

ausgesetzt, welche nach 5 Minuten auf dem in Aether eingetaucht gewesenen Stäbchen die charakteristische blaue Farbe hervorruft, wenn letzterer Phenol enthielt, während man am anderen Stäbchen keine Veränderung, oder nur eine leichte, graugrüne Färbung wahrnimmt, welche von der durch Phenol hervorgerufenen blauen ganz verschieden ist, die sich besonders entwickelt, wenn das Stäbchen nicht zu schnell aus der sauren Lösung herausgenommen ist.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist ziemlich bedeutend, da sie noch die Gegenwart von $\frac{1}{8000}$ Phenol im Wasser oder im Urin angiebt¹⁾.

Die blaue Färbung verschwindet jedoch nach vielen Stunden, und nur Spuren bleiben auf den Seitenflächen des Stäbchens zurück. Die Farbe kommt nicht wieder zum Vorschein, selbst wenn man den Fichtenspahn von Neuem dem Sonnenlichte aussetzt.

Hat man es mit schwachen Phenollösungen zu thun, so verdeckt die durch oben erwähnte verdünnte Salzsäurelösung auf Fichtenholz hervorgebrachte, grünliche Färbung leicht die durch Phenol verursachte, blaue Reaktion. Aus diesem Grunde setzt man der Salzsäure ein wenig Kaliumchlorat zu, welches, ohne die Phenolreaktion zu beeinträchtigen, die erwähnte grünliche Färbung aufhebt.

Man bereitet die Lösung, indem man zuerst dem Wasser das Kaliumchlorat, und dann, ohne die vollständige Lösung abzuwarten, die Salzsäure zufügt. Um eine gute Reaktion zu haben, muss man diese Salzsäurelösung zum jedesmaligen Gebrauche frisch bereiten.

Während man die Stäbchen der Sonne aussetzt, thut man gut, die Reaktion zu überwachen, da sie, nachdem das Maximum erreicht ist, allmählich an Intensität abnimmt.

346. O. Doebner und G. Weiss: Zur Kenntniss des Benzoanilins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXI.]

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns²⁾ die Darstellungsweise des durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Phtalanil entstehenden Benzoanilins $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH_2$ in diesen Berichten mitgeteilt. Die Eigenschaften dieser schön krystallisirenden, bei 124^0 schmelzenden Base sind in jener Notiz nur flüchtig berührt, seitdem

¹⁾ Die in Rede stehende Reaktion lässt auch bei alten Urinen wie Anwesenheit von kleinen Mengen Phenol deutlich erkennen, wie wir an einem Urine bestätigen konnten, der seit 10 Jahren im hiesigen Laboratorium für pathologische Chemie aufbewahrt wurde und von einem Individuum herrührte, dem an einem Reine Phenol-Compressen angelegt worden waren.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1011.

aber eingehender untersucht worden. Die Base ist in hohem Grade reaktionsfähig; ihre Umwandlungsprodukte, in denen ihr Charakter als Keton und Amin gleichzeitig hervortritt, zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit aus.

Die Salze der Base, in welchen sie als einsäurig fungirt, sind sämmtlich gut krystallisirt. Das sehr schwer lösliche Sulfat krystallisirt aus viel heissem Wasser in langen Nadeln, welche die Zusammensetzung $(C_{13}H_{11}NO)_2SO_4H_2$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
S	6.59	6.50 pCt.

Leichter löslich sind das Chlorhydrat, Oxalat und Nitrat.

Das Platinsalz, $2(C_{13}H_{11}NO, HCl)PtCl_4$, durch Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats erhalten, bildet gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.36	24.47 pCt.

Jodmethylat des Benzodimethylanilins,
 $C_6H_5CO---C_6H_4N(CH_3)_2 + CH_3J$.

Wie zu erwarten, fixirt das Benzoanilin leicht Jodmethyl. Lässt man die Base (ein Mol.) mit Jodmethyl (drei Mol.) in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im verschlossenen Rohr bei 100° digeriren, so findet man den Inhalt des erkalteten Rohrs zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle sind das Jodmethylat eines dimethylirten Benzoanilins. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols erhält man dasselbe durch Krystallisiren aus heissem Wasser in grossen, atlasglänzenden Tafeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	52.32	— pCt.
H_{18}	18	4.90	— -
N	14	3.82	— -
O	16	4.36	— -
J	127	34.60	34.16 -
	367	100.00	

Das Jodmethylat lässt sich ohne Veränderung bis 181° erhitzen. Bei dieser Temperatur schmilzt es momentan unter Abspaltung von Jodmethyl, indem es übergeht in Benzodimethylanilin, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, schmilzt bei 90° und ist identisch mit dem durch Zerlegung des Malachitgrüns mittelst concentrirter Salzsäure entstehenden Benzoyl-

dimethylanilin¹⁾. Durch Digestion mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° nimmt es wieder Jodmethyl auf, indem es das ursprüngliche Jodmethylat regeneriert.

Acetylbenzoanilin, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH \cdot COCH_3$, entsteht durch Erwärmen der berechneten Mengen Benzoanilin und Acetylchlorid am Rückflusskühler. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht löslich ist, in langen Nadeln vom Schmp. 153°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Alkalien spalten die Verbindung leicht wieder in ihre Componenten.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₅	180	75.31	75.23 pCt.
H ₁₃	13	5.44	5.70 -
O ₂	32	13.39	— -
N	14	5.86	— -
	239	100.00	

Benzoylbenzoanilin, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH \cdot C_7H_5O$, wird durch Erwärmen der berechneten Quantitäten Benzoanilin und Benzoylchlorid erhalten, bildet farblose, seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 152°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C ₂₀	240	79.73	79.46	79.69 pCt.
H ₁₅	15	4.98	5.08	5.55 -
N	14	4.65	—	— -
O ₂	32	10.64	—	— -
	301	100.00		

Benzophenylisonitril, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NC$.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Benzoanilin mit Chloroform und Kalihydrat, so tritt alsbald der charakteristische Isonitril-Geruch auf.

Zur Darstellung des Isonitrils wurden 10 g Benzoanilin mit 8 g Chloroform gemischt mit alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether geschüttelt. Letzterer nimmt das Isonitril auf, und hinterlässt es beim Verdunsten als dunkelbraunes Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol wiederholt krystallisirt, bildet es seideglänzende, farblose Nadeln vom

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2225.

Schmelzpunkt 118—119°. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. In der Kälte besitzt die Substanz keinen oder nur ganz schwachen Geruch, beim gelinden Erwärmen jedoch macht sich sofort der den Isonitrilen eigene unerträgliche Geruch und der bittere Geschmack bemerkbar. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C ₁₄	168	81.16	80.93	81.04	— pCt.
H ₉	9	4.34	4.72	4.66	— .
N	14	6.76	—	—	6.87 -
O	16	7.73	—	—	— -
	207	100.00			

Das Isonitril ist unlöslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer in Petroleumäther. Mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig. In Berührung mit Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt es sich leicht in Benzoanilin und Ameisensäure.

Benzophenylurethan, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH \cdot COOC_2H_5$.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Benzoanilin energisch ein unter Bildung eines Urethans. Zur Darstellung dieser Substanz wird ein Molekül Benzoanilin in wasserfreiem Aether gelöst, der in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Lösung allmählich ein Molekül Chlorkohlensäureäther zugesetzt. Schon in der Kälte findet die Reaktion statt; es scheidet sich Benzoanilinchlorhydrat aus, die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers einen krystallinischen Rückstand, der, aus Alkohol krystallisiert, sich in glänzende Blättchen vom Schmelzp. 189° verwandelt. Die Analyse bestätigte die von der Theorie vorausgesehene Formel.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₆	192	71.38	71.43	71.23 pCt.
H ₁₅	15	5.58	5.78	5.88 -
O ₃	48	17.84	—	— -
N	14	5.20	—	— -
	269	100.00		

Das Urethan ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leichter löslich in siedendem Alkohol, sowie in Chloroform, Aether und siedendem Eisessig. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt es in Benzoanilin, Kohlensäure und Aethylalkohol.

Benzophenylsulfoharnstoff, $(C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH)_2CS$.

Benzoanilin wird in absolutem Alkohol gelöst mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt; zur Beschleunigung der Reaktion empfiehlt es sich, eine kleine

Quantität Aetzkali zusetzen. Nach kurzer Zeit trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit, es scheiden sich glänzende Krystallblättchen ab, während sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Reaktion ist erst nach mehrtägigem Erhitzen vollendet. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirten Krystalle werden mehrmals aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 166° , ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich auch in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Chloroform. Die Analyse kennzeichnet die Substanz als den dem Sulfocarbamilid entsprechenden Sulfoharnstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{27}	324	74.31	74.28 pCt.
H_{20}	20	4.59	4.93 -
O_2	32	7.34	— -
N_2	28	6.42	— -
S	32	7.34	7.20 -
	436	100.00 pCt.	

Versuche, den Sulfoharnstoff nach bekannter Methode mittelst Phosphorsäureanhydrid in das entsprechende Senföl überzuführen, haben seither noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Umwandlung des Benzoanilins in Benzophenol, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$.

Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure wird die Amidogruppe des Benzoanilins leicht gegen die Hydroxylgruppe umgetauscht, indem das Benzoanilin in Benzophenol übergeht. Ein Molekül Benzoanilin wird in 2 Molekülen Schwefelsäure, die stark mit Wasser verdünnt wurde, gelöst, eine verdünnte, wässrige Lösung von 1 Molekül Kaliumnitrit zugesetzt, und das Gemisch längere Zeit im Kochen erhalten, wobei sich ein röthliches Oel abscheidet. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und aus heissem Eisessig, der mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde, umkrystallisirt. Nach mehrmaliger Krystallisation wurde die Substanz in nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° erhalten und erwies sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit dem aus Phenol mittelst Benzoylchlorid ¹⁾ dargestellten Benzophenol, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$.

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	78.79	78.66 pCt.
H_{10}	10	5.05	5.41 -
O_2	32	16.06	— -
	198	100.00 pCt.	

¹⁾ Diese Berichte X, 1969.

Zur weiteren Bestätigung wurde noch der Benzoyläther durch Erwärmen mit Benzoylchlorid bereitet, der aus Alkohol krystallisirt den Schmelzp. 112.5° zeigte und die der Zusammensetzung $C_6H_5CO C_6H_4OC_7H_5O$ entsprechenden analytischen Werthe ergab.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	79.47	79.40 pCt.
H_{14}	14	4.64	4.95 -
O_3	48	15.89	— -
	302	100.00	pCt.

Da Benzophenol durch seinen Uebergang in Paraoxybenzoesäure¹⁾ als der Parareihe angehörig erwiesen ist, so nimmt demnach auch im Benzoanilin die Benzoylgruppe gegenüber der Amidogruppe die Parastellung ein.

Einwirkung schmelzenden Chlorzinks auf Benzoanilin.

Benzoanilin verliert beim Schmelzen mit Chlorzink sehr leicht ein Molekül Wasser, indem es in einen nitrilartigen Körper übergeht, dem die Formel $C_{13}H_9N$ zukommt. Diese ziemlich glatt verlaufende Umwandlung geht am besten unter folgenden Bedingungen vor sich:

1 Theil Benzoanilin wird mit 4—5 Th. gepulverten Chlorzinks innig gemischt und in einem Kolben auf dem Sandbad so lange zusammengeschmolzen, als noch Wasser entweicht. Die rothbraune geschmolzene Masse wird in Wasser gegossen, um das Chlorzink zu lösen, sodann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt, um unverändertes Benzoanilin zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol erhält man den Körper in Form glänzender Blättchen vom Schmelzp. 118° ; er löst sich nicht in kaltem, schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, und verhält sich indifferent sowohl gegen Säuren als Basen, destillirt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung.

Die Elementaranalyse, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit des Körpers sehr vorsichtig mit Bleibromat ausgeführt werden muss, bestätigte die Zusammensetzung $C_{13}H_9N$.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_{13}	156	87.15	86.96	86.81	— pCt.
H_9	9	5.03	4.61	5.24	— -
N	14	7.82	—	—	8.05 -
	179	100.00			pCt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1971.

Die Bildung dieses Körpers ist demnach nach der Gleichung erfolgt: $C_{13}H_{11}NO = C_{13}H_9N + H_2O$, und seine Entstehungsweise aus Benzoanilin lässt kaum einen Zweifel darüber obwalten, dass ihm die Constitution $C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4$ zukommt.



347. Ad. Liebmann: Synthese der homologen Phenole.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. August.)

Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff, sowie von Chloroform auf die Phenole bei Gegenwart von Alkalien ist es Perkin, beziehungsweise Tiemann und Reimer gelungen, eine neue Methode zur Darstellung von Oxy Säuren und Oxyaldehyden zu finden. Es schien mir nun interessant zu untersuchen, ob man durch Einwirkung von Methylenchlorid oder Benzalchlorid auf die Phenole bei Gegenwart von Alkalien zu den Oxyalkoholen des Benzols gelangen würde. Diese Versuche haben bis jetzt kein befriedigendes Resultat ergeben. Bei Einwirkung von Benzalchlorid tritt eine stürmische Reaktion ein — es entstehen indess harzige Produkte, die nicht zu einer näheren Untersuchung einladen. Selbst das von Döbner¹⁾ an Stelle der Alkalien angewandte Zinkoxyd vermochte den Verlauf der Reaktion nicht zu mässigen. Die Versuche mit Methylenchlorid sind noch nicht zu Ende geführt.

Die genannten Methoden gaben ebenfalls der Hoffnung Raum, dass eine einfache Synthese der homologen Phenole selbst auf diesem oder einem ähnlichen Wege möglich sei, und diese Voraussicht hat sich vollkommen bestätigt. Dass man in diesem Falle Alkylchloride und Alkalien nicht verwenden konnte, leuchtete sofort ein; jedoch die leichte Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms, das im Phenol an Kohlenstoff gebunden ist, erlaubte die Annahme, dass durch Einwirkung von Alkoholen auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid Condensation einträte und die homologen Phenole gebildet würden. Und in der That verläuft der Versuch genau, wie ich angedeutet habe.

Erwärmt man an einem Rückflusskühler 100 g Phenol, in 80 g Isobutylalkohol gelöst, mit 240 g geschmolzenen Zinkchlorids, so tritt nach kurzer Zeit eine Reaktion ein. Man beobachtet eine lebhafte Wasserabspaltung, die nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden so stark ist, dass sich zwei Schichten bilden, von denen die obere sich sehr schnell vermehrt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1918.