

Bei der Analyse endlich der zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Säure fand Herr Hassenkamp:

	Gefunden.	Berechnet.
C ₁₈	76.06	75.68
H ₃₆	12.68	12.76
O ₂	11.26	11.70.

Zahlen, welche mit den von Heintz bei seinen Untersuchungen der Stearinsäure gefundenen fast absolut übereinstimmen.

Freiburg i. B., den 14. December 1876.

513. O. Doebner u. W. Stackmann: Ueber die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCVI.)

Die weitgehende Analogie zwischen Aldehyden und Ketonen, welche jene nur als das durch das Radical der Ameisensäure, die Formylgruppe HCO charakterisirte Glied dieser ganzen Körperklasse erscheinen lässt, legt den Gedanken nahe, dass in ähnlicher Weise, wie mittelst der fruchtbaren Reimer'schen Reaction der Eintritt von Aldehydgruppen in Phenole erfolgt, sich bei Anwendung der Chloride anderer Radicale auch die Synthese von Oxyketonen ausführen lassen werde.

Von diesem Gesichtspunkt geleitet, haben wir zunächst das Studium der Einwirkung des Benzotrichlorids C₆H₅CCl₃, welches nach Limpricht's¹⁾ Untersuchungen sich in vieler Beziehung dem Chloroform ähnlich verhält, auf Phenole in Angriff genommen. Es liess sich erwarten, dass das Benzotrichlorid dem Phenol die Benzoylgruppe einverleiben und so ein Benzoylphenol oder Oxybenzophenon C₆H₅CO.C₆H₄OH bilden werde. Unsere Versuche bestätigen in der That vollkommen diese Voraussetzung.

Das Benzotrichlorid wurde durch anhaltendes Einleiten von Chlor in siedendes Toluol bereitet; dasselbe wurde so lange fortgesetzt, bis das Toluol keine erhebliche Gewichtszunahme mehr zeigte. Das Produkt wurde von beigemengter Chlorwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser und kohlen-saurem Alkali gereinigt, mit kohlen-saurem Kali getrocknet und dann fractionirt. Bei weitem der grösste Theil erwies sich als reines Benzotrichlorid (Siedepunkt 215°); nur eine verhältnissmässig geringe Menge höher siedender Produkte bildet sich, offenbar durch die Einwirkung des Chlors auf die im Rückflusskühler verdichteten Theile des Toluols entstanden.

¹⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 55; CXXXV, 80; CXXXIX, 303.

Benzotrichlorid wirkt auf Phenol unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung äusserst heftig ein unter Bildung einer rothbraunen harzartigen Masse; auch bei Einwirkung auf alkalische Lösungen des Phenols treten durch tiefere Spaltungen des Moleküls diese harzigen Produkte auf, aus denen sich keine krystallisirenden Körper isoliren lassen. Nach mannichfacher Variation der Versuche gelang es, ein Verfahren festzustellen, welches das störende Auftreten tieferer Zeretzungsprodukte auf ein geringes Mass beschränkt. Es wurde nämlich zum Fixiren des Chlorwasserstoffs mit bestem Erfolg Zinkoxyd in Anwendung gebracht. Die günstigsten Resultate gab folgende Methode.

Je 30 Gr. Phenol werden mit 20 Gr. Zinkoxyd gemischt in einen Kolben gebracht, dem Gemisch ganz allmähig 20 Gr. Benzotrichlorid zugefügt. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaction; durch Erwärmen im Wasserbade wird diese schliesslich zu Ende geführt. Die rothbraune Masse wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung vom Chlorzink und Zinkoxyd durch Filtriren getrennt.

Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt; mit diesem gingen neben unverändertem Phenol erhebliche Quantitäten Benzoësäure-Phenyläther über, der durch die Analyse und die Eigenschaft, beim Verseifen Benzoësäure zu liefern, identificirt wurde (0.2039 Gr. gaben 0.5896 CO_2 und 0.1018 H_2O = 78.86 pCt. C; 5.54 pCt. H; die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ verlangt 78.78 pCt. C; 5.05 pCt. H); sein Schmelzpunkt wurde bei 69° gefunden.

Aus dem durch Wasserdampf gereinigten Rückstand wurde durch Krystallisiren aus Eisessig mit Leichtigkeit ein im reinen Zustande ganz farbloser, in beiderseits zugespitzten Prismen krystallisirender Körper isolirt, dessen Analyse und Eigenschaften ihn unzweifelhaft als Benzoylphenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ erkennen lassen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2152 Substanz gaben 0.6206 CO_2 und 0.1074 H_2O ,

II. 0.2015 Substanz gaben 0.5828 CO_2 und 0.0944 H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Gefunden.

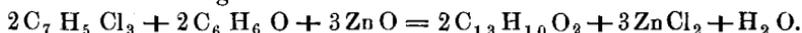
	I.	II.
C 78.78 pCt.	C 78.65	78.87
H 5.05 -	H 5.54	5.25.

Das Benzoylphenol schmilzt constant bei 134° , ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus Alkohol, der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, krystallisirt es in farblosen, sägeförmig verästelten Blättchen, aus Eisessig in grossen, zugespitzten Prismen. Es zeigt alle Eigenschaften eines Phenols, löst sich in Alkalien farblos auf, wird

durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt. Auch mit anderen Basen bildet es charakteristische Salze.

Merz und Grucarevic¹⁾ erwähnen in einer kurzen Notiz eines bei Behandlung von Phenol mit Benzoylchlorid und Zink erhaltenen Körpers von der Formel $C_{20}H_{14}O_3$, den sie für das Benzoat eines Benzoylphenols halten, vom Schmelzpunkt 112.5° ; es wird sich ergeben, ob unser Benzoylphenol einen Benzoësäureäther von gleichen Eigenschaften bildet.

Der bei der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol und Zinkoxyd stattfindende Vorgang lässt sich ohne Schwierigkeit erklären nach der Gleichung:



Der Eintritt der Benzoylgruppe erfolgt theilweise in der Hydroxylgruppe des Phenols unter Bildung des Benzoësäurephenyläthers $C_6H_5COOC_6H_5$, theils im Kern unter Bildung des isomeren Benzoylphenols $C_6H_5COC_6H_4OH$. Welche Bedingungen vorwiegend die eine oder andere dieser neben einander verlaufenden Reactionen begünstigen, ist noch zu constatiren.

Die vollkommene Analogie zwischen der Synthese des Salicylaldehyds (Formylphenols) $HCO.C_6H_4OH$ aus Chloroform und der des Benzoylphenols $C_6H_5.CO.C_6H_4OH$ aus Benzotrichlorid (Phenylchloroform) ist in die Augen fallend. Andererseits erhellt die verwandtschaftliche Beziehung dieser Körper zu den Phtaleinen.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Reaction und ihrer Produkte sind wir beschäftigt und im Begriff, auch andere Phenole und Chloride in den Kreis unserer Versuche zu ziehen.

514. G. Kraemer und M. Grodzki: Studien über den rohen Holzgeist.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Kraemer.)

Im Verfolg unserer Untersuchungen über den rohen Holzgeist, welche sich zunächst auf einen Theil der niedrig siedenden Bestandtheile desselben erstreckten²⁾, sind wir zu einigen mittheilenswerthen Resultaten gelangt.

Mit dem Nachweis höherer Fettsäuren unter den Destillationsprodukten des Holzes ist das Vorkommen der dem Aceton homologen Ketone angedeutet. Wie das Aceton aus zwei Essigsäure-Molekülen entsteht, so sind der Aldehyd und die übrigen vorkommenden Ketone als aus der Einwirkung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. s. w. auf einander hervorgehend anzusehen.

¹⁾ Diese Ber. VI, 1245.

²⁾ Grodzki und Krämer, diese Ber. VII, 1492.