

46. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Zink auf Gemische von aromatischen Haloidverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn;
eingegangen am 17. Februar.)

Die vorläufige Mittheilung von Merz und Grucarevic in dem letzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Ich habe die Einwirkung von Zink auf reines Chlorbenzoyl und auf Gemische desselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen schon vor geraumer Zeit studirt, bis jetzt aber nur über die erstere Reaction gelegentlich einer Besprechung der Benzoinreihe eine kurze Notiz gemacht¹⁾. Ich hoffte damals, dass es mir gelingen würde, durch Einwirkung von Metallen (Kupfer, Silber, Zink) aus dem Chlorbenzoyl das Dibenzoyl zu erhalten; diese Hoffnung ging jedoch nicht in Erfüllung; Silber und Kupfer wirkten gar nicht ein, und gegen Zink verhielt sich das Chlorbenzoyl genau wie das Benzylchlorid, es entwichen Ströme von Salzsäuregas, die Masse verdickte sich nach und nach und war schliesslich in ein braunes festes Harz verwandelt. Immerhin konnte dieses Produkt, wenn die Reaction sich auch nur theilweise zwischen 2 Molekülen vollzogen hätte, eine interessante Verbindung enthalten. Der Wasserstoff der Salzsäure musste aus dem Benzolkern stammen und bei einfacher Reaction wäre demnach die Bildung eines Körpers $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C O \\ \diagdown C O \end{matrix} C_6H_4$ zu erwarten gewesen.

Einen derartigen Körper, identisch oder isomer mit dem Anthrachinon habe ich nicht isoliren können, und auch eine Wiederholung des Versuches, wesentlich veranlasst durch die Beobachtung von Kekulé und Franchimont²⁾, dass sich bei der trocknen Destillation von benzoesaurem Kalk Anthrachinon bildet — eine Bildungsweise, welche obige Formel für das Anthrachinon sehr wahrscheinlich macht — hat ein gleiches, negatives Resultat ergeben.

Die grosse Aehnlichkeit nun, welche das Chlorbenzoyl in seinem Verhalten gegen Zink mit dem Benzylchlorid zeigte, führte weiter dazu, die Reaction auch bei Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe vor sich gehen zu lassen. Angewandt wurden bis jetzt Benzol und Toluol, welche zwar ebenfalls die Entwicklung von Salzsäure veranlassen, aber doch bei weitem nicht eine so glatte Reaction geben, wie mit Benzylchlorid, so dass an eine Darstellung von Methylbenzophenon $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} C_6H_4 \text{---} CH_3$ in grösserem Massstabe, welche ich auf diesem Wege beabsichtigte, nicht gedacht wer-

¹⁾ Diese Berichte IV. 836.

²⁾ Das. V. 908.

den konnte. Der grösste Theil des Benzoylchlorids zersetzt sich ohne Frage unter den gegebenen Bedingungen in derselben Weise, als wenn es für sich der Einwirkung von Zink ausgesetzt wird.

Bei der Anwendung von Benzol habe ich jedoch ein Produkt beobachtet, welches eine vorläufige Erwähnung verdient. Als das Rohprodukt der Reaction der Destillation unterworfen wurde, ging zunächst unzersetzt Benzol über, dann folgte Chlorbenzoyl und bei 250—260° eine ziemliche Quantität Benzoesäure, der eine nicht unerhebliche Menge einer rothen Substanz beigemischt war. Bei 300°, dem Siedepunkt des Benzophenons, welches übrigens nur in sehr geringer Menge entstanden war, blieb das Thermometer noch kurze Zeit stationär, dann aber fing der Rückstand an sich zu zersetzen, und die Destillation musste unterbrochen werden. Nach Entfernung der Benzoesäure aus den höheren Destillaten blieb ein halbfester schön rother Rückstand, welcher mit verdünntem Alkohol behandelt, prachtvoll rothgefärbte Flocken hinterliess, welche aus heissem Alkohol in langen dicken Nadeln krystallisirten und bei etwa 145—146° schmolzen. Zur nähern Untersuchung dieses Körpers fehlte mir bislang Material und Zeit, und ich wollte desshalb die Untersuchung einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums übergeben, bin aber jetzt durch die vorläufige Notiz von Merz und Grucarevic daran verhindert worden und muss die in Aussicht gestellten weiteren Mittheilungen derselben abwarten.

Wie es scheint, haben Letztere bei Anwendung von Naphtalin viel glattere Resultate erzielt, wie ich sie mit Benzol oder Toluol erhalten habe. Es ist dieses insofern interessant, als das Naphtalin beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Zink zwar auch die mehrfach besprochene Reaction giebt, aber doch schon sehr viel Harz entstehen lässt. Die aus Naphtalin und Benzylchlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe habe ich noch nicht näher untersucht und will hier nur vorübergehend bemerken, dass dieselben dicke ölige Flüssigkeiten sind, welche nach monatelangem Stehen anfangen, Krystalle auszuscheiden. Aehnlich wie Naphtalin verhalten sich die meisten aromatischen Verbindungen von hohem Siedepunkt, wenn sie mit Benzylchlorid und Zink erhitzt werden; immer findet Abspaltung von Salzsäure statt, deren Wasserstoff aber grössten Theils aus dem Benzylchlorid stammt, so dass die Reactionsprodukte stets eine mehr oder minder grosse Menge von harzigem Kohlenwasserstoff enthalten. Schon das Cymol reagirt bei Weitem weniger glatt, wie Xylol oder Toluol.

Das Chlorbenzoyl und das Benzylchlorid sind indessen nicht die einzigen Verbindungen, welche derartige Reactionen veranlassen; viele, vielleicht sämmtliche aromatische Verbindungen, deren Seitenkette ein Halogen enthält, werden sich in derselben Weise verhalten, und man

wird auf diesem Wege eine Anzahl neuer Verbindungen darstellen können.

Ich selbst habe meine Versuche augenblicklich noch auf das Chlorobenzol $C_6H_5CHCl_2$ und auf die Phenylbromessigsäure



ausgedehnt. Aus dem ersteren hoffe ich durch Einwirkung von Benzol und Zink Triphenylmethan zu erhalten, aus der letzteren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Symons bereits eine Säure von der Zusammensetzung der Diphenyllessigsäure erhalten, welche sich wahrscheinlich als identisch mit der von Jena aus der Benzilsäure dargestellten erweisen wird. Ausser dieser Säure bildet sich bei der Reaction noch eine zweite Säure, deren Untersuchung uns augenblicklich beschäftigt. Wir werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen in nächster Zeit mittheilen und auch die aus Toluol und Phenylbromessigsäure entstehenden Säuren mit in den Kreis derselben ziehen.

Schliesslich will ich noch eines Versuches erwähnen, welchen W. Doer gelegentlich der Darstellung des Diphenylmethans ausgeführt hat, und welcher einiges Licht auf die Wirkung des Zinks wirft. Das Zink kann, wie sich herausgestellt hat, ohne Schaden für den weiteren Verlauf der Reaction aus der Flüssigkeit entfernt werden, so bald die Reaction überhaupt einmal begonnen hat. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das Benzol mit dem Benzylchlorid und Zink erwärmt wurde, bis Entwicklung von Salzsäure eintrat, dann wurde das Ganze durch einen Heisswassertrichter in einen auf $120-130^{\circ}$ erwärmten Kolben filtrirt und mit dem Erhitzen fortgefahren. Die Salzsäureentwicklung ging ruhig weiter, die entstehenden Produkte waren dieselben wie bei Gegenwart von Zink, und nur in der relativen Menge derselben könnte ein kleiner Unterschied liegen.

47. H. Salkowski: Zur Kenntniss der direkten Bildung aromatischer Amidoderivate.

(Schluss.)

(Eingegangen am 17. Febr.)

In Bezug auf meine letzte Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese Berichte V, 872) habe ich nachzuholen, dass die Bildung von Dinitroanilin aus Dinitroanisol, wie dort vermuthungsweise ausgesprochen, schon bei der Temperatur des siedenden Wassers stattfindet. Ferner bin ich bei der Untersuchung des Reduktionsproduktes aus Dinitroanilin durch Zinn und Salzsäure jetzt mit Sicherheit zu dem Resultat gekommen, dass es Triamido-