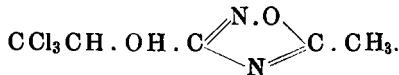


$\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxypropenylazoximäthenyl,

Zur Darstellung desselben wurde das Amidoxim mit Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann die Masse mit Wasser und Natriumcarbonat behandelt und im Dampfstrom destillirt. Die übergehende ölige Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers blieb eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch zurück. Diese wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, etwas erwärmt und kurze Zeit stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Azoxim krystallinisch ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet es flache bei 160—161° schmelzende Nadeln, welche leicht von Alkohol und Aether, schwer von Benzol aufgenommen werden.

## Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch		
C <sub>5</sub>	60	25.92	26.35	—
H <sub>5</sub>	5	2.16	2.38	—
N <sub>2</sub>	28	12.09	—	12.31
Cl <sub>3</sub>	106.5	46.01	—	—
O <sub>2</sub>	32	13.82	—	—
	231.5	100.00		

595. **Fritz Heiber:** Ueber die Einwirkung von Methylchloroform und Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen<sup>1)</sup>.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösungen verlaufen verschiedene Reactionen nebeneinander; es entstehen:

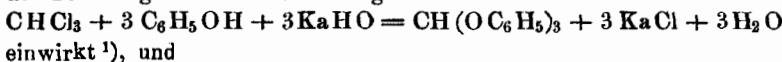
1. Farbstoffe, welche sich von dem aus Phenol in einer ersten Phase des Processes voraussichtlich gemäss der Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{KaHO} = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3 + 3\text{KaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> entstehenden Triphenolmethan ableiten<sup>2)</sup>.

1) Siehe auch F. Heiber, Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

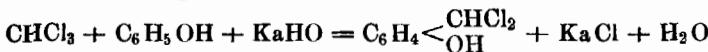
2) Die betreffenden Farbstoffe sind zwar noch nicht genau charakterisiert; die Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit den Eigenschaften der aus Triphenolmethan sich bildenden Farbstoffe lässt indessen über die Richtigkeit dieser Annahme kaum Zweifel zu.

F. T.

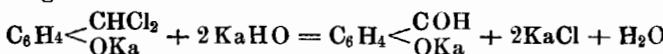
2. *o*-Ameisensäureäther der Phenole, indem Chloroform z. B. auf Phenol gemäss der Gleichung:



3. Phenolaldehyde, indem Chloroform in einer ersten Phase dieser Reaction wahrscheinlich gemäss der unter Einsetzung von Phenol aufgestellten Gleichung:



die Bildung von im Benzolkern hydroxylirten Benzalchloriden veranlasst, welche in einer zweiten Phase des Processes im Sinne der Gleichung:



zu Phenolaldehyden der Ortho- und Parareihe verseift werden<sup>2)</sup>.

Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, von diesen Gesichtspunkten aus, die Einwirkung von Methylchloroform und Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen zu prüfen. Dabei durfte erwartet werden:

1. die Bildung von Farbstoffen, welche sich von dem Triphenoläthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3$  und dem Triphenoltoluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3$  ableiten,

2. die Bildung von *o*-Phenoläthern der Essigsäure vom Typus  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  und *o*-Phenoläthern der Benzoësäure vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  und

3. die Bildung von Ketonen von den Typen:



Ich bin bei dieser Untersuchung tatsächlich den folgenden Verbindungen begegnet:

#### I. Einwirkung von Methylchloroform auf die Phenole.

##### Orthoessigsäurephenyläther,



Man fügt in einem geräumigen Kolben, der mit grossem Rückflusskühler versehen ist, zu einer heissen Lösung von 38.4 Theilen Phenol und 15 Theilen Natriumhydrat in 22.6 Theilen Wasser im Verlauf mehrerer Tage 16.8 Theile Methylchloroform und erhitzt die Masse auf dem Wasserbade unter häufigem Durchschütteln. Schon

<sup>1)</sup> Siehe Tiemann Diese Berichte XV, 2685. Ueber den dreibasischen Phenylameisensäureäther.

<sup>2)</sup> Siehe die Arbeiten von Reimer und Tiemann über die Chloroform-reaction.

die ersten Tropfen bewirken eine kirschothe Färbung, und es scheidet sich nach und nach ein an der Oberfläche theilweise erstarrendes Oel ab. Nach beendigter Reaction destillirt man das noch unveränderte Methylchloroform ab, verdünnt die alkalische Flüssigkeit mit Wasser auf das sechsfache Volum und filtrirt nach dem Erkalten das erstarrte Oel ab. Dasselbe wird mehrmals sowohl in schwach alkalischem Wasser als auch in reinem Wasser geschmolzen und zuletzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an diesem bei 97—97.5 schmelzenden Reactionsproduct betrug ein Drittel des Gewichts vom angewandten Trichloräthan. Die Analysen der fast fast weissen Substanz ergaben selbst nach häufigem Umkrystallisiren und nach Behandlung mit Thierkohle nicht unzweideutige Zahlen, da geringe Verunreinigungen eines gelbrothen Oels hartnäckig festgehalten wurden. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz mit Wasserdampf überdestillirt und so nach der Krystallisation aus heissem Alkohol in harten durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 98—98.5° erhalten.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz lieferte nachfolgende Resultate:

Theorie			Versuche			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>20</sub>	240	78.43	77.93	78.03	78.38	78.19
H <sub>18</sub>	18	5.88	7.80	6.84	6.29	6.41
O <sub>3</sub>	48	15.19	—	—	—	—
	306	100.00.				

Der Körper wird dadurch als Orthoessigsäurephenyläther charakterisiert; er nimmt in Pulverform leicht kleine Mengen Wasser auf, was aus den obigen Wasserstoffbestimmungen zu ersehen ist. Er ist in Wasser fast unlöslich, in Aether, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol dagegen leicht löslich. Starke Salzsäure und Schwefelsäure, ebenso verdünnte Salpetersäure wirken selbst beim Kochen kaum darauf ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird er unter Rothfärbung zerstört. Wässrige Alkalilauge zersetzt die Verbindung nicht, alkoholhaltige theilweise nach längerem Kochen.

#### Spaltung in Essigsäure und Phenol.

Der Aether wurde längere Zeit, mit einem grossen Ueberschuss von starker Kalilauge versetzt, mit dem gleichen Volum Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde die Masse mit Wasser verdünnt, durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und durch die filtrirte Flüssigkeit Wasserdampf getrieben. Zu dem Destillat wurde Calciumcarbonat gegeben, und die Behandlung mit Wasserdampf wiederholt. Im zweiten

Destillat wurde sowohl mit Bromwasser als auch durch Eisenchlorid Phenol nachgewiesen, im ersten Destillat Essigsäure durch die Essigesterreaction.

**Orthoessigsäuretribromphenyläther,**  
 $C_{20}H_{15}O_3Br_3$ .

Versetzt man eine kalte, möglichst gesättigte Lösung des Orthoessigsäurephenyläthers in Eisessig mit einer Auflösung von Brom in Eisessig, so scheidet sich ein dicker, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, stark abgesaugt, mit wenig Eisessig, zuletzt mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und darauf in kochendem Alkohol gelöst. Hieraus scheidet sich der Bromkörper beim Erkalten in durchsichtigen, lichtbrechenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $132 - 133^{\circ}$  ab.

Die Analyse liess den Körper als Tribromderivat bekennen.

	Theorie	Versuch	
$C_{20}$	240	44.20	44.47
$H_{15}$	15	2.76	3.18
$O_3$	48	8.84	—
$Br_3$	240	16.93	—
	543	100.00.	43.86

Die Verbindung ist gegen Säuren und Alkalilauge sehr beständig. Sie ist in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

**Orthoessigsäure-*o*-nitrophenoläther,**  
 $CH_3C(\overset{1}{OC_6H_4}\overset{2}{NO_2})_3$ .

Ein Nitroproduct des Orthoessigsäurephenoläthers ist nur durch directe Einwirkung von Orthonitrophenolnatrium auf Methylchloroform zu erhalten.

Man löst in einem grösseren Kolben drei Moleküle Natriumhydrat in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser und der anderthalbfachen Menge absoluten Alkohols, giebt drei Moleküle Orthonitrophenol hinzu, erhitzt das sich bildende rothe Natriumsalz bis zur Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und tropft allmählich ein Molekül Methylchloroform ein. Es wird das Digeriren unter öfterem Schütteln sechs bis acht Tage fortgesetzt und, sobald sich kein oder nur wenig Methylchloroform mehr zeigt, eine kleine Menge davon hinzugesetzt. Es scheidet sich ein gelber Körper ab. Hierauf verdünnt man die Reactionsmasse mit Wasser und filtrirt. Den auf dem Filter bleibenden Rückstand trennt man durch öfters Auswaschen im Becherglase mit heissem Wasser und Decantiren oberflächlich von anhaftenden Schmieren, zieht ihn mit wenig lauem Alkohol aus und krystallisiert ihn aus siedendem Benzol um.

Der so erhaltene Körper hatte den Schmelzpunkt 167—168°.  
Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>20</sub>	240	54.42	—	54.57
H <sub>15</sub>	15	3.40	—	3.7
O <sub>9</sub>	144	32.65	—	—
N <sub>3</sub>	42	9.53	9.69	—
	441	100.00.		

Die Nitroverbindung ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Benzol, kochendem Alkohol und Chloroform. Am leichtesten wird sie von siedendem Benzol aufgenommen. Gegen verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure und gegen wässerige Alkalien ist der Aether selbst beim Kochen sehr beständig.

Orthoessigsäureparakresyläther,  
CH<sub>3</sub>C(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

wurde nach der beim Phenoläther angegebenen Vorschrift dargestellt.

Drei Moleküle Parakresol werden mit drei Molekülen Natriumhydrat, gelöst in anderthalb Gewichtstheilen Wasser, unter allmählichem Zugießen von einem Molekül Methylchloroform drei Tage am Rückflusskühler erhitzt. Die röthliche Flüssigkeit färbt sich bald braun, während sich am Boden des Gefäßes ein fester Körper in Klumpen ausscheidet. Nach Beendigung der Operation sondert man diese durch Decantiren von der alkalischen Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser und darauf mit wenig verdünntem Alkohol nach, kocht dann mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute betrug die Hälfte vom Gewicht des angewandten Trichloräthans. Der Schmelzpunkt liegt bei 135.5—135.5°.

Der Orthoäther wird aus einer nicht zu concentrirten alkoholisch-ätherischen Lösung in schönen, harten, lichtbrechenden, rhombischen Blättchen erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>23</sub>	276	79.31	78.94	79.33
H <sub>24</sub>	24	6.90	7.50	7.24
O <sub>3</sub>	48	13.79	—	—
	348	100.00.		

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber löslich.

Von Säuren und Alkalilauge wird er selbst beim Kochen nur schwierig angegriffen.

Orthoessigsäuretribromparakresyläther,  
 $C_{23}H_{21}O_3Br_3$ .

Nimmt man den Kresyläther in soviel Eisessig auf, dass bei  $30^{\circ}$  vollständige Lösung eintritt, und giebt man Brom in Eisessig hinzu, so fällt das Tribromsubstitutionsproduct in weissen Nadeln aus. Nach mehreren Stunden filtrirt man die Krystalle, saugt mit der Wasserstrahlpumpe stark ab, wäscht sie darauf mit etwas Eisessig und zuletzt mit Wasser aus, trocknet und krystallisiert aus kochendem Eisessig um. Der Schmelzpunkt liegt bei  $160-161^{\circ}$ .

Die Analyse des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Products lieferte folgende Ergebnisse:

	Berechnet	Gefunden
$C_{23}$	276	47.18
$H_{21}$	21	3.59
$O_3$	49	8.21
$Br_3$	240	41.02
	585	100.00.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in allen übrigen Lösungsmitteln in der Kälte mehr oder weniger schwer löslich.

Orthoessigsäuremetakresyläther,  
 $CH_3 \cdot CH(O\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ .

Der Versuch wurde in der beim Parakresyläther beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reaction ging indessen viel schwerer von Statten. Die fast farblose Reactionsmasse schmilzt in der Wärme, färbt sich roth und scheidet ein weisses Oel ab, das an der Oberfläche erstarrt. Nach fünf- bis sechstätigem Erwärmen filtrirt man von der vorher verdünnten alkalischen Lösung ab, reinigt die Substanz durch Kochen mit Wasser und krystallisiert sie aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle mehrfach um; Ausbeute: ein Viertel vom Gewicht des angewandten Methylchloroforms.

Der Aether bildet Nadeln vom Schmelzpunkt  $99-100^{\circ}$ .

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
$C_{23}$	276	79.31
$H_{24}$	24	6.90
$O_3$	48	13.79
	348	100.00.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und wird ebenfalls schwer von Säuren und Alkalien angegriffen.

**Orthoessigsäuretribrommetakresyläther,**  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}_3$ .

Aus dem Orthoessigsäuremetakresyläther wurde ein Bromderivat nach der oben erwähnten Methode dargestellt vom Schmelzpunkt 151.5—153°.

**Brombestimmung:**

Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}_3$	Gefunden
Br      41.02	41.41 pCt.

**Orthoessigsäureorthokresyläther,**  
 $\text{CH}_3\text{C}(\overset{(1)}{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_4\overset{(2)}{\text{C}}\text{H}_3)_3$ .

Die Darstellungsweise dieses Aethers ist der Bildung des vorigen Phenoläthers analog. — Giebt man das Kresol zu der Natronlauge, so erfolgt schon in der Kälte Lösung und zwar mit rother Farbe. Beim Eintropfen des Methylchloroforms geht die Färbung in Blauroth über, und der Kolbeninhalt wird nach mehrtägigem Erhitzen allmählich dickflüssig. Der Aether ist durch die ganze Masse vertheilt. Das feste Product wird nach Zusatz von Wasser abfiltrirt, mehrfach mit verdünnter Alkalilauge erhitzt, um ein darin lösliches Oel abzuscheiden, darauf öfters in heißem Wasser geschmolzen und zur Entfernung eines braunen, in Alkali unlöslichen Oels wiederholt aus wenig verdünntem, siedendem Alkohol umkristallisiert.

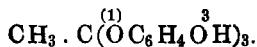
Die Ausbeute ist sehr gering.

Zur vollständigen Reinigung wird der Aether mit Wasserdampf destillirt. Es geht ziemlich schwer eine weissgelbe Substanz über, welche sich mit Wasser in Berührung theilweise in ein Oel verwandelt. Schüttelt man das Destillat mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten desselben schöne, wasserhelle, säulenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 87.5—89°. — Die Elementaranalyse ergab der Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$  entsprechende Werthe.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$\text{C}_{23}$	276	79.31	79.29	74.57
$\text{H}_{24}$	24	6.90	7.40	7.29
$\text{O}_3$	48	13.79		
	348	100.00		

Die Verbindung ist in Wasser etwas löslich, wird von allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, am wenigsten leicht von kaltem, verdünntem Alkohol aufgenommen und ist auch gegen Säuren und Alkalien beständig. — Von diesem Aether ist ebenfalls ein Tribromsubstitutionsproduct zu erhalten.

## Orthoessigsäureresorcinäther,



Drei Moleküle Resorcin und drei Moleküle Natriumhydrat in wässriger Lösung werden eine Woche mit Methylechloroform digerirt. Die Mischung färbt sich rothbraun. An den Wänden des Kolbens setzt sich ein harziges Oel ab, das sich bei längerem Verweilen in der Reactionsmasse theilweise in harte Krusten verwandelt.

Die Flüssigkeit wird decantirt, die äusserst geringen festen Producte werden in wenig heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. — Man gewinnt so nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und Wasser einen eigelben analysenreinen Körper. Derselbe schmilzt unter Zersetzung gegen 155—159°.

Weitere Mengen dieser Verbindung bleiben unzweifelhaft in der alkalischen Flüssigkeit gelöst; ich habe sie daraus jedoch nicht im reinen Zustande abscheiden können.

Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung



	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>20</sub>	240	67.80	67.70	68.24
H <sub>18</sub>	18	5.09	5.51	5.48
O <sub>6</sub>	96	27.11		
	354	100.00		

Die Verbindung wird von kaltem Alkohol, Aether und Eisessig leicht aufgenommen, ebenso von Natronlauge. Dieselbe ist wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Gegen Säuren und Alkalien beim Kochen ist sie sehr beständig. — Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

#### Einwirkung des Phenylchloroforms (Benzotrichlorid) auf Phenole in alkalischer Lösung.

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol ist bereits von Döbner und Stackmann<sup>1)</sup> studirt worden, welche bei dem Erhitzen von Benzotrichlorid mit Phenol unter Zusatz von Zinkoxyd *p*-Oxybenzophenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>(4)</sup>OH, neben etwas Benzoësäurephenylester gewonnen haben.

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf eine alkalische Phenol-lösung haben dieselben Forscher nur die Bildung eines rothen Harzes constatirt.

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

Durch Erwärmen von 1 Molekül Benzotrichlorid mit 2 Molekülen Phenol und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser ist Doebner zu dem Benzaurin oder Phenylidiphenolcarbinol<sup>1)</sup> gelangt.

Ich habe, wie folgt, operirt:

Eine heisse Lösung von 61.5 g Natriumhydrat und 144 g Phenol in 84.5 Theilen Wasser wurde mit 100 g Benzotrichlorid behandelt und die Mischung so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war, es bildete sich eine dunkelviolette, zäbflüssige Masse. Dieselbe reagirt alkalisch. Man versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Neutralisation, was an dem Farbenumschlag von Violett in Gelb zu erkennen ist, und wäscht sie zur Entfernung des unveränderten Phenols wiederholt mit Wasser. — Unterzieht man dieses Product der Behandlung mit Wasserdampf, so geht ein hellgelbes Liquidum über, während der Rückstand sich in einen harten rothgelben Harzkuchen verwandelt, wie es auch Doebner und Stackmann beobachtet haben.

Benzoësäurephenylester,  
 $C_6H_5CO_2C_6H_5$ .

Das Oel wird durch ein genässtes Filter vom Wasser getrennt, in Aether aufgenommen, darauf häufig mit wenig verdünnter Natronlauge, welche man sammelt, ausgeschüttelt und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich ein Körper in Büscheln aus, der durch Appressen von einem aromatisch riechenden Oel getrennt und durch Umkristallisiren aus absolutem Alkohol in durchsichtigen Würfeln vom Schmelzpunkt 70.5—71.5° erhalten wird.

Ausbeute 5 g.

Die Substanz wurde an ihren Eigenschaften als Benzoësäurephenylester erkannt und als solcher auch durch die Elementaranalyse charakterisirt.

	Berechnet		Gefunden	
$C_{13}$	156	78.79	78.33	78.64
$H_{10}$	10	5.05	5.23	5.22
$O_2$	32	16.16	—	—
	198	100.00.		

Oxybenzophenon,  $C_6H_5CO_2C_6H_4OH$ .

Die Natronlauge, mit welcher man die ätherische Lösung des Destillats behandelte, wird mit wenig Aether ausgeschüttelt, vorsichtig davon im Scheidetrichter getrennt und darauf mit verdünnter Schwefel-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 217, 227.

säure, angesäuert. Dabei fällt ein gelbes Oel aus. Dasselbe wird in Aether aufgenommen; beim Verdunsten desselben erhält man eine feste gelbe Masse. Da jede Spur mit übergerissenen Harzes die Kry stallisation verhindert, empfiehlt es sich beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf einen Kolben mit möglichst langem Halse anzuwenden.

Löst man die Substanz in kaltem Alkohol und setzt man bis zur Trübung Wasser zu, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Blättchen aus, deren Menge sich auf weiteren Zusatz von Alkohol vermehrt. Durch mehrfach wiederholtes vorsichtiges, fractionirtes Fällen einer alkoholischen Lösung der Verbindung mit Wasser gelingt es, sie in farblosen, bei 41° schmelzenden Blättchen zu gewinnen.

Ausbeute 3.5 g.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, unlöslich in Wasser. Dieselbe wird von Natronlauge aufgenommen.

Die Elementaranalyse hat Zahlen geliefert, welche mit den vom Oxybenzophenon verlangten Werthen übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>13</sub>	156	78.79	78.22	78.44
H <sub>10</sub>	10	5.05	5.27	5.25
O <sub>2</sub>	32	16.16	—	—
	198	100.00.		

Aus dem Umstände, dass die betreffende Verbindung sich unschwer mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, glaube ich schliessen zu dürfen, dass sie als das zur Zeit noch unbekannte *o*-Oxybenzophenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sup>2</sup> anzusprechen ist.

Die Ketonnatur der Substanz tritt in ihren Eigenschaften nicht scharf hervor; bislang ist es mir noch nicht gelungen, davon ein Oxim oder Phenylhydrazen darzustellen.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen ist der erwähnte gelbrothe Farbstoff, dessen Eigenschaften mit denen des Benzaurins nahezu zusammenfallen und der demnach zum grösseren Theil aus Benzaurin bestehen dürfte.

Die darin vorhandenen Verunreinigungen sind jedoch so schwierig abzutrennen, dass ich den Farbstoff mit völliger Sicherheit als Benzaurin noch nicht habe charakterisiren können.

An Stelle des erwarteten *o*-Benzoësäurephenyläthers, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> habe ich nur kleine Mengen des normalen Benzoësäurephenylesters, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gewonnen und den letzteren auch erhalten, als ich das von Deuts ch<sup>1)</sup> für die Bereitung von dreibasischen Ameisen säureäthern empfohlene Verfahren befolgte und in einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Benzotrichlorid und 3 Mol. Phenol Natrium auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 116.

löste. Wäscht man nach beendigter Reaction die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge und verjagt man alsdann den Aether, so liefert der ölige Rückstand bei der Destillation mit Wasserdämpfen reichliche Mengen von Benzoësäurephenylester. Der dreibasische Phenyläther der Benzoësäure scheint demnach nicht existenzfähig zu sein.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass unter den Producten der Einwirkung von Methylchloroform auf alkalische Phenollösungen dreibasische Phenyläther der Essigsäure unschwer zu isoliren sind. Die analog zusammengesetzten dreibasischen Phenyläther der Benzoësäure bilden sich unter gleichen Bedingungen bei Anwendung von Phenylchloroform anstatt Methylchloroform nicht, sondern an ihrer Stelle tritt normaler Benzoësäurephenylester auf, daneben entsteht eine kleine Menge voraussichtlich von *o*-Oxybenzophenon, welches sich in analoger Weise wie die aromatischen Oxyaldehyde aus Phenolen bildet.

---

**596. C. Schotten und W. Schlömann: Ueber die Oxydation einiger Derivate des Piperidins und Tetrahydrochinolins.**

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts.]

(Eingegangen am 20. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Laufe der letzten Jahre hat der eine von uns in einer Anzahl von Abhandlungen<sup>1)</sup> gezeigt, dass die drei Imidbasen Piperidin, Coniin und Tetrahydrochinolin sich dann leicht oxydiren lassen, wenn der Imidwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist. Die Oxydationsproducte sind, wenn man von den bei gemässigter Oxydation aus den Piperylurethanen entstehenden Dehydropiperidinderivaten absieht, Amidosäuren.

Zunächst wurde das Piperidin in der Form des Piperylurethans mittels Salpetersäure zu  $\delta$ -Amidobuttersäure, in der Form des Benzoylpiperidins mittels Kaliumpermanganats zu  $\delta$ -Amidovaleriansäure oxydirt; dann wurde das Coniin als Conylurethan mittels Salpetersäure zu Coniinsäure, als Benzoylconiin mit Hülfe von Kaliumpermanganat zu Homoconiinsäure und  $\alpha$ -Amidovaleriansäure, endlich das Tetrahydrochinolin mit Hülfe von Permanganat zu Isatinsäure oder *o*-Amidophenylglyoxylsäure oxydirt.

---

<sup>1)</sup> Die Literatur siehe diese Berichte XXI, 2235, 2236; XXIV, 772. Vergl. auch: Gabriel, diese Berichte XXII, 3335; XXIII, 1767. Bunzel, diese Berichte XXII, 1053.