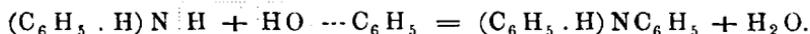
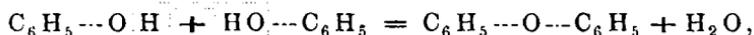


323. V. Merz u. W. Weith: Ueber die substitutionsweise Einführung von Phenolresten.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann.)

Wie in diesen Berichten XII, 1925 mitgeteilt ist, wird das Phenol beim Erhitzen mit Chlorzink ätherificirt und sind in Nutzanwendung davon Versuche behufs Gewinnung auch andersartiger, aromatischer Substanzen in Sicht genommen worden.

Besonders nahe lag zu prüfen, ob, wie Phenol- so auch Aminwasserstoff (event. Ammoniakwasserstoff) durch Phenolreste sich ersetzen lasse.



Wir haben die folgenden Versuche gemeinsam mit Hrn. Dr. N. Juvalta aus Bergün, Graubünden, vorgenommen.

Diphenylamin.

Wird Anilinchlorzink mit Phenol während mehrerer Stunden auf 250—260° erhitzt, dann das Reaktionsprodukt mit salzsaurem, heissem Wasser ausgezogen, so hinterbleibt viel Oel, welches bald krystallinisch erstarrt; anhängendes Phenol wurde durch Erwärmen und Schütteln mit Natronlauge beseitigt, hierauf die wieder feste Substanz abgewaschen, getrocknet und destillirt, wobei ein nur sehr geringer Rückstand blieb und fast Alles um 297—298° (uncorr.) überging.

Das Destillat erstarrte bald zur blättrig-krystallinischen, noch schwach gelblichen Masse, welche aus warmem Petroleumäther in durchaus weissen Blättern anschoss; sie hatten Blumengeruch, gaben in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen, sowie mit concentrirter Salpetersäure übergossen, schön blaue Lösungen, schmolzen bei genau 54° und zeigten somit alle Eigenschaften des reinen Diphenylamins. Auch ist das Vorliegen dieses Amins durch Darstellung des Chlorhydrats bezüglich den Befund der für die Formel $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ verlangten Menge Salzsäure bewiesen worden.

Wie noch erwähnt sei, lieferte Anilinchlorzink für sich allein sonst c. p. erhitzt, sehr wenig Diphenylamin.

Anilinchlorzink und Phenol reagiren somit gegen 250° durchaus im Sinne der oben angeführten Gleichung.

Unterhalb 200° bezüglich ohne Druck war die Diphenylaminbildung nur gering.

Wir haben weiter versucht, das Phenol in

Anilin

überzuführen.

Die Reaktionsmasse von Phenol (1 Theil) und Chlorzinkammoniak (2 Theile) liess nach 8 und selbst 16stündigem Erhitzen auf 280—300° noch deutlich Phenolnadeln ersehen. Sie wurde in verdünnter, warmer Salzsäure aufgenommen, von ungelöstem Oel durch Aether befreit, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Dieser lieferte bräunliches, basisches Oel, welches wie Anilin roch, dessen Verhalten zu Chlorwasser, sowie die Pseudocyanürreaktion zeigte, auch zwischen 181—182° siedete und hiernach Anilin war. Durch Einwirkung einmal von Essigsäureanhydrid, dann von Phenylsenföf entstanden überdies Verbindungen, welche die elegante Krystallisation, sowie durchweg alle Eigenschaften des Acetanilids und Sulfo-carbanilids aufwiesen. Schmelzpunkte, wie normal, 112° und 146°. Demgemäss lag Anilin vor.



Das ätherische Extract von der mit Säure behandelten Reaktionsmasse des Chlorzinkammoniaks und Phenols wurde, um noch unverändertes Phenol zu entfernen, mit Natronlauge geschüttelt, dann der Aether abgehoben und verdunstet, wobei ein wohlriechendes, ziemlich dunkles Oel zurückblieb, welches indessen durch Wasserdampf so gut wie farblos übergeng. Da im Oel wahrscheinlich Diphenylamin enthalten war, so wurde es in Petroleumäther gelöst und durch die Lösung Chlorwasserstoff geleitet; in der That entstanden körnigkrystallinische Bildungen, welche ausgewaschen und dann durch Ammoniak zersetzt, eine Substanz mit allen Eigenschaften des Diphenylamins lieferten. Sie gab die bekannte Salpetersäure- wie Schwefelsäurereaktion und besass Blumengeruch. Schmelzpunkt 54°. Demgemäss war, wie a priori zu vermuthen war, ein Theil des präformirten Anilins in weitere Reaktion gerathen, bezüglich in Diphenylamin übergegangen.

Der vom Diphenylaminchlorhydrat getrennte Petroleumäther gab einen öligen Verdampfungsrückstand, welcher ungefähr wie Diphenyloxyd überdestillirte und in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom ein Produkt lieferte, das aus Weingeist in farblosen Blättern anschoss und bei 58° schmolz. Dies sind die Merkmale des reinen, zweifach gebromten Diphenyloxyds.

Die Reaktion des Phenols und Chlorzinkammoniaks lässt somit ausser Anilin und Diphenylamin auch Diphenyloxyd entstehen. Extra zur Mischung gefügtes Chlorzink verminderte die Ausbeute an den beiden Basen, wogegen mehr Diphenyläther entstand. Phenolammoniak statt Phenol brachte das entgegengesetzte Resultat.

Phenylbetanaphtylamin.

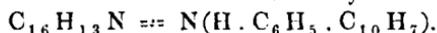
Diese Verbindung erwähnt schon C. Gräbe¹⁾, indessen ohne Mittheilung der Darstellungsmethode. Wir haben nun versucht, ob

¹⁾ Diese Berichte XII, 2243.

sich auch das Phenylbetanaphtylamin nach unserm Verfahren erhalten lasse.

Werden Anilin und β -Naphthol zu gleichen Molekülen mit überschüssigem Chlorzink auf 180—200°¹⁾ erhitzt, so entweicht reichlich Wasser. Die Reaktion ist nach höchstens sechs Stunden beendet. Sie ergab ein festes, hell zimmtfarbened und dabei deutlich krystallinisches Produkt. Dieses wurde, behufs der Beseitigung von noch intakten Ingredientien, mit Salzsäure, dann mit Natronlage ausgekocht, hierauf getrocknet und schliesslich im luftverdünnten Raum destillirt; dabei ging ein gelbliches Oel über, welches bald zur festen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese Substanz schoss aus siedendem Holzgeist nur wenig gefärbt an; umkrystallisirt war sie vollkommen weiss und rein.

Ihre Analyse führte zur Formel des Phenylbetanaphtylamins:



Das gemischte Amin bildet zu Büscheln gestellte, farblose und harte Nadeln, welche in den geläufigen Lösungsmitteln bei Siedhitze reichlich, dagegen in der Kälte nur sehr mässig löslich sind. Schmelzpunkt der reinen Substanz stets zwischen 107.5 und 108°.

Durch Chlorwasserstoffgas fällt aus der Benzollösung der Base ein grob krystallinisches, schneeweisses Pulver. Sein Gehalt an Chlorwasserstoff stimmte zur Formel des Phenylbetanaphtylaminchlorhydrats, $C_{16}H_{13}N \cdot HCl$. Durch kaltes Wasser wird dieses Salz unter Abspaltung von Salzsäure afficirt.

Wir erwähnen, dass die Ausbeute an Phenylbetanaphtylamin eine ganz vorzügliche ist.

Betanaphtylamin und Betadinaphtylamin.

Weiterhin wurde Betanaphtol mit dem zweifachen Gewicht an Chlorzinkammoniak im Oelbade auf 200—210° erhitzt. Die für das Statthaben einer Reaktion typische, zunächst sehr reichliche Wasserbildung hörte nach etwa 2 Stunden auf. Ammoniakentwicklung²⁾ war gering. Das doppelschichtige Produkt war eine unten ganz helle (offenbar vorwiegend Zinkverbindungen), oben graue, prononcirt krystallinische Masse, welche mit salzsaurem Wasser, dann mit Natronlauge ausgekocht wurde. Dabei hinterblieb sehr viel graue Substanz; sie löste sich ziemlich leicht in kochendem Benzol und schoss daraus beim Erkalten massenhaft in Krystallblättchen an. Die adhärende

¹⁾ Wahrscheinlich erfolgt die gleiche Reaktion sogar erheblich unterhalb der hier angeführten Temperatur; jedenfalls sind höhere Hitzgrade zu vermeiden, da zweifelloso weitere Umsetzungen erfolgen (höher siedende Partien; tertiäres Amin?) und dann die Isolirung der secundären Base viel mehr Umstände hat.

²⁾ Bei der Darstellung des Chlorzinkammoniaks aus pulverigem Chlorzink durch trocknes Ammoniakgas kann die Temperatur auf 300° und darüber steigen. Derart entsteht eine geschmolzene, wenn erkaltet, durchaus compacte Masse. — Vier Theile Chlorzink absorbirten reichlich einen Theil Ammoniak.

recht dunkle Mutterlauge lässt sich durch Auswaschen zunächst mit etwas Benzol, dann mit vielem Weingeist so gut wie vollständig entfernen. Es hinterblieben fast weisse Blättchen, welche durch eine zweite Benzolkrystallisation vollständig weiss und rein erhalten wurden.

Ihre Analyse entsprach genau der Formel des Betadinaphtylamins: $C_{20}H_{15}N = NH(C_{10}H_7)_2$.

Die Imidbase bildet weisse, namentlich, wenn sie trocken ist, lebhaft silberglänzende Blätter. Sie ist auch in kochendem Weingeist nur spärlich, in kochendem Eisessig und namentlich Benzol dagegen bedeutend löslich, sehr viel weniger in den kalten Flüssigkeiten. Die Lösungen fluoresciren intensiv blau. Schmelzpunkt bei genau 170.5° ; Erstarrungspunkt ungefähr 166 bis 167° .

Durch trocknes Salzsäuregas entstand in der Benzollösung des Dinaphtylamins ein pulveriges, fein krystallinisches Präcipitat, dessen Chlorwasserstoffgehalt zur Verbindung, $NH(C_{10}H_7)_2 \cdot HCl$, stimmte.

Der Salzsäureauszug der ursprünglichen Chlorzinkreaktionsmasse wurde durch Natronlauge alkalificirt, dann mit Aether ausgezogen und dieser verdunstet. Dabei hinterblieb eine rötlich gefärbte, krystallinische Substanz, welche in heissem Wasser sich leicht löste und beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen anschoss.

Die Krystalle waren nach dem Ergebniss der Analyse, sowie nach allen Eigenschaften das Betanaphtylamin, $NH_2(C_{10}H_7)$.

Schmelzpunkt genau 112° . Mit Wasserdampf ging die Base reichlich in weissen, seidenglänzenden Blättchen über. Ihre Lösungen zeigten blaue Fluorescenz. Das Acetylderivat (Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid) krystallisirte aus heissem Wasser wie Benzoësäure in langen, verflachten Nadeln und schmolz bei 132° . Durch wenig Salzsäure trat die Naphtylbase rasch in Lösung, wurde jedoch durch mehr Säure in weissen, glänzenden Blättchen (Chlorhydrat) sofort wieder gefällt.

Die eben geschilderten Eigenschaften und insbesondere die Schmelzpunkte stimmen mit den Angaben von Liebermann über das von ihm entdeckte Betanaphtylamin ¹⁾ in jeder Einzelheit überein.

Besonderer Erwähnung verdient, dass das Phenol mit Chlorzinkammoniak hauptsächlich primäres, das Betanaphtol dagegen c. p. secundäres Amin liefert. Zweifellos ist das Oxynaphtalin sehr viel reaktionsfähiger wie das Oxybenzol.

Wir beabsichtigen zunächst die Grenzen der hier besprochenen Reaktionsweise der Phenole etwas näher zu ermitteln. Dabei ist insbesondere, unter Anwendung event. verschiedener wasserentziehender Agentien und namentlich Halogenmetalle, an die Gewinnung auch der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 264.

tertiären, sowie der mehrsäuigen, aromatischen Amine und an die Einführung von Phenolresten für aromatischen Kernwasserstoff (Dimethylanilin, Methyl-diphenylamin, Chinolin u. s. w.) zu denken. Analoge Metamorphosen werden vermuthlich, wenn man nicht Phenole sondern Alkohole nimmt, auch bei den Fettkörpern für sich, sowie in ihrer Gruppierung mit aromatischen Substanzen, herbeizuführen sein.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1880.

324. C. Graebe und C. Mensching: Ueber Diphensäureanhydrid.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Versuche, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Chlorid der Diphensäure darzustellen, veranlassten uns sowohl das Anhydrid wie das Chlorid dieser Säure genauer zu untersuchen. Hauptzweck unserer Arbeit ist, durch das Studium dieser Derivate Material zum Vergleich des Verhaltens der Diphensäure mit dem der Phtalsäure und deren Isomeren zu erhalten. In Bezug auf Anhydridbildung zeigt sich grosse Analogie mit der Phtalsäure selbst. Wir theilen im Folgenden kurz einige, zu einem gewissen Abschluss gekommene Resultate mit. Es ist unsere Absicht in der angedeuteten Richtung die Diphensäure ausführlich zu studiren.

Bildung und Darstellung des Diphensäureanhydrids.

Das Anhydrid der Diphensäure wurde von Anschütz ¹⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphensäure erhalten. Wir haben die Bildung desselben noch unter folgenden Bedingungen beobachtet:

1) Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Fünffachchlorphosphor auf Diphensäure hatte Hr. Lüscher im hiesigen Laboratorium statt des erwarteten Chlorids eine chlorfreie Substanz erhalten. Die Analysen derselben entsprachen aber nicht der sich zunächst ergebenden Vermuthung, dass sich das Anhydrid gebildet habe. Eine eingehendere Untersuchung zeigte uns, dass das erhaltene Destillat aus einem Gemenge von Diphensäureanhydrid und Diphenylenketon bestand. Neben der Anhydridbildung war also ein Zerfallen unter Abspalten von Kohlensäure aufgetreten. Dasselbe entspricht dem unten angegebenen Verhalten des Diphensäureanhydrids beim Erhitzen.

Bei Einwirkung von einem Molekül Phosphorchlorid auf Diphensäure destillirte nach dem gebildeten Phosphoroxychlorid gleichfalls ein Gemenge von Anhydrid und Keton.

¹⁾ Diese Berichte X, 326.