

Notizen.

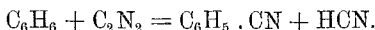
Zur Kenntniss des Cyans. — Das Cyan verhält sich bekanntlich in manchen Beziehungen ganz so wie ein Element und zwar vor allem aus wie ein Element aus der Familie der Halogene.

Versuche, welche Herr K. Schelnberger auf meinen Wunsch vorgenommen hat, ergeben eine neue, nicht unwichtige Analogie — nämlich, dass der Wasserstoff von organischen Verbindungen wie durch die Halogene so auch durch das Cyan direct eliminirt und ersetzt werden kann. Es entsteht ein organisches Cyanür (Nitril) und anderseits Blausäure.

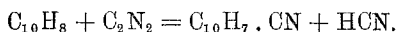
Leitet man Cyangas und Benzoldampf durch eine mässig glühende Röhre, so zeigt das Destillat zunächst einen betäubenden Blausäuregeruch, dann macht sich, wenn die Blausäure abgedunstet ist, der mildere bittermandelölarartige Geruch des Cyanbenzols bemerkbar.

Der Betrag der Reaction zwischen dem Cyangas und dem Benzol ist zwar kein grosser, doch wurde bei Anwendung von etwa 150 Gramm Benzol durch Verseifung des Destillats u. s. w. genug Benzoessäure erhalten, um ihr Vorliegen durch eine genaue Prüfung der Eigenschaften, sowie durch die Analyse des Silbersalzes zweifellos festzustellen und zudem noch ein schönes Präparat zu erübrigen.

Durch das Entstehen von Benzoessäure ist die Präexistenz von Cyanbenzol selbstverständlich zweifellos gemacht. Hiernach wechselwirken das Benzol und Cyangas bei mässiger Rothgluth wie folgt:



Geht anstatt des Benzols Naphtalin zusammen mit Cyangas durch eine schwachglühende Röhre, so ist die Reaction eine genau analoge und entstehen demgemäss Blausäure und Cyannaphtalin:



Das Cyannaphtalin wurde nicht als solches isolirt, sondern aus der durch Verseifung u. s. w. erlangten Naphtoesäure erschlossen. Die Ausbeute an Naphtoesäure (fast nur α Säure) ist übrigens keine unerhebliche; wären nicht schon andere Methoden bekannt, so könnte man sich die Säure ohne zu viele Mühe auf dem hier beschriebenen Wege verschaffen.

Beiläufig sei erwähnt, dass Cyanbenzol und Cyannaphtalin wenigstens in kleinen Mengen auch dann entstehen, wenn man Benzol resp. Naphtalin und Cyanquecksilber im geschlossenen Rohre auf circa 400° erhitzt.

Die hier besprochenen Reactionsverhältnisse werden weiter verfolgt, zudem sollen auch die Halogenecyanverbindungen auf ihr Verhalten zu organischen Substanzen untersucht werden.

[V. Merz.]

Ueber Benzolkalium. — Man benutzt bekanntlich die energische Einwirkung der Alkalimetalle auf sauerstoffhaltige Substanzen zur Reinigung der flüssigen Kohlenwasserstoffe, und man nimmt allgemein an, dass sie von diesen Metallen nicht angegriffen werden. Dieses indifferente Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen die Alkalimetalle scheint jedoch von der Temperatur und von der mit steigendem Atomgewicht wachsenden chemischen Energie jener Metalle abhängig zu sein. Während das Kalium mit dem Atomgewicht 39.1 in schmelzendes Naphtalin (79° . 2) eingetragen auf dasselbe reagirt und ein Additionsproduct liefert, wirkt das Natrium mit dem Atomgewicht 23 auf Naphtalin bei 300° noch nicht ein. Eine ähnliche mit dem steigenden Atomgewicht wachsende und mit dem sinkenden abnehmende Energie zeigen wie diese, so auch die übrigen Alkalimetalle bei vielen chemischen Reactionen.

Gestützt auf die grössere chemische Energie des Kaliums liess ich dasselbe bei höherer Temperatur auf Benzol einwirken, in der Erwartung, ein Additionsproduct zu erhalten. In einer vorläufigen Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft¹⁾ habe ich bereits die Bildung eines

¹⁾ s. Jahrg. V. 1027.

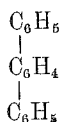
Benzolkaliums bei diesem Versuch kurz erwähnt. Neuerdings habe ich diesen Körper mit Bezug auf seine Constitution eingehender untersucht.

Das Benzolkalium bildet sich, wenn man entwässertes Benzol mit blankem Kalium in geschlossenen Röhren erhitzt. Die Reaction beginnt schon zwischen $150-180^{\circ}$, sie geht vollständig vor sich, wenn man die Röhren circa 7 Stunden lang bei einer Temperatur von $230-250^{\circ}$ erhält. Hat man keinen grossen Ueberschuss von Benzol genommen, so ist dieses, nach erfolgter Reaction, vollständig verschwunden und der Röhren-Inhalt besteht aus einer trockenen blauschwarzen krystallinischen Masse, welche als Ganzes nierenförmig geformt erscheint. Mitunter, wenn die Röhren weit genug sind und das Kalium in kleinen runden Stücken genommen wird, sieht man einzelne um ein kleines Kaliumkügelchen radial gruppirte sternförmige Bildungen. Das Benzolkalium ist im Ueberschusse von Benzol unlöslich, an die Luft gebracht entzündet es sich fast augenblicklich mit explosiver Heftigkeit und unter Verbreitung eines an Diphenyl erinnernden Geruches. Mit Aethylbromür, mit Wasser, mit Jod in Benzol-Lösung zersetzt es sich unter stürmischer Reaction. Da eine directe Analyse desselben nicht ausführbar war, so handelte es sich um die Untersuchung der unmittelbaren Derivate.

Einwirkung von Aethylbromür. Um zu entscheiden, ob das Reactionsproduct zwischen Benzol und Kalium durch Addition oder durch Substitution gebildet worden sei, liess ich, unter einer Benzol-Schicht, Aethylbromür auf dasselbe einwirken. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung einer braunrothen Masse, welche nach einiger Zeit das noch unveränderte Kalium einschliesst und so die weitere Einwirkung des Aethylbromürs verhindert. Die Zersetzung wird daher erst nach gelindem Erwärmen im Wasserbade vollständig zu Ende gebracht. Da das Auftreten von Aethylen nach einer vorläufigen Probe wahrscheinlich war, so wurde das entweichende Gas bei weiteren Versuchen durch Bromgeleitet. Ich untersuchte zunächst das durch Brom aufgenommene Product. Es wurde durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von überschüssigem

Brom getrennt, dann gewaschen und mit starker Schwefelsäure entwässert. Nach so erfolgter Reinigung resultirte eine farblose, leichtbewegliche, süßlich riechende Flüssigkeit, die bei 129° versiedete — welche Eigenschaften bekanntlich das Aethyldibromür characterisiren. Demnach war das bei der Reaction entweichende Gas Aethylen C_2H_4 ; zudem konnte noch Wasserstoff nachgewiesen werden.

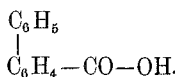
Das braunrothe rückständige Hauptproduct, um es von Bromkalium zu trennen, wurde wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen, die Benzol-Lösung im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Kohlensäure-Strom destillirt. Das Destillat erstarrte bis an einige ölige Tropfen, welche zuerst übergegangen waren, zu einer festen Masse, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und zuletzt aus Benzol als ein schneeweisser Körper ausschied. Die nähere Untersuchung ergab nun, dass der Körper nichts anderes sei als Diphenylbenzol:



Er schmolz bei 205°, sublimirte je nach der Temperatur in kleinen irisirenden Blättchen oder in reifähnlichen Krystallen. Bei raschem Sublimiren im Becherglas bildete er schneeweisse zusammengeballte Flocken. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden.	Berechnet.
C 94.00	93.91
H 6.27	6.09

Um die Identität des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Riese's Diphenylbenzol noch weiter zu begründen, wurde er in Eisessig mit dem fünffachen Gewichte Chromsäure oxydirt. Die so gewonnene Säure zeigte alle Eigenschaften der Paradiphenylcarbonsäure:



Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Die durch Sublimation der Säure erhaltenen grossen, langen, glänzenden Nadeln zeigen dagegen constant den Schmelzpunkt 218° an. Es wurde ferner durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit trockenem Salzsäure-Gas der Diphenylcarbonsäure — Aethyläther $C_6H_5-C_6H_4-CO-OC_2H_5$ dargestellt, der nach dem Umkrystallisiren bei 46° schmolz. Schliesslich wurde noch die Säure durch weitere Oxydation mit Chromsäure in Terephthalsäure übergeführt. Sowohl die Sublimation der Säure ohne vorherige Schmelzung als auch der Barium-Gehalt des schwer löslichen Barytsalzes bewiesen, dass die gewonnene Säure identisch sei mit der Terephthalsäure $COOH-C_6H_4-COOH$.

Für die Erklärung der Reaction zwischen Benzol und Kalium schien es mir wichtig, auch das bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Aethylbromür auf Benzolkalium erhaltene Oel zu untersuchen. Aus einem kleinen Destillirkölbchen mit eingesenktem Thermometer wurde es fractionirt. Es ging Anfangs fast alles, bis auf eine Spur Diphenyl, gegen 225° über. Bei wiederholter Destillation versiedete es ziemlich constant bei 222° . Es war eine dicke, gelbe, anisartig riechende Flüssigkeit. Wegen der geringen Quantität derselben konnte sie nicht eingehend untersucht werden. Ich musste mich daher nur auf die Elementaranalyse beschränken. Sie gab nun folgende Werthe:

C 88.7

H 10.4

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel C_6H_8 . Es liegt hier wahrscheinlich ein durch Aufnahme von H_2 entstandenes, aus der aromatischen — in die Fettreihe übergegangenes Condensationsproduct $n.C_6H_8$ vor.

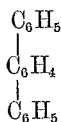
Einwirkung von Wasser. Nach meiner vorläufigen Mittheilung¹⁾ liefert das Benzolkalium bei langsamer Zersetzung an der Luft unter einem Exsiccator und ferner mit Wasser unter einer Benzol-Schicht Diphenyl. Bei Wiederholung dieser

¹⁾ s. Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft V. 1027.

Reaction habe ich dieselbe Thatsache constatiren können. Da ich jetzt mit einer etwas grösseren Menge Benzolkalium arbeitete, so war es mir möglich, auch die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige braungelbe Masse näher zu untersuchen. Dabei fand ich, dass weitaus die Hauptmasse des Reactionsproductes zwischen Benzolkalium und Wasser Diphenylbenzol ist. Diphenyl im Verhältnisse zu jenem Kohlenwasserstoff entsteht nur in minimen Quantitäten. Auch bei dieser Zersetzung entsteht von dem oben erwähnten flüssigen Kohlenwasserstoff (n. C_6H_6); nach dem eigentlichen Hydrür (C_6H_5) des Benzols habe ich unter Beobachtung der nöthigen Massregeln vergebens gesucht.

Die Ausbeute an Diphenylbenzol bei der Zersetzung des Benzolkaliums mit Aethylbromür oder mit Wasser ist eine reichliche. Aus dem rohen Product kann das Diphenylbenzol durch Destillation im Kohlensäure-Strom oder, nach dem Trocknen des rohen, von Bromkalium, resp. Kaliumhydroxyd befreiten Productes, direct durch Sublimation gewonnen werden. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol schmilzt es bereits gegen 200° .

Die Frage nach der Zusammensetzung des Benzolkaliums nach diesen Umsetzungen lässt sich vor allem dahin beantworten, dass es ein Substitutions- und nicht Additionsproduct sein kann; und zwar ein einfaches C_6H_5K und ein zweifaches $C_6H_4K_2$. Denn es zersetzt sich sowohl durch Aethylbromür als auch durch Wasser und liefert als Hauptproduct Diphenylbenzol:



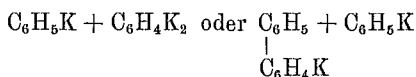
und neben diesem äusserst wenig Diphenyl:



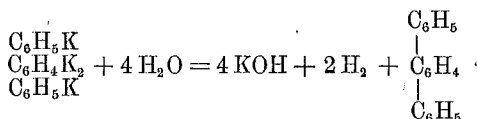
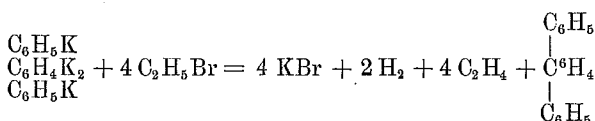
Und weil in den Einschmelzröhren kein Druck vorhanden ist

so muss der im Benzol substituirt Wasserstoff als Kaliumwasserstoff gebunden sein — und von diesem rührt auch, vermuthlich, die explosive Eigenschaft des Benzolkaliums her.

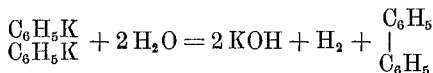
Ich glaube daher aus diesen Reactionen die Formeln



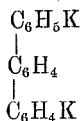
für die Kalium-Verbindungen des Benzols ableiten und die Umsetzungen mit Aethylbromür und Wasser durch folgende Gleichungen erklären zu können:



Nur ein geringer Theil des $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$ entgeht der Diphenylbenzol-Bildung und liefert für sich Diphenyl:



Auch ein condensirtes Benzolkalium wie



wäre im Stande, aber nur durch Aufnahme von H_2 , Diphenylbenzol, jedoch kein Diphenyl zu liefern.

[H. Abeljanz.]