

53. G. Pyl: Über die pyrogene Zersetzung des Benzal-anilins.

(Eingegangen am 4. Dezember 1926.)

Die pyrogene Zersetzung des Benzal-anilins ist im Hinblick auf eine Synthese des Phenanthridins mehrfach bearbeitet worden. Étard glaubte beim Überhitzen von Benzal-*o*-toluidin, außer Benzonitril, Toluol und Wasserstoff, Methyl-phenanthridin erhalten zu haben¹⁾. Da nach Graebe²⁾ aus dem Benzal-anilin selbst kein Phenanthridin entstand, prüfte Pictet³⁾ die Étardsche Arbeit nach und fand, daß sich aus Benzal-*o*-toluidin kein Methyl-phenanthridin, sondern α -Phenyl-indol bildet. Beim Wiederholen der Graebeschen Arbeit konnte Pictet⁴⁾ bestätigen, daß sich unter den von Graebe angewandten Bedingungen — Verbrennungsrohr im Verbrennungsofen — kein Phenanthridin im Destillat nachweisen läßt, daß aber Phenanthridin-Bildung eintritt, wenn man den Benzal-anilin-Dampf durch ein hellrot glühendes, eisernes Rohr leitet. Trotzdem die Ausbeuten nur gering waren, stellte Pictet die damals schwer zugängliche Base auf diesem Wege in größerer Menge her und bestimmte die Eigenschaften einer Reihe von Derivaten. Als Hauptreaktionsprodukte hatten sowohl Graebe wie Pictet Benzol, Anilin, Benzonitril und unverändertes Benzal-anilin erhalten. In neuerer Zeit wurde dieselbe Reaktion dann noch von H. Meyer und A. Hoffmann untersucht⁵⁾. Der Zweck dieser Untersuchung war, die Primärprodukte der Zersetzung festzustellen, Sekundärreaktionen dagegen möglichst auszuschalten. Sie bedienten sich dazu der Methode, die zu untersuchende Substanz in einem Kjeldahl-Kolben zum Sieden zu erhitzen und die Dämpfe durch einen in den Hals des Kolbens gebrachten, elektrisch geheizten Draht zu zersetzen. Die Temperatur des Drahtes wurde so gewählt, daß eben Zersetzung eintrat. W. Gluud⁶⁾ weist darauf hin, daß im Hinblick auf die gestellte Aufgabe diese Methode nicht einwandfrei zu nennen ist. Bei dieser Art der Zersetzung wurden aus Benzal-anilin Benzol, Diphenyl, Anilin und Benzonitril erhalten, dagegen kein Phenanthridin.

Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß bei der pyrogenen Zersetzung des Benzal-anilins Dehydrierung unter Ringschluß, die zum Phenanthridin führt, erst bei heller Rotglut eintritt, daß aber bei dieser Temperatur sich der Hauptmenge nach Benzonitril, Benzol und Anilin bilden. Bei tieferer Temperatur tritt lediglich Zerfall in die letztgenannten Substanzen ein, von denen Benzonitril und Benzol durch einen Zerfall etwa in der Art des Benzaldoxims entstehen. Daß Anilin gefunden wurde, ist wohl durch seinen leichten Nachweis zu erklären, der es gestattet, selbst so geringe Mengen nachzuweisen,

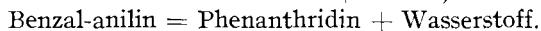
¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **95**, 730; B. **15**, 2917 [1882].

²⁾ B. **17**, 1370 [1884]. ³⁾ B. **19**, 1063 [1886]. ⁴⁾ A **266**, 146.

⁵⁾ Monatsh. Chem. **37**, 698. ⁶⁾ in F. Fischer, Kenntn. d. Kohle **2**, 266.

wie sie durch Spuren von Wasser aus dem Benzal-anilin entstanden sein können. In der vorliegenden Arbeit konnte die Anwesenheit von Anilin bei jedem Versuch festgestellt werden, jedoch stets in so geringen Mengen, daß ein Nachweis als Benzanilid nicht möglich war.

Der Zerfall des Benzal-anilins tritt also nach den Gleichungen ein:



Nebenher verlaufen außerdem Reaktionen, die zu tiefgreifenden Zersetzung des Moleküls führen, worauf das Auftreten von Ammoniak und Blausäure hinweist.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Zersetzung des Benzal-anilins bei definierten Temperaturen vorzunehmen und die entstandenen Mengen an Benzonitril und Phenanthridin festzustellen, um dadurch einen Einblick in das jeweilige Verhältnis zu gewinnen, das der Zerfall nach den beiden, oben angeführten Gleichungen bei den verschiedenen Temperaturen ergibt. Außerdem war zu versuchen, ob durch eine Veränderung der Versuchsbedingungen eine Verbesserung der Phenanthridin-Ausbeuten möglich sei.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Versuche verwandte Benzal-anilin war rein, Schmp. 53.5°. Es wurde aus Benzaldehyd „Kahlbaum“ und frisch destilliertem Anilin D. A. B. V. hergestellt.

Um größere Mengen reinen Benzal-anilins sofort zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren: In einem von außen mit Eiswasser gekühlten Stutzen mit kräftigem Rührwerk wurden 500 ccm Wasser und 1000 ccm 96-proz. Alkohol durch ein bis auf den Boden des Stutzens reichendes Glasrohr mit Kohlendioxyd gesättigt und unter weiterem Durchleiten 350 g Benzaldehyd eingetragen. Bei einer Temperatur von +10° wurden 350 g Anilin durch einen Tropftrichter langsam zugegeben; das Benzal-anilin beginnt sich bald schön krystallisiert abzuscheiden. Nach dem Zugeben des Anilins wurde das Rühren noch 10 Min. fortgesetzt, dann das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit einem eiskühlten Wasser-Alkohol-Gemisch 3:2 mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen zeigte das Benzal-anilin den oben angegebenen Schmp. 53.5°. Die Ausbeute betrug 80—90 % der Theorie.

Versuchsanordnung.

Bei jedem Versuch wurden 100 g Benzal-anilin angewandt, bei einem Versuch 500 g. Der Benzal-anilin-Dampf wurde in einem Jenaer Fraktionierkolben entwickelt, der in einem Metallbad von 325—330° erhitzt wurde. (Sdp. des Benzal-anilins 304.5—305.5°, nicht korrig.) Zur Erleichterung der Durchströmung der Apparatur wurde durch die kochende Flüssigkeit ein durch Kupfer vom Sauerstoff befreiter Stickstoff-Strom in einer Menge von 120—150 ccm in der Minute geleitet. Vom Kolben gelangten die Dämpfe in ein Porzellanrohr von 16 mm lichter Weite und 1.5 mm Wandstärke, das auf eine Strecke von 20 cm in einem elektrischen Röhrenofen mit Heizstäben aus Carborund auf die jeweils gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die Temperatur wurde durch ein Thermo-element an der Außenwand des Porzellanrohres in der Mitte der erhitzen Strecke gemessen; das Thermo-element wurde durch einen seitlichen Tubus des Ofens eingeführt. Nach Durchstreichen des Ofens wurden die Dämpfe in einer Kugelvorlage kondensiert, wobei Luft-Kühlung genügte. Die nicht kondensierten Gase, die Wasser-

stoff, Ammoniak und Blausäure enthielten, wurden in den Abzug geleitet. Um das Abfließen des teilweise schon im Rohr kondensierten Destillats zu erleichtern, war die Apparatur etwas zur Vorlage geneigt. Das Durchleiten von 100 g Substanz beanspruchte durchschnittlich 2 Stdn.

Die Aufarbeitung geschah durch Destillation. Es wurden vier Fraktionen aufgefangen: I. ca. 60—150° = Benzol-Fraktion, II. 150—275° = Benzonitril-Fraktion, III. 275—310° = Benzal-anilin-Fraktion.

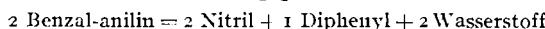
Der Rückstand der Fraktionen I—III wurde darauf im Wasserstrahl-Vakuum destilliert, bis starke Zersetzung eintrat: IV. Phenanthridin-Fraktion. Im Kolben hinterblieb stets eine größere Menge stark gefärbter Schmieren.

In Fraktion I wurde das Benzöl bei einem Versuch als Dinitroverbinding isoliert. Es wurden bei 750° 14.4 % der theoretisch zu erwartenden Menge festgestellt.

In Fraktion II wurde in einem Teil — durchschnittlich 10 g — das Benzonitril durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und im angesäuerten Wasserdampf-Destillat das Diphenyl nach dem Erstarren in einem Jenaer Glas-Tiegel filtriert und gewogen. Es bildet sich ab 700° in wägbaren Mengen:

700°	800°	900°
3.4	9.2	9.9.

Hierbei sind Prozente der Theorie angegeben, die sich nach der Gleichung:



bilden können. Wahrscheinlicher erscheint die Annahme, daß das Diphenyl seine Entstehung dem primär gebildeten Benzol verdankt.

In einem anderen Teil der Fraktion II wurden ungefähr 2 g in einer Kjeldahl-Apparatur verseift und das Ammoniak-Gas in titrierter Säure aufgefangen. Zum Verseifen wurden für 2 g Substanz 10 ccm absol. Alkohol und 5 ccm Kalilauge 1:1 angewandt.

Das Vakuum-Destillat wurde am Rückflußkühler mit $\frac{1}{2}\text{-n}$. Salzsäure gekocht, um das Phenanthridin in Lösung zu bringen und eventuell noch vorhandenes Benzal-anilin zu zersetzen. Darauf wurde aus der Flüssigkeit der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben und die Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Filtrieren durch ein feuchtes Filter von Schmieren befreit. Im Filtrat wurde das Phenanthridin bei 80° mit gesättigter Quecksilberchlorid-Lösung als Doppelsalz ausgefällt. Man gewinnt es so in schön krystallisierter Form und so rein, daß es schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus stark verd. Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Der Berechnung der Ausbeuten ist das Gewicht des nicht umkrystallisierten Salzes zugrunde gelegt, das die Zusammensetzung Phenanthridin, HCl, HgCl_2 hat.

Die Ergebnisse waren:

	700°	750°	800°	900°
Phenanthridin ..	1.6 (1.7)	1.9	2.3 (2.1)	0.7
Benzonitril	21.7 (28.3)	33.9	28.3 (30.9)	12.4.

Die Zahlen bedeuten die Prozente der theoretisch möglichen Mengen, die eingeklammerten Zahlen die entsprechenden Werte, die bei Verwendung von Eisenrohren erhalten wurden.

Während bei 600° Phenanthridin noch nicht nachzuweisen ist, liegt das Optimum schon bei 800°; bei 900° tritt ein starker Abfall ein, wahrscheinlich bedingt durch eine weitere Zersetzung der primär gebildeten Base. Als Eisenrohre von ungefähr denselben Abmessungen wie die Porzellanrohre verwandt wurden, zeigte sich, daß dadurch die Werte für Phenanthridin nicht wesentlich verändert werden, die Nitril-Bildung aber wesentlich erleichtert wird, so daß bei 800° fast 40 % der theoretisch zu erwartenden Nitril-Menge entstehen.

In der Hoffnung, einen Katalysator zu finden, der die Phenanthridin-Bildung wesentlich begünstigte, wurden folgende Substanzen außer dem vorerwähnten Eisen untersucht: Eisen in Gestalt von Spähnen, Eisenoxyd, Nickel nach Sabatier, Nickeloxyd, reines Aluminiumoxyd und geglühter Bauxit. Die Phenanthridin-Ausbeuten hielten sich jedoch innerhalb der Versuchsfehler in denselben Grenzen wie bei den Versuchen ohne Katalysatoren.

Da von etwa 700° ab regelmäßig die Bildung einer Glanzkohle-Schicht eintritt⁷⁾, die auch den Katalysator überzieht, so muß man von dieser Temperatur ab als wirksame Oberfläche Kohle annehmen. Hierauf haben H. Meyer⁸⁾ und W. Loeb⁹⁾ bereits hingewiesen, die bei der pyrogenen Zersetzung organischer Substanzen die Erfahrung machten, daß der Gang der Zersetzung von dem Material der Glühdrähte unabhängig ist. Man sollte also erwarten, daß ab 700° eine katalytische Beeinflussung pyrogener Reaktionen nicht möglich wäre. Im Widerspruch hierzu steht die vermehrte Nitril-Bildung, die bei Verwendung von Eisenrohren im Gegensatz zu Porzellanrohren eintritt, so daß die oben erwähnte Annahme nicht als allgemein gültig gelten kann.

Es lag nun die Möglichkeit vor, daß das Phenanthridin gar nicht aus dem Benzal-anilin selbst entstand, sondern durch Kondensation von primären Zersetzungsprodukten bei höherer Temperatur. Eine solche Bildung ist zum mindesten theoretisch nicht unmöglich, denn es hätte aus je 1 Mol. Anilin und Benzonitril unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak Phenanthridin entstehen können. Tatsächlich tritt aber eine solche Kondensation nicht ein.

In den auf 250° erhitzten Verdampfungs-Kolben der Zersetzung-Apparatur wurde ein molekulares Gemisch von Benzonitril und Anilin eingetropft und die Dämpfe durch das auf 750 — 800° erhitzte Porzellanrohr geleitet, Phenanthridin war jedoch auch nicht in Spuren nachzuweisen. Bei einer Wiederholung des Versuchs bei 1000° trat völlige Zersetzung ein.

Außerdem hätte man sich die Phenanthridin-Bildung dadurch erklärt denken können, daß sich infolge Absättigung der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung durch den immer vorhandenen Wasserstoff zuerst Benzyl-anilin bildet, das dann über Dihydro-phenanthridin zum Phenanthridin geworden wäre. Diese Annahme ist aber bereits durch H. Meyer und A. Hoffmann¹⁰⁾ experimentell widerlegt, die gezeigt haben, daß das Benzyl-anilin bei der Überhitzung in äußerst glatter Reaktion nur Acridin bildet.



Betrachtet man die beiden sterisch möglichen Formen des Benzal-anilins, so sieht man, daß die Form I zum Zerfall in Benzonitril und Benzol neigen muß, während die Form II geradezu zur Phenanthridin-Bildung prädestiniert erscheint. Nach dieser Überlegung läge dann, da Phenanthridin-Bildung erst von 700° ab eintritt, bis 600° das Benzal-anilin in der Form I

⁷⁾ K. A. Hofmann und Curt Röchling, B. **56**, 2071 (1923).

⁸⁾ Monatsh. Chem. **37**, 683. ⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **7**, 905.

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **37**, 698.

vor, während bei 700° schon eine teilweise Umwandlung in die Form II stattfindet. Es wurde deshalb versucht, das Benzal-anilin erst bei der Zersetzungstemperatur zu erzeugen, um so die Bildung des Phenanthridins aus dem in statu nascendi befindlichen Benzal-anilin zu erleichtern. Zu diesem Zweck wurden in zwei Versuchen bei 600° und bei 700° in ein mit Porzellanstückchen gefülltes, senkrecht stehendes Porzellanrohr aus zwei Tropftrichtern Benzaldehyd und Anilin eingetropft. Es gelang nur bei dem Versuch bei 700° , Phenanthridin in Spuren nachzuweisen. Es war also auch auf diesem Wege nicht möglich, die Reaktion in einem für das Phenanthridin günstigen Sinne zu beeinflussen.

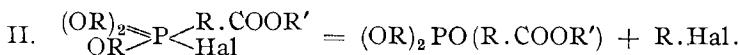
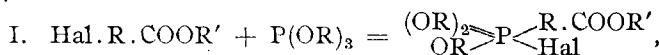
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

54. A. E. Arbusow und A. A. Dunin: Über Phosphon-carbonsäuren.

(Eingegangen am 1. Dezember 1926.)

Im Jahre 1924 erschien eine Arbeit des schwedischen Chemikers P. Nylén, abgedruckt in den „Berichten“, unter dem Titel: „Beitrag zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen“¹⁾. In dieser Abhandlung werden die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften einer Reihe von Phosphon-carbonsäure-estern beschrieben, welche bereits vor 12 Jahren zum ersten Male von mir in Gemeinschaft mit meinem Mitarbeiter A. A. Dunin gewonnen worden sind.

Wir haben nämlich im Jahre 1914 eine Abhandlung veröffentlicht, betitelt: „Über die Einwirkung von halogen-substituierten Estern der Fett-säuren auf die Ester der phosphorigen Säure“²⁾. In dieser Abhandlung wurde nachgewiesen, daß hierbei Ester vom allgemeinen Typus $(OR)_2PO(R.COOR')$ entstehen:



Schon damals ist die Reaktion zwischen dem Äthylester der phosphorigen Säure und den halogen-substituierten Estern der folgenden Säuren von uns untersucht worden: Chlor-kohlen-, Brom-essig-, α -Brom-propion-, β -Jod-propion- und α -Brom-n-buttersäure. In sämtlichen Fällen haben wir die entsprechenden Phosphon-carbonsäuren erhalten und ihre wichtigsten physikalischen Konstanten festgestellt; die Konstitution der Ester wurde durch entsprechende Analysen bestätigt.

Gleichzeitig mit der Untersuchung der von uns gewonnenen Phosphon-carbonsäuren haben wir auch die verschiedenen Produkte der Verseifung

¹⁾ P. Nylén, B. **57**, 1023 [1924].

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. **46**, 295.