

Analyse:

	Gefunden			Ber. für $C_{10}H_{14}ClNO_3$
C	51.57	—	—	51.83 pCt.
H	6.15	—	—	6.04 »
N	6.29	6.25	—	6.04 »
Cl	15.44	14.95	15.30	15.32 »

Wie der Bromnitrocampher, so giebt auch der Chlornitrocampher mit alkoholischer Kalilösung glatt Nitrocampher.

Die, wie oben gesagt, neben diesem Chlornitrocampher sich bildende, in kaltem Weingeiste leicht lösliche Substanz ist, da sie in allen Lösungsmitteln auch in der Kälte ausnehmend löslich ist, nur sehr schwer rein zu erhalten. Am Besten löst man sie in heisser Essigsäure und fällt mit Wasser in mehreren getrennten Portionen. Man erhält so eine weisse, bröckelige Substanz, welche bei ungefähr 110° schmilzt und, wie es den Anschein hat, mit dem eben beschriebenen Chlornitrocampher isomer ist.

Analyse.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}ClNO_3$
C	51.06	—	51.83 pCt.
H	6.18	—	6.04 »
N	6.39	—	6.04 »
Cl	15.66	15.41	15.32 »

Wir theilen diese Beobachtungen mit, um uns das Recht vorzubehalten, in der eingeschlagenen Richtung fortarbeiten zu können.

Modena, Ende März 1883.

181. Th. Zincke: Ueber Ammoniakderivate des Benzils und über die Formel des Benzils.

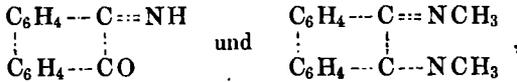
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Hof¹⁾ eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak und von Methylamin auf Phenanthrenchinon ausgeführt, aus denen gefolgert werden kann, dass dem Phenanthrenchinon die von Fittig zuerst in Vorschlag gebrachte Formel zukommt, dasselbe also als ein

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1641 u. A. Hof, Inauguraldiss. Marburg 1880.

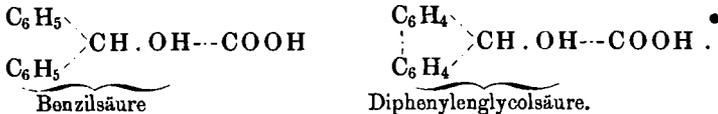
Diketon, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \end{array}$, anzusehen ist. Hauptsächlich ist es die Bildung der Verbindungen



welche für diese Auffassung spricht. Das Phenanthrenchinon wird dadurch in sehr nahe Beziehungen zu dem Benzil gebracht,

für welches jetzt allgemein die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \end{array}$ angenommen wird

und thatsächlich zeigen beide Verbindungen auch manche Analogien, so namentlich in ihrem Verhalten gegen Alkali; während Benzil in Benzilsäure (Diphenylglycolsäure) übergeht, liefert Phenanthrenchinon Diphenylenglycolsäure,



Andererseits weichen beide Verbindungen nicht unwesentlich in ihrem Verhalten gegen nascenten Wasserstoff ab; Benzil geht in einen di-secondären Alkohol — Hydrobenzoïn — über, Phenanthrenchinon liefert dagegen ein richtiges Hydrochinon; ersteres addirt 4, letzteres wie die gewöhnlichen Chinone nur 2 Wasserstoffatome.

Unter diesen Umständen schienen mir weitere Vergleiche beider Verbindungen nicht ohne Interesse zu sein und habe ich deshalb Hrn. M. Haenius ¹⁾ veranlasst, die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Benzil zu studiren.

Mit den Aminen ²⁾ konnten keine Reaktionen erzielt werden und haben sich die Versuche von Haenius aus diesem Grunde zunächst auf das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf Benzil beschränkt.

Diese Einwirkung ist nun schon von Laurent ³⁾ untersucht worden, welcher drei verschiedene Derivate: Imabenzil, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$, Benzilimid, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, Benzilam, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$, beschreibt.

¹⁾ Dessen Inauguraldiss. Marburg 1881.

²⁾ Es lag in meiner Absicht, im Anschluss an Versuche mit den Chinonen, die vergleichenden Untersuchungen weiter auszudehnen, und habe ich zunächst an Hydrazine und an Hydroxylamin gedacht. Mit letzterem sind auch schon vor längerer Zeit, aber nur in der Reihe der Chinone, Versuche gemacht worden, nachher aber wieder liegen geblieben.

³⁾ J. pr. Chem. 35, 461.

Das Imabenzil könnte aufgefasst werden als
$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CNH} & & \text{und} \\ & \vdots & \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} & & \end{array}$$
 und würde dem Phenanthrenchinonimid entsprechen, während zwischen den übrigen Derivaten beider Körper zunächst keine näheren Beziehungen ersichtlich sind.

Die Versuche von Haenius haben nun ergeben, dass die von Laurent angenommenen Körper allerdings existiren, aber ganz anders zusammengesetzt sind; eine Verbindung mit 14 Atomen oder mit 28 Atomen Kohlenstoff konnte nicht erhalten werden.

Behält man die von Laurent gewählte Bezeichnung bei, so hat man die folgenden Formeln: Imabenzil, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, Benzilimid, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, Benzilam, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$.

Mit dem letzteren ist dann auch das von Zinin¹⁾ dargestellte Azobenzil identisch, für welches derselbe die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ annimmt.

Ich möchte an dieser Stelle nicht auf die vielen zum Theil fruchtlosen Versuche eingehen, welche angestellt worden sind, um die Natur dieser drei Körper und ihre Beziehungen zu einander zu ergründen, nur einige der hauptsächlichsten Eigenschaften will ich hervorheben.

Das Imabenzil, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, entsteht sehr leicht neben wenig Benzilimid und Benzilam durch Einwirkung von 30 pCt. Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Benzil; die Bildung kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden. Das Imabenzil bildet ein lockeres, weisses, in Aether und kaltem Alkohol unlösliches Pulver, welches unter Zersetzung bei 158—170° schmilzt; als Zersetzungsprodukte treten Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam sowie wahrscheinlich auch Lophin auf. Beim Erhitzen mit Alkohol, mit Essigsäure und mit Essigsäureanhydrid wird es zerlegt, Benzilimid, Benzilam und Benzil, letzteres namentlich bei Anwendung von Essigsäureanhydrid, bilden sich. Alkoholisches Kali sowie concentrirte Schwefelsäure wirken ebenfalls leicht ein und können diese Reaktionen zur Darstellung von Benzilimid und Benzilam dienen. Alkoholisches Ammoniak führt ebenfalls Bildung von Benzilimid und Benzilam herbei, sehr leicht entsteht aber bei längerer Einwirkung Lophin.

Concentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend, eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt zu Benzoësäure.

Benzilimid, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$. Diese mit dem Imabenzil isomere Verbindung²⁾ lässt sich weniger leicht darstellen; man erhält sie durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 34, 190.

²⁾ Die Zersetzungen des Imabenzils lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe ein noch höheres Molekulargewicht besitzt.

vorsichtige Einwirkung von alkoholischem Kali auf Imabenzil oder durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak auf 100°.

Das Benzilimid krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 137—139° schmelzen. In heissem Eisessig ist es ohne Veränderung löslich, von Essigsäureanhydrid wird es in der Hitze in Benzilam übergeführt, ebenso durch concentrirte Schwefelsäure. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure.

Benzilam, $C_{42}H_{32}N_2O_2$. Die Bildung desselben aus Benzil und Ammoniak kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden¹⁾. Zur Darstellung geht man vom Imabenzil aus, welches beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte Bittermandelöl, Benzil und Benzilam liefert.

Das Benzilam krystallisirt aus Alkohol in schönen prismatischen Krystallen, aus Aether-Alkohol erhält man grosse gelbe rhombische Krystalle mit deutlichen Domenflächen. Es schmilzt bei 113—114° und ist in heisser Essigsäure und heissem Essigsäureanhydrid unzersetzt löslich. Chromsäuremischung führt es wie die übrigen in Benzoësäure über.

Das Benzilam ist gewissermaassen das Endprodukt einer mässigen Einwirkung von Ammoniak auf Benzil; es ist ebensowenig wie die beiden anderen eine Base. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak giebt Benzil grosse Mengen von Lophin, indem als Zwischenprodukte wahrscheinlich die beschriebenen Verbindungen entstehen, eine Bildungsweise, welche vielleicht für ein höheres Molekulargewicht des Lophins sprechen könnte.

Es kann natürlich keine Rede davon sein, rationelle Formeln für die beschriebenen Verbindungen aufstellen zu wollen; dieselben haben vorläufig nur insoweit Interesse, als sie zeigen, dass Benzil und Phenanthrenchinon sich Ammoniak gegenüber nicht gleich verhalten. Letzteres giebt zwar auch complicirtere Ammoniakderivate, aber dieselben scheinen doch ganz anderer Natur zu sein als die Derivate des Benzils. Es wirft sich deshalb die Frage auf, ob in der That zwischen Phenanthrenchinon und Benzil so nahe Beziehungen obwalten, als es die oben gebrauchten Formeln andeuten, ob beide wirklich Diketone sind.

Zur Entscheidung dieser Frage liefern bezüglich des Benzils V. Meyer und Wittenberg im letzten Heft dieser Berichte (S. 500)

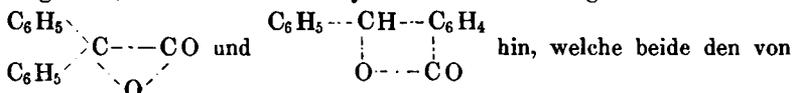
¹⁾ Der freiwerdende Sauerstoff hat vielleicht die stets beobachtete Bildung von Benzamid veranlasst.

bemerkenswerthe Beiträge und die von den genannten Chemikern gezogenen Schlüsse sind es wesentlich, durch welche die vorliegende Notiz veranlasst worden ist.

V. Meyer und Wittenberg verwerfen sowohl die oben angenommene Formel des Benzils, als auch die ältere jetzt nicht mehr gebräuchliche. Sie stützen sich dabei auf das Verhalten des Hydroxylamins gegen Benzil und gegen Glyoxal. Das Benzil wird durch jenes Reagenz in die Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N$ übergeführt, d. h. es tauscht

1 Atom Sauerstoff gegen den Rest $\overset{H}{N}.OH$ aus, das Glyoxal, dem die Formel $\begin{array}{c} HCO \\ | \\ HCO \end{array}$ zukommt, geht dagegen in die Verbindung $\begin{array}{c} HC=N.OH \\ || \\ HC=N.OH \end{array}$ über,

beide Sauerstoffatome werden gegen $\overset{H}{N}OH$ ausgetauscht. V. Meyer und Wittenberg sind nun der Meinung, dass, wenn das Benzil wirklich ein Diketon sei, es sich ebenso verhalten müsse, wie das Glyoxal; sie ziehen, im Hinblick auf das in V. Meyer's Laboratorium vielfach untersuchte Verhalten des Hydroxylamins gegen Carbonyl enthaltende Körper, den Schluss, dass nur ein Carbonyl im Benzil enthalten sein könne. Eine Formel für letzteres wird nicht aufgestellt, doch weisen V. Meyer und Wittenberg auf die Formeln



ihnen gemachten Beobachtungen Rechnung tragen.

Bei der Frage nach der Constitution des Benzils handelt es sich jedenfalls um zweierlei; erstens um die Gruppierung der Kohlenstoffatome oder mit anderen Worten um den Kohlenwasserstoff, von welchem sich das Benzil ableitet, und zweitens um die Stellung der beiden Sauerstoffatome. Die erste Frage ist, wie ich glaube, durch meine Versuche¹⁾ endgültig entschieden worden; das Benzil leitet

sich vom Dibenzyl oder symmetrischen Diphenyläthan, $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdots CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdots CH_2 \end{array}$, und zwar von einem Molekül desselben ab²⁾. Das unsymmetrische

Diphenylmethan, $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C H \cdots C H_3 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$, sowie das Benzyltoluol,

$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$, können nicht in Betracht kommen. Im ersteren Fall hätte bei der Oxydation des Benzils Benzophenon, im zweiten eine Benzoylbenzoesäure entstehen müssen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 836.

²⁾ Es liegt nahe, dem Benzil ein höheres Molekulargewicht zu geben, doch spricht der Siedepunkt ganz entschieden dagegen.

Die beiden von V. Meyer und Wittenberg hervorgehobenen Formeln können daher nicht in den Kreis der Discussion gezogen werden, die zweite auch deshalb nicht, weil ein so constituirter Körper lange bekannt ist, es ist das von mir und Roterling entdeckte innere Anhydrid der *o*-Benzoylbenzoësäure, eines der ersten Repräsentanten aus der interessanten Reihe der Lactone.

In Bezug auf die Stellung der Sauerstoffatome gehen V. Meyer und Wittenberg in ihren Folgerungen, wie ich glaube, etwas zu weit.

Die beiden Carbonylgruppen des Glyoxals, $\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{CO} \end{array}$, können in ihren Funktionen immerhin verschieden sein von den beiden im Benzil, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \end{array}$, befindlichen, ebenso wie das Carbonyl in einem Fettaldehyd sich nicht genau so verhält wie das Carbonyl in einem aromatischen Keton. Ich halte es für recht gut möglich, dass im Benzil 2 Carbonylgruppen enthalten sind und doch nur eine ihren Sauerstoff leicht gegen $\overset{\text{H}}{\text{N}} \text{---} \text{OH}$ austauscht. Wichtig wären in dieser Beziehung weitere Versuche mit Phenanthrenchinon und mit Anthrachinon. Auch der Umstand, dass V. Meyer und Wittenberg die Formel des Benzoïns, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$, durch ihre Versuche bestätigen, bestärkt mich in der Auffassung des Benzils als Diketon. Benzoïn geht durch Oxydation mit Salpetersäure glatt in Benzil über, indem $\text{CH} \cdot \text{OH}$ sich zu CO oxydirt; jede andere Erklärung führt zu grossen Complicationen.

Dass, wie V. Meyer und Wittenberg hervorheben, jene Formel des Benzils den Uebergang desselben in Benzilsäure absolut unerklärt lässt, ist nur insofern richtig, als die Erklärung keine ganz einfache sein kann. Ganz dasselbe gilt aber auch für den Uebergang des Phenanthrenchinons in Diphenylenglycolsäure, für die Bildung der Pinakoline aus den Pinakonen und für manche andere Reaktionen.

Für die Formel des Benzils sind endlich noch von grosser Wichtigkeit die Untersuchungen von Klinger¹⁾. Derselbe erhielt bei der Wiederholung der Versuche von Brigel²⁾ — Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid in ätherischer Lösung — reichliche Mengen von Benzil neben kleinen Mengen des von Brigel zuerst beobachteten, später vergebens gesuchten sogenannten Benzoyls,

¹⁾ Kekulé, Lehrb. 3, 419.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 171.

während Brigel kein Benzil aufgefunden hat. In welcher Beziehung diese beiden Körper stehen, ist noch nicht ermittelt, ich vermute, dass beide durch dieselbe Formel ausgedrückt werden müssen und in einem ähnlichen Verhältniss zu einander stehen wie Hydro- und Isohydrobenzoin:

182. A. Flagemann: Ueber Chlornaphtochinon-nitroso-anilid und Oxynaphtochinonanilid.

[Aus dem chemischen Institute zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XV, 484, habe ich verschiedene Derivate beschrieben, welche durch Einwirkung von Aminen auf das bekannte Dichlornaphtochinon dargestellt worden waren. Eingehend wurde das Anilid, $C_{10}H_4O_2Cl.NH.C_6H_5$, untersucht, von dem ich das Nitro- und das Bromderivat dargestellt und beschrieben habe. Ersteres bildet sich auch leicht bei Einwirkung von salpetriger Säure und nur unter Einhaltung besonderer Bedingungen kann man eine Nitrosoverbindung erhalten. Ich habe diese letztere schon kurz erwähnt, aber erst jetzt genauer untersucht und sehr bemerkenswerthe Eigenschaften gefunden, welche mich veranlassen, nochmals auf diese Verbindung zurückzukommen.

Man erhält die Nitrosoverbindung des Chlornaphtochinonanilids, wenn man einen langsamen Strom von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3 entwickelt) auf das in wenig Eisessig suspendirte Anilid einwirken lässt. Das rothe Anilid verschwindet allmählich und an die Stelle tritt ein gelber, krystallinischer Körper, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig schwach erwärmt. Es ist wichtig, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt und dass das Einleiten der salpetrigen Säure rechtzeitig unterbrochen wird, anderenfalls bildet sich stets das Nitroderivat.

Nach beendeter Reaktion wird sofort mit kaltem Wasser verdünnt, abfiltrirt, ausgewaschen, ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die so dargestellte Verbindung ist in heissem Eisessig löslich, sie krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht unverändert heraus, sondern es scheidet sich die charakteristische, sehr schwer lösliche Nitroverbindung ab. Aus einem Gemisch von Benzol und Benzin lässt sie sich dagegen, wenn vorsichtig operirt wird, unverändert umkrystallisiren. Man erhält gelbe, breite Nadeln oder Blätter,