

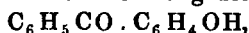
Dass auch bei Anwendung des Zinkoxyds das gebildete Chlorzink eine für die Beförderung der Reaction wesentliche Rolle spielt, wird durch die in neuester Zeit von Friedel und Crafts bei ihren glänzenden Synthesen mittelst Metallchloriden erzielten Resultate höchst wahrscheinlich gemacht.

Die Theorie deutet die mannigfachen Combinationen an, deren Verwirklichung die Verallgemeinerung jener Reaction in Aussicht stellt, insofern sich der Versuch von selbst ergibt, nicht nur die verschiedenen Phenole, sondern auch die Chloride von verschiedenen aromatischen und Fettsäuren zu den Synthesen von Oxyketonen zu verwenden. Es wird sich ergeben, in wie weit das Experiment dem Flug der Speculation zu folgen im Stande sein wird. Diese Notiz bezweckt, die Richtung der weiteren Versuche anzudeuten.

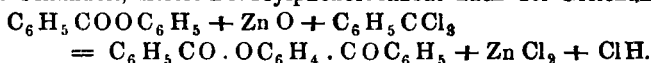
497. O. Doebner u. W. Stackmann: Ueber Benzoylphenol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVI.)

Im Laufe der weiteren Untersuchung des Benzoylphenols



dessen Bildung durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Phenol und Zinkoxyd neben Phenylbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ in unserer ersten Notiz¹⁾ beschrieben wurde, gelang es zunächst eine noch glatter verlaufende Darstellungsweise jenes Körpers aufzufinden, die sich aus einem eingehenderen Studium der Reaction ergab. Es zeigte sich nämlich, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Benzotrichlorid sich fast ausschliesslich das Benzoylphenolbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ bildete. Es drängte sich nun die Frage auf, ob dies nur aus dem primär gebildeten Benzoylphenol oder auch aus dem Phenylbenzoat entstanden sei durch weiteren Eintritt einer Benzoylgruppe in die Phenylgruppe; der Versuch entschied im letzteren Sinne. Phenylbenzoat mit Zinkoxyd gemischt und mit Benzotrichlorid behandelt, liefert Benzoylphenolbenzoat nach der Gleichung:



Damit war der Weg angegeben, welcher den durch die Bildung von Nebenproducten nachtheiligen Einfluss der Hydroxylgruppe des Phenols ausschliesst. Man bereitet zunächst Phenylbenzoat, durch Erhitzen des Phenols (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) bis zum Aufhören der ClH-Entwicklung. Dieses behandelt man dann entweder mit den berechneten Mengen Benzotrichlorid und Zinkoxyd, oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink. In beiden Fällen tritt eine

¹⁾ Diese Berichte IX, 1918.

neue Cl H-Abspaltung ein und das Product ist das gleiche, das bei 112.5° schmelzende Benzoat des Benzoylphenols, welches bereits von Merz und Grucarevic¹⁾ beobachtet wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Zink auf Phenol. Dasselbe wird durch absoluten Alkohol aus dem Rohproduct ausgezogen und durch Krystallisiren gereinigt.

Das Benzoylphenol wird aus dem Benzoat am besten auf die Weise gewonnen, dass man dies durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift, den nach dem Verjagen des Alkohols bleibenden Rückstand in Wasser löst und Kohlensäure in die Lösung einleitet; dadurch wird das Benzoylphenol gefällt, das benzoësaure Alkali bleibt in Lösung, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird jenes sodann gereinigt. Bezüglich der physicalischen Eigenschaften des Benzoylphenols (Schmp. 134°) ist dem früher Mitgetheilten nichts hinzuzufügen, dagegen wird es durch die folgenden Derivate näher characterisirt.

Benzoylphenolbenzoat $C_6H_5CO \cdot C_6H_4O(COC_6H_5)$ entsteht ausser den erwähnten Bildungsweisen auch leicht durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Mol. Benzoylphenol und Benzoylchlorid bei Siedetemperatur. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Aether in grossen Tafeln. Sein Schmelzpunkt wurde genau entsprechend der Angabe von Merz und Grucarevic bei 112.5° gefunden. Es ist wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zersetzt es sich leicht in Benzoylphenol und Benzoësaure.

Die Analyse ergab:

	Theorie für $C_{20}H_{14}O_2$.	Versuch.	
C	79.43	78.94	79.18
H	4.63	4.92	4.83.

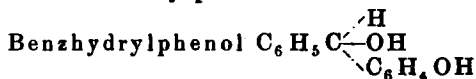
Benzoylphenolacetat $C_6H_5CO \cdot C_6H_4O(COCH_3)$ wird durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylphenol mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gewonnen. Durch Eintragen der Reaktionsmasse in heisses Wasser wird zunächst das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Acetyläther einigemal aus Alkohol umkrystallisirt.

Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln, sein Schmelzpunkt liegt bei 81°. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Eisessig. Spaltet sich in Berührung mit Alkalien sehr leicht in Benzoylphenol und Essigsäure. Die Analyse bestätigte seine Formel:

¹⁾ Diese Berichte VI, 1245.

	Theorie für $C_{11}H_{12}O_2$.	Versuch.
C	75.00	74.67
H	5.00	5.2.

Reduction des Benzoylphenols mit Natriumamalgam.



Je 3 Gr. Benzoylphenol wurden mit etwa 200 Cc. Wasser übergossen in der Kälte der Einwirkung dreiprocentigen Natriumamalgams überlassen. Nach etwa 4 Stunden war die Reduction vollendet. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schieden sich grosse nadelförmige Krystalle aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Theorie für $C_{13}H_{12}O_2$.	Versuch.
C	78.0 pCt.	77.97 pCt.
H	6.0 -	6.02 -

Die neue Verbindung ist demnach durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff aus Benzoylphenol entetanden und steht zu diesem in derselben Beziehung wie das Benzhydrol zum Benzophenon. Wir bezeichnen sie als Benzhydrylphenol. Sie trägt gleichzeitig den Character eines secundären Alkohols und eines Phenols an sich. Ihre Phenol-Natur äussert sie dadurch, dass sie sich in Alkalien löst und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden wird. Das Benzhydrylphenol schmilzt unter schwach gelblicher Färbung bei 161° , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln.

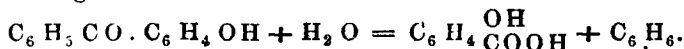
Bei Einwirkung des Natriumamalgams in concentrirter Lösung und in der Wärme, sowie auch bei Reduction mittelst Zink und Salzsäure entsteht aus dem Benzoylphenol ein anderes Reductionsproduct, dessen Natur noch festzustellen ist. Ebenso ist es noch nicht gelungen, die nahe liegende Ueberführung in ein Benzylphenol (identisch oder isomer mit dem von Paternò und Fileti) und schliesslich in den Kohlenwasserstoff (Diphenylmethan) zu bewerkstelligen.

Spaltung des Benzoylphenols durch schmelzendes Kali.

Benzoylphenol wurde bei möglichst niederer Temperatur mit überschüssigem Kalihydrat zusammenschmolzen; es wurde dabei das Entweichen von Dämpfen (Benzol) beobachtet. Aus der Lösung liessen sich nach dem Ansäuern durch Aether reichliche Mengen einer Säure ausschütteln, die durch Eigenschaften, Schmelzpunkt (209°) und die Analyse des Silbersalzes als Paraoxybenzoësäure erkannt wurde.

	Theorie für $C_7H_6O_3$ Ag.	Versuch.
Ag	44.07 pCt.	43.83 pCt.

Andere Producte der Reaction waren nicht nachzuweisen. Die Zersetzung war demnach offenbar wesentlich in dem Sinne verlaufen:



Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit lässt sich daher annehmen, dass das Benzoylphenol der Parareihe angehört. Es würde indess nach den vorliegenden Erfahrungen gewagt sein, ohne weitere Bestätigung blos auf Grund des Kalischmelzens Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen.

Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die Analogie mit der Reimer'schen Reaction die gleichzeitige Bildung zweier isomeren (der Para- und Ortho-Reihe angehörenden) Benzoylphenole wahrscheinlich macht. Vielleicht dürfte die weitere in grösserem Maassstabe fortgesetzte Untersuchung den zweiten bis jetzt noch nicht beobachteten Körper kennen lehren. Ueberhaupt verspricht die weitere Bearbeitung des Benzoylphenols nach verschiedenen Richtungen hin noch interessante Resultate zu geben.

Correspondenzen.

498. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2707. Duncan und Newlands, London. „Darstellung von schwefelsaurer Thonerde.“

Datirt 1. Juli 1876.

Bauxit wird mit Kohle vermengt geglüht, nachher mit kochender Salzsäure behandelt und dann in Schwefelsäure gelöst. Das reducirende Glühen mag unterlassen werden. Durch die Salzsäure wird nahezu alles Eisen fortgeführt.

2737. J. Calderwood, Addiewall Chemical Works, Schottl. „Verwerthung von Theerschwefelsäure.“

Datirt 4. Juli 1876.

Der in der Raffination von Mineralölen sich ergebende schwefelsäurehaltige Theer wird mit Wasserdampf behandelt, bis sich die zähe Masse in zwei Schichten theilt; die untere, aus verdünnter Schwefelsäure bestehend, wird zur Gewinnung von schwefelsaurer Thonerde benutzt.

2742. Mackie, Faure und Trench, Faversham, Grafsch. Kent, Engl. „Sprengmittel.“

Datirt 4. Juli 1876.

Epartogras, oder sonst eine Pflanzenfaser, wird in Nitrocellulose überführt.

2764. W. F. Nast, New-York. „Papierbereitung.“

Datirt 6. Juli 1876.

Das durch Schüttelmaschinen aus Stalldünger abgeschiedene Stroh wird nach Reinigen in üblicher Weise zu Papierbrei verarbeitet.