

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  $C_6H_5 \cdot C_6H_4$  zukommt.

N

### 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 Oxysäuren 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 Döbner<sup>1)</sup> 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 lebhaft 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1918.

Sobald die Reaktion beendet ist — ein Kriterium dafür ist das Auftreten weisser Dämpfe, die eine weitergehende Zersetzung ankündigen — fügt man nach dem Erkalten der Masse Wasser und wenig Salzsäure zu, um das Zinkchlorid zu lösen. Man trennt dann durch einen Scheidetrichter und rektificirt. Bis 220° ungefähr geht unverbrauchtes Phenol über, zwischen 220—250° das neu gebildete Butylphenol, das nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrt. Nochmaliges Destilliren liefert ein fast reines Produkt. Dasselbe ist schneeweiss, sieht dem Phenol sehr ähnlich und hat einen nicht unangenehmen, dem Thymol ähnlichen Geruch. Es löst sich leicht in Alkalien; die gebildeten Salze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem jedoch leicht löslich. Säuren fällen das unveränderte Phenol wieder aus. Der Siedepunkt des reinen Produktes liegt bei 236—238°; der Schmelzpunkt des aus heissem Wasser umkrystallisirten bei 97½—98°.

Zwei Analysen ergaben befriedigende Resultate, 1) durch Destillation gereinigt, 2) durch Krystallisiren

	Gefunden		$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C_4H_9 \\ \diagdown OH \end{array}$ verlangt
	aus $H_2O$ gereinigt I	II	
C	80.08	79.8	80.0 pCt.
H	9.12	9.18	9.3 -

Die Ausbeute ist gut — aus 100 g Phenol erhielt ich 105 g des fast reinen Butylphenols.

Studer <sup>1)</sup> hat nun in neuester Zeit durch Diazotirung des Butylanilins ein Butylphenol erhalten, das wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen identisch ist. Es schmilzt nach seiner Angabe bei 99° und siedet bei 231°. Da Studer sich das Studium desselben vorbehalten hat, werde ich selbstverständlich nur die Identität der beiden zu constatiren suchen und die weitere Ausführung Studer überlassen. Einige Derivate, die ich dargestellt habe, möchte ich hier erwähnen.

Durch Behandeln des Natriumphenolats mit Aethyljodid wurde der Aethyläther erhalten, der bei 234—36° siedet. Ferner wurde nach der Vorschrift Studer's durch Nitriren des in Eisessig gelösten Phenols ein Nitroderivat dargestellt, das, genau wie Studer angiebt, bei 93° schmilzt und demnach ein Binitrobutylphenol ist. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, schwefelgelben Nadeln, deren alkoholische Lösung intensiv gelb färbt. In Alkalien ist es mit gelbrother Farbe löslich; nach Zusatz einer Säure fällt es unverändert aus. Wendet man verdünnte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 zum Nitriren an, so erhält man nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen ein flüssiges Nitrophenol, das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst und wahrscheinlich ein Mononitrophenol ist. Die Analyse desselben ist noch nicht ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1474.

Interessant ist das Verhalten des Phenols gegenüber englischer Schwefelsäure. Dasselbe giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure keine Sulfosäure. Erwärmt man die Lösung des Phenols in Schwefelsäure gelinde, so tritt eine Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas wird von Brom absorbirt und ist wahrscheinlich Butylenbromid. Eine genauere Untersuchung dieses Vorganges wird in einem der nächsten Hefte beschrieben werden.

Auf gleiche Weise wie das Butylphenol habe ich durch Einwirkung von Amylalkohol und von Benzylalkohol auf Phenol ein Amylphenol vom Schmelzpunkt  $92-93^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $248-250^{\circ}$ , sowie das Benzylphenol, Siedepunkt  $314-316^{\circ}$ , erhalten, über die eine ausführliche Untersuchung folgen wird.

Mit Eisenchlorid geben die genannten Phenole keine Färbung. Die Oxydation des Butylphenyläthyläthers wird entscheiden, in welcher Stellung sich das Alkoholradikal befindet.

Diese Reaktion scheint sich auf alle Phenole und phenolartigen Körper ausdehnen zu lassen. Versuche mit Resorcin, Orcin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sind bereits unternommen und hoffe ich, bald über dieselben berichten zu können. Jedenfalls möchte ich mir das Gebiet reserviren.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

### 348. Heinrich Goldschmidt: Ueber Glyoxalin.

(Eingegangen am 12. August.)

Debus erhielt als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Glyoxal zwei Basen, das Glyoxalin,  $C_3H_4N_2$ , und das Glycosin,  $C_6H_6H_4$ . Von Hrn. Prof. V. Meyer veranlasst, hat Georg Wyss <sup>1)</sup> in den Jahren 1876—1877 den erstern der beiden Körper einer eingehenden Untersuchung unterzogen und sind die wichtigsten von ihm erhaltenen Resultate die folgenden:

Die Dampfdichte des Glyoxalins, bei der Temperatur des siedenden Schwefels bestimmt, entspricht der Formel  $C_3H_4N_2$ , entgegen der bis dahin herrschenden Meinung, der Base müsse des hohen Siedepunktes ( $255^{\circ}$ ) wegen das doppelte Molekulargewicht zukommen.

Säurechloride wirken auf Glyoxalin nicht ein.

Bei der Einwirkung von Bromäthyl entsteht ein Körper von der Formel  $C_3H_3(C_2H_5)N_2$ ,  $C_2H_5Br$ . Analog wirkt Benzylchlorid.

Ein Wasserstoffatom des Glyoxalins ist durch Silber ersetzbar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1548; X, 1365; Inauguraldiss. Zürich 1877.