes und getrocknetes Aethylen durch in schwachem Sieden befindliches Benzol geleitet. Es wurden 1½ Liter Benzol angewendet, deren Durchleiten sieben Stunden dauerte. In der Vorlage befand sich ein braunschwarzes Destillat. Das Rohproduct fängt bei 80° an zu siedend; bis 245° war ⅔ der Masse übergegangen. Dann steigt das Thermometer langsam bis 270°, darauf rasch bis 360°; es wurde alsdann ohne Thermometer weiter destillirt.

Beim Fractioniren wurden erhalten:

1. Destillat von 80—100°, aus dem leicht reines Benzol isolirt werden konnte.

¹⁾ Der Ofen von Mermet ist nach Art der Perrot'schen Ofen construirt und ist derselbe in dem Preisverzeichniss von Wiesnegg in Paris, sowie in Fremy, Encyclopé die chimique Tome I, Atlas Fig. 204, abgebildet. Derselbe eignet sich sehr gut zu Darstellungen wie z. B. von Diphenyl und Chlorsilicium. Vor Allem ist er aber sehr zweckmässig um in der Vorlesung eiserne Röhren oder Porzellanröhren rasch und stark zu erwärmen, wie zur Zersetzung von Wasser durch Eisen oder Chlor, zur Reduction der Kohlensäure durch Kohle u. s. w. Ich führe dies hier an, da dieser Ofen weniger Ringang gefunden zu haben scheint, als er es verdient. Graebe.

2. Fraction von 100—140°, die aus einem Gemenge von Benzol und Styrol bestand.

3. Fraction von 140—150°. Dieselbe lieferte reines Styrol, aus der das bei 69° schmelzende Bromadditionsproduct dargestellt wurde.

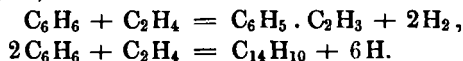
4. Die Fraction 150—200° liess sich durch weitere Destillation in Styrol und Diphenyl trennen.

5. Die Fraction 200—275° wurde fest und bestand aus Diphenyl mit wenig Styrol.

6. Die über 275° siedenden Antheile wurden zuerst mit kochendem Alkohol behandelt und durch wiederholtes Krystallisiren reines Anthracen erhalten.

Aus den Mutterlaugen vom Anthracen wurde mit Hülfe der Pikrinsäureverbindung Phenanthren isolirt. Dasselbe schmolz bei 100°, die Pikrinsäureverbindung bildete gelbe Nadeln die den richtigen Schmelzpunkt 144° zeigten und deren Analyse 56.38 pCt. Pikrinsäure lieferte (berechnet 56.26 pCt.).

Dass bei meinen Versuchen kein Naphtalin auftrat, erklärte sich dadurch, dass ich auf eine weniger hohe Temperatur wie Berthelot erhitzt hatte, der Kohlenfeuer anwandte, und hierauf ist auch das Fehlen des Acenaphtens zurückzuführen. Dagegen habe ich die Gegenwart von Phenanthren constatirt, welches noch nicht bekannt war, als Berthelot seine Versuche veröffentlichte. Neben dem nur aus Benzol entstehenden Diphenyl, bilden sich daher aus Benzol und Aethylen, Styrol, Anthracen und Phenanthren.



Bei Anwendung von 1.5 L Benzol konnten die erwähnten Producte in folgenden Mengen isolirt werden.

Unverändertes Benzol	80 g
Styrol	17 g
Diphenyl	300 g
Phenanthren	10 g
Anthracen	15 g

T o l u o l.

Berthelot hatte beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre folgende Kohlenwasserstoffe isolirt: Benzol, unverändertes Toluol, Naphtalin, ein Gemisch flüssiger bei 280° siedender Kohlenwasserstoffe, die nicht erstarren und sich nicht mit Pikrinsäure verbinden, Anthracen und Chrysen. Graebe fand später, dass hierbei auch Phenanthren auftritt. Aus 1½ L Toluol, deren Durchleiten 8 Stunden in Anspruch nahm, erhielt ich folgenden Körper in den angegebenen Mengen:

Benzol	150 g
Toluol	180 g
Styrol	7 g
Naphtalin	40 g
Diphenyl	27 g
Gelbes Oel bei 270—280° siedend	10 g
Phenanthren	1.5 g
Anthracen	12 g

Kohle hatte sich nur in geringer Menge in der Röhre ausgeschieden.

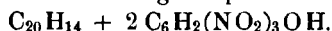
Toluol und Aethylen.

Toluol ($1\frac{1}{4}$ L) und Aethylen gaben mir die folgenden Kohlenwasserstoffe:

Benzol	200 g
Toluol	160 g
Styrol	10 g
Naphtalin	35 g
Oel bei 270—280° siedend	13 g
Anthracen	20 g

Naphtalin.

Aus Naphtalin erhielt ich bei Anwendung des Mermet'schen Ofens nur Dinaphtyl neben unverändertem Naphtalin. Bei der von mir angewandten Temperatur war kein Benzol entstanden, welches Berthelot¹⁾ in geringer Menge erhalten hatte. Das Dinaphtyl besteht wesentlich aus dem zuerst von Smith beobachteten, welches bei 187° schmilzt. Die Pikrinsäureverbindung dieses Dinaphtyls wurde aus Benzol in Form orangefarbener Nadeln erhalten, die bei 184—185° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



850 g Naphtalin, welche in acht Stunden durchgeleitet wurden, gaben:

Unverändertes Naphtalin	470 g
Dinaphtyl	130 g

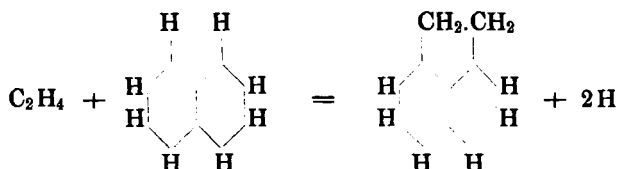
In der Röhre war mehr Kohle abgelagert als beim Durchleiten von Benzol und Toluol; auch blieb beim Fractioniren viel Kohle zurück.

Naphtalin und Aethylen.

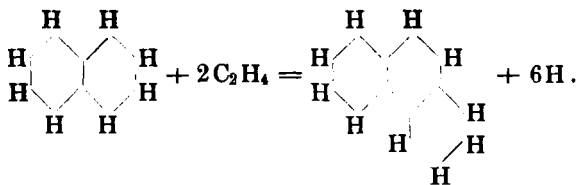
Bei Einwirkung der Hitze auf Naphtalin und Aethylen hatte Berthelot das Auftreten von Acenaphten beobachtet. Ich kann diese Beobachtung vollkommen bestätigen und gebe unten die Menge an, die ich durch Fractioniren und Krystallisiren aus Alkohol rein isoliren konnte. Jedenfalls ist die Menge des entstandenen Acenaphtens

¹⁾ Bull. soc. chim. VII, 293.

viel bedeutender. Als zweites charakteristisches Product bildet sich Phenanthren aber kein Anthracen. Es stimmt dies vollkommen mit der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe überein. Bei der Bildung von Acenaphten tritt zwischen gleichen Molekülen Aethylen und Naphtalin Ringbildung ein, indem ersteres sich mit den beiden Kernen des Naphtalins verbindet.



Phenanthren entsteht aus zwei Molekülen Aethylen und einem Molekül Naphtalin; bei dieser Condensation werden zwei Atome Wasserstoff in demselben Ring des Naphtalins ersetzt.



Diese pyrogene Bildung ist die einzige bisher bekannte Umwandlung von Naphtalin in Phenanthren.

Folgende Mengen wurden aus 900 g Naphtalin und Aethylen erhalten:

Unverändertes Naphtalin	400 g
Acenaphten	0.5 g
Phenanthren	1 g
Dinaphtyl	125 g

Aethylbenzol.

Berthelot hatte bei Einwirkung der Hitze auf Aethylbenzol, hauptsächlich Styrol, neben Benzol und Toluol sowie Spuren von Xylol erhalten, während die entweichenden Gase aus Aethylen und Wasserstoff bestanden. Wie zu erwarten war, traten daher auch die Condensationsproducte dieser Kohlenwasserstoffe auf. Xylol konnte ich nicht isoliren. Vermuthlich ist in geringen Mengen auch Acenaphten unter den hochsiedenden Körpern; isoliren liess es sich nicht, was auch bei der complicirten Zusammensetzung des erhaltenen Products nicht anders zu erwarten war.

Aus 500 g Aethylbenzol wurde ein Destillat erhalten, welches folgende Körper lieferte:

Benzol	75 g
Toluol	5 »
Unverändertes Aethylbenzol	20 •
Styrol	10 »
Naphtalin	11 »
Diphenyl	3 »
Phenanthren	13 »
Anthracen	2 »

A z o b e n z o l.

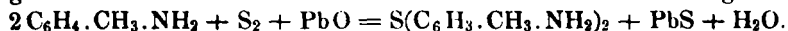
Da ich bei all diesen Reactionen Chrysen nicht in nachweisbarer Menge erhielt, so wiederholte ich den Versuch von Claus¹⁾, Azobenzol durch eine glühende Röhre zu leiten. Nach Claus entsteht hierbei neben Diphenyl, welches das Hauptproduct bildet, auch Anthracen und Chrysen. Es gelang mir aus dem in verhältnissmässig geringer Menge gebildeten Theer nur Benzol und Diphenyl zu isoliren.

Genf. Universitätslaboratorium.

142. Jos. Truhlar: Zur Kenntniss des Thio-*p*-toluidins.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Merz und Weith²⁾ mittheilen, lässt sich das Thio-*p*-toluidin durch Erhitzen des *p*-Toluidins mit Schwefel und überschüssiger Bleiglätte darstellen. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



Das reine Thio-*p*-toluidin bildet grosse, farblose, bei 103° schmelzende Blätter, die leicht in Aether, Benzol, Alkohol und Ligroin, kaum in Wasser löslich sind. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es zunächst fast farblos gelöst, dann erfolgt malagafarbene Bräunung. In saurer Lösung mit Oxydationsmitteln erhitzt, färbt es sich gelb, später roth; durch Chlorwasser entsteht schon in der Kälte eine tief gelbrothe Färbung.

Eine der interessantesten Reactionen ist die Ueberführung des Thio-*p*-toluidins mittelst salpetriger Säure in das Tetrazothiotoluol, welches in der Technik zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen verwerthet wird.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 37.

²⁾ Diese Berichte IV, 393.