

untersuchten orthohydroxylirten aromatische Aldehyde mit Eisenchlorid intensive Farbenreactionen geben, so darf aus dem Nichteintreten irgend einer Farbenercheinung bei dem Versetzen von Lösungen der untersuchten Verbindung mit Eisenchlorid geschlossen werden, dass ein Molekül derselben das Phenolhydroxyl in der Parabeziehung zu der Aldehydgruppe steht. Dem neuen Körper kommt in diesem Falle die durch die nachstehende Formel: $C_6H_2 (CH_3^1 \cdot OH^2 \cdot C_3H_7^4 \cdot COH^5)$ veranschaulichte Constitution zu; ich habe ihn daher als Paracarvakrotinaldehyd bezeichnet.

Der Paracarvakrotinaldehyd geht ebenso wenig wie der Parathymotinaldehyd mit den primären Alkalisulfiten Doppelverbindungen ein, documentirt aber seine Aldehydnatur dadurch, dass daraus bei der Einwirkung sowohl von Anilin als zumal auch von Phenylhydrazin mit gleicher Leichtigkeit wie aus anderen Aldehyden schön krystallisirende Derivate zu erhalten sind.

Das Carvakrol ist zur Zeit noch ein ziemlich schwierig zu beschaffendes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen. Da die Ausbeuten an Carvakrotinaldehyd nicht sehr erhebliche waren und nur wenige Procente von dem Gewichte des angewandten Carvakrols betragen, habe ich darauf Verzicht leisten müssen, von der beschriebenen Verbindung weitere Abkömmlinge darzustellen.

564. K. Buch: Ueberführung von Phenolen in Amine.¹⁾

(Eingegangen am 12. November.)

Das Benzolphenol geht bei anhaltendem und hohem Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak bekanntlich in Anilin, mit Chlorzink-Anilin in Diphenylamin über.

Auf Wunsch der Herren V. Merz und W. Weith habe ich das Verhalten namentlich des *p*-Kresols sowie des *p*-Toluidins unter den gleichen oder doch verwandten Umständen untersucht.

¹⁾ Durch eine sehr langwierige Erkrankung des Herrn Buch sowie andere fatale Umstände ist die obige Untersuchung, über welche schon vor drei Jahren (diese Berichte XIV, 2343) vorläufig berichtet wurde, so sehr verzögert worden, dass es angemessen erscheint, deren Ergebnisse, trotz mancher Lücken, nicht länger zurückzuhalten. Weitere ergänzende Mittheilungen sollen übrigens folgen.

V. Merz.

Zunächst meine Versuche über die Darstellung von:

Phenyl-*p*-tolylamin

- a) aus Benzolphenol und *p*-Toluidin,
- b) aus *p*-Kresol und Anilin beim Erhitzen mit Chlorzink.

Wird ein Gemenge aus gleichen Molekülen Benzolphenol und *p*-Toluidin mit überschüssigem Chlorzink 20 und mehr Stunden auf 260—300° erhitzt, so erhält man, auf darunter befindlichem weissen Chlorzink gelagert, eine krystallinisch erstarrte, mehr oder weniger gefärbte, von öligen Theilen durchsetzte Masse. In den obersten Theilen der Röhre fanden sich noch Phenolnadeln. Druck kam in den Röhren nicht vor.

Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei eine bräunlich grünliche Lösung entstand und sich auf dieser ein dunkles Oel ausschied. Ich habe das Oel in Aether aufgenommen; hierbei hinterblieben wiederholt, namentlich wenn hoch erhitzt worden war, Flocken einer dunkelbraunen, harzartigen, in Aether wenig löslichen Substanz; sie sind von der ätherischen Lösung abfiltrirt worden, worauf diese behufs Entfernung von noch unverändertem Phenol mit Kalilauge geschüttelt, dann abgehoben und abdestillirt wurde.

Der Aether hinterliess bei den verschiedenen Versuchen ein gelbes bis braunes Oel von aromatischem Geruch, das schliesslich fest wurde.

Diese Substanz ging unverändert und zwar als ein gelbliches öliges Liquidum über, welches in der Vorlage nadelig krystallinisch erstarrte.

Vortheilhafter noch ist mit überhitztem Wasserdampf zu destilliren. Gewöhnlicher Wasserdampf fördert zu wenig. Es gehen nahezu farblose Oeltropfen über, welche sich bald in eine in gleicher Weise wie oben krystallinische Masse verwandelten. Diese ist, um noch vorhandenes Oel zu beseitigen, scharf abgepresst, dann mit Petroleumäther behandelt, hierbei vollständig entfärbt und schliesslich aus verdünntem Weingeist krystallisirt worden. Derart erhielt ich sehr schöne, lange, lebhaft seidenglänzende Nadeln, welche wie A. W. Hofmann für das Phenyl-*p*-tolylamin angiebt, bei 87° schmolzen, auch durch Salpetersäure in der charakteristischen Weise intensiv blau mit Grünlich gefärbt wurden und überhaupt mit dem obigen Amin in jeder Beziehung übereinstimmten.

Dass die erwartete Phenyltolylverbindung entstanden war, bestätigte das Analysenergebniss.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.24	85.27 pCt.
Wasserstoff	7.10	7.22 »
Stickstoff	7.65	7.45 »

b) Wie das Paratoluidin und Phenol gehen beim Erhitzen mit Chlorzink auf circa 300° auch das *p*-Kresol und Anilin in Phenyltolylamin über.

Die Reaktionsmasse sah ungefähr so aus wie bei den vorhin besprochenen Versuchen und habe ich sie in derselben Weise verarbeitet.

War allzuhoch erhitzt worden, so wurde auch hier ein harzartiger, in Aether wenig löslicher Körper erhalten. Das reine secundäre Amin aus *p*-Kresol und Anilin schmolz bei 87°, siedete bei 334°, war hiernach das Phenyl-*p*-tolylamin, auf welches auch die Analyse stimmte.

Gefunden 84.92 pCt. Kohlenstoff und 7.07 pCt. Wasserstoff, berechnet s. a. a. O.

Die Umsetzung einmal des Benzolphenols und *p*-Toluidins, dann des *p*-Kresols und Anilins war übrigens selbst bei anhaltendem Erhitzen keine durchgreifende und konnten erhebliche Mengen von noch unverändertem Amin und Phenol zurückerhalten werden.

Weiter habe ich das Phenyl-*p*-tolylamin auch durch anhaltende Einwirkung von überschüssigem Chlorcalcium bei 300° auf Benzolphenol und *p*-Toluidin darzustellen versucht.

Der Rohrinhalt hatte sich nur wenig gefärbt, wurde übrigens nicht anders verarbeitet als bei den Versuchen mit Chlorzink — und in der That erhielt ich wiederum Phenyl-*p*-tolylamin mit allen charakteristischen Eigenschaften, aber in nur sehr geringer Menge. Bei wieder anderen Versuchen diente dreifach Chlorantimon als wasserentziehende Substanz.

Anilin und *p*-Kresol, gleiche Moleküle, wurden mit obiger Antimonverbindung acht Stunden auf 260° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine in den oberen Theilen etwa stahlgraue, in den unteren dunkelbraune und von Metallfittern durchsetzte Masse, lieferte mit Salzsäure behandelt eine grüne Lösung, während andererseits ein blauschwarzes Harz und ein aufschwimmendes dunkles Oel sich ausschieden. Das Oel löste sich leicht in Aether, aber nicht das Harz.

Ich habe die klare ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, um noch unverändertes Phenol zu entfernen, dann abgehoben und vom Aether befreit, wobei eine ölige, aber später fest und krystallinisch werdende Substanz zurückblieb. Durch überhitzten Wasserdampf ging die Substanz bis an etwas dunkles Harz, in Form eines hellgelben, bald erstarrenden Oels über.

Dieses Präparat habe ich aus verdünntem Weingeist krystallisirt; zuerst schossen weisse, seidenglänzende Nadeln, später aus der Mutterlauge aber weisse Blättchen an.

Die durch Umkrystallisiren gereinigten Nadeln besaßen den constanten Schmelzpunkt 87° , wurden durch Salpetersäure blaugrün gefärbt und waren offenbar Phenyl-*p*-tolylamin, während die gereinigten Blättchen bei 54° schmolzen, bei 295° destillirten, in Salpetersäure unter schön blauer Farbe sich lösten und überhaupt durchaus die Eigenschaften des Diphenylamins zeigten.

Zweifelsohne war in Folge der Zersetzung eines Theiles vom dreifach Chlorantimon salzsaures Anilin, hierauf durch die Wechselwirkung von diesem mit Anilin Diphenylamin entstanden — und andererseits hatten Anilin und *p*-Kresol unter Bildung von Phenyl-*p*-tolylamin reagirt.

Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von *p*-Toluidin und Benzolpheuol hoffte ich gleichfalls Phenyltolylamin zu erhalten. Das Gemenge wurde acht Stunden auf 260° erhitzt. Druck im Rohr null. Auffallender Geruch nach Phosphor. Der Rohrinhalt war in den oberen Theilen, obschon rothbraun gefärbt, doch ziemlich durchsichtig; seine unteren Theile bildeten einen weissen, krystallinischen Körper mit einer eingemischten, scheinbar amorphen, an rothen Phosphor erinnernden Substanz.

Die Reaktionsmasse, welche noch viel unverändertes Toluidin enthielt, wurde wie bei späteren Versuchen, also unter successiver Zunutzeziehung von Salzsäure, Aether, Kalilauge u. s. w. verarbeitet.

Ich erhielt hierbei einen weissen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 78 — 79° schmelzenden Körper, welchen Salpetersäure gelb färbte.

Der obige Schmelzpunkt und das Verhalten zur Salpetersäure entsprechen den Angaben über das Di-*p*-tolylamin und die Analyse bestätigte, dass sich in der That dieses Amin gebildet hatte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.28	85.59 pCt.
Wasserstoff	7.61	7.89 »

Das Ditolylamin entsteht hier offenbar in derselben Weise wie bei dem Verfahren nach Girard, de Laird und Chapoteaut, also beim Erhitzen von Toluidin und salzsaurem Toluidin.

p-Toluidin.

Um aus *p*-Kresol die entsprechende Aminbase darzustellen, wurde es mit überschüssigem Chlorzinkammoniak circa 20 Stunden auf 300° und darüber erhitzt.

Reichlicher Sandzusatz, um einer Entmischung der geschmolzenen Körper, soweit thunlich, vorzubeugen, hat sich als vortheilhaft erwiesen.

Der Röhreninhalt bestand aus einer krystallinischen, in den unteren Theilen gelben, in den oberen dunkelbraunen Masse. Dieselbe löste sich in verdünnter, warmer Salzsäure unter Ausscheidung von einem aufschwimmenden Oel, sowie meistens auch von etlichen harzartigen Flocken. Das Oel ist mittelst Aether weggenommen, die saure Lösung mit Ammoniak übersättigt, hierauf mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben und abdestillirt worden. Als Rückstand blieb ein dunkler, noch öliger Körper, welcher nach Art des *p*-Toluidins blumenartig roch, auch die Pseudocyanürreaktion lieferte und mit Wasserdampf leicht übergeng. Das zunächst milchige Destillat klärte sich bald unter Bildung von Krystallblättchen, die noch aus Petroläther umkrystallisirt und so völlig farblos erhalten wurden.

Schmelz- und Siedepunkt bei 45 bezw. circa 200°.

Dass in der That, wie durch diese Verhältnisse wahrscheinlich wird, *p*-Toluidin entstanden war, bestätigte die Untersuchung des Acetylderivats. Dasselbe krystallisirte aus vielem heissem Wasser in den für das *p*-Acetoluid charakteristischen, langen Nadeln und schmolz gleich diesem bei 147°.

Das bei Behandlung der rohen Reaktionsmasse mit Salzsäure ausgeschiedene, mittelst Aether gesonderte Oel (s. o.) wurde in dieser Lösung selbst mit Lauge geschüttelt, um unverändertes Kresol zu beseitigen, dann der Aether abgehoben und verjagt. Zurück blieb eine braune, krystallinische Substanz, welche mit überhitztem Wasserdampf leicht, zunächst als Oel übergeng, aber rasch erstarrte. Durch Umkrystallisiren derselben aus warmem Weingeist, dann Petroläther, habe ich die ganz reine Verbindung erhalten; sie war frei von Stickstoff und stimmte ihre Analyse auf ein Ditolyloxyd: $(C_7H_7)_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	84.84	85.17	84.83 pCt.
Wasserstoff	7.07	6.63	6.92 »

Das Di-*p*-tolyloxyd ist in Weingeist nur mässig löslich und krystallisirt daraus in damastglänzenden Blättchen, aus Petroläther dagegen in damastglänzenden Nadeln; es schmilzt bei constant 165°, verflüchtigt sich aber schon bei Wasserbadtemperatur in erheblicher Menge.

Den hier erwähnten Körper habe ich auch beim Erhitzen des *p*-Kresols mit Chlorzink allein erhalten. Dadurch ist dessen Identität mit dem Di-*p*-tolyloxyd natürlich nur um so mehr bewiesen.

Auch beim Erhitzen eines Gemenges von *p*-Kresol und *p*-Toluidin mit Chlorzink entstand in recht merklichem Betrage Ditolyloxyd. Eigenschaften, einschliesslich Schmelzpunkt, genau so wie oben angegeben.

Das Ditolyloxyd ist übrigens auch in diesem Falle schliesslich durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus Weingeist gereinigt worden.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation hinterliess eine ölige Substanz, deren Analyse angenähert auf Ditolylammin stimmte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.28	84.65 pCt.
Wasserstoff	7.61	7.43 »

Das Oel schied allmählich wohlausgebildete Krystalle aus und kann es wohl kaum etwas Anderes gewesen sein, als ein noch nicht völlig reines und daher in den Eigenschaften bedeutend abgeändertes Di-*p*-tolylammin.

Doch bin ich nicht dazu gekommen, den Sachverhalt weiter zu verfolgen und zweifellos festzustellen.

Zuletzt noch einige Erfahrungen über die Bildung von

Diphenylamin

aus Anilin und Benzolphenol.

Diese beiden Körper wirken auch bei anhaltendem Erhitzen mit überschüssigem Chlorcalcium auf 300⁰ nur wenig auf einander ein.

Immerhin erhielt ich fassbare Mengen einer in weissen Blättchen krystallisirenden Substanz, welche bei 54⁰ schmolz, mit Salpetersäure die für das Diphenylamin charakteristische Farbenreaktion gab und offenbar dieser Körper war.

Weit mehr als Chlorcalcium fördert die Reaktion des Phenols mit dem Anilin das dreifach Chlorantimon.

Andererseits jedoch entsteht Diphenylamin auch schon beim Erhitzen des dreifach Chlorantimons mit Anilin allein — und zwar bei 230⁰ in geringer, bei 290—300⁰ in nicht unerheblicher Menge.

Die krystallinische dunkle Reaktionsmasse enthielt ausser dem Diphenylamin u. a. lebhaft glänzende Antimonfitter und zudem eine mit violetter Farbe in Weingeist lösliche, harzige, nicht flüchtige Substanz.

Offenbar bildet sich bei der theilweisen Zersetzung vom dreifach Chlorantimon Salzsäure, dann salzsaures Anilin und durch dessen Wirkung auf das überschüssige Anilin Diphenylamin.

Ganz bedeutend mehr secundäres Amin, nämlich die doppelte bis dreifache Menge, lieferte mir ein Gemenge von Anilin und Phenol (gleiche Gewichtstheile) mit dreifach Chlorantimon.

Das Reaktionsprodukt war eine krystallinische, mehr oder weniger dunkelbraune Masse mit eingemischtem Metallfittern; es enthielt Diphenylamin, noch unverändertes Phenol, sowie Anilin und zudem ein in Aether nur wenig, in Alkohol aber reichlich lösliches Harz.

Relativ hohe Temperatur, so 300°, fördert die Harzbildung; am besten werden 250—260° nicht überschritten.

Durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure, dann Natronlauge (Entfernung des Anilins und Phenols) und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf, lässt sich das Diphenylamin leicht völlig rein erhalten.

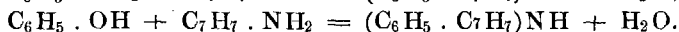
Dasselbe schmolz bei 54° und siedete genau so wie gereinigtes käufliches Diphenylamin bei 294° (uncorr.).

Die Ausbeute an Diphenylamin war unter Umständen eine recht bedeutende und erhielt ich z. B. beim Erhitzen von 20 g Anilin, 20 g Phenol und 17 g dreifach Chlorantimon während 16 Stunden auf 260° 17 g völlig reines Diphenylamin.

Zweifelsohne war ein Theil des secundären Amins aus Anilin und salzsaurem Anilin, der andere und zwar überwiegende Theil aus Anilin und Phenol gebildet worden.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Benzolphenol und *p*-Toluidin oder *p*-Kresol und Anilin liefern, wenn sie mit Chlorzink auf 260—300° erhitzt werden, Phenyl-*p*-tolylamin.



Auch beim Erhitzen von Benzolphenol und *p*-Toluidin mit Chlorcalcium bis 300° bildete sich Phenyl-*p*-tolylamin, aber in nur sehr geringer Menge.

Ausgiebiger entstand das gemischte secundäre Amin bei der Einwirkung von dreifach Chlorantimon auf ein Gemenge von Anilin und *p*-Kresol. Daneben trat auch Diphenylamin auf und wurde metallisches Antimon erhalten.

Das gemischte secundäre Amin entspringt offenbar der Wechselwirkung von Anilin und *p*-Kresol, das Diphenylamin aber derjenigen des Anilins mit seiner Salzsäureverbindung.

Beim Erhitzen von *p*-Toluidin und Benzolphenol mit Phosphorsäureanhydrid erhielt ich kein Phenyltolylamin, sondern nur Ditolylamin.

Durch Chlorzinkammoniak, beim anhaltenden Erhitzen auf 300° und höher, wurde *p*-Kresol in *p*-Toluidin verwandelt, andererseits entstand *Di-p*-tolylxyd.

Das Oxyd krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen oder Nadeln, löst sich ziemlich spärlich in Weingeist, schmilzt bei 165° und ist relativ leicht flüchtig.

Di-*p*-tolyloxyd wurde auch beim Erhitzen des *p*-Kresols mit Chlorzink, sowie mit Chlorzink-Anilin gebildet.

Anilin und Benzolphenol liefern mit überschüssigem Chlorcalcium bei 300^o Diphenylamin, aber nur in geringen Mengen.

Diphenylamin entsteht ferner, und zwar in Begleit von metallischem Antimon und harziger Substanz, bei der Einwirkung von dreifach Chlorantimon schon auf Anilin allein, aber um Vieles reichlicher auf ein Gemisch von Anilin und Benzolphenol.

Zur Umsetzung des Anilins mit reinem salzsaurem Salz gesellt sich in diesem Falle noch die Reaktion mit dem Phenol.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

565. Victor Meyer: Herstellung des reinen Thiophens.

(Eingegangen am 13. November.)

Die Bereitung des Rohthiophens, d. i. eines Gemisches von annähernd gleichen Mengen Benzol und Thiophen, ist nach meinen früheren Publikationen leicht, während die Herstellung des reinen Thiophens aus diesem Rohprodukt eine mühevoll und mit Verlusten verbundene Operation ist.

Im letzten Sommer angestellte Versuche haben aber gelehrt, dass es möglich ist, direkt aus Theerbenzol in einmaliger Operation ein reines, benzolfreies Thiophen zu gewinnen. Die Darstellung des reinen Präparats wird hierdurch zu einer Operation, welche nicht schwieriger ist, als die Gewinnung des Rohthiophens.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass man, durch Beschränkung des angewandten Quantums Schwefelsäure beim Ausschütteln, das Theerbenzol in der Art extrahiren kann, dass nur Thiophen, dagegen kein Benzol mit in Lösung geht. Die so gewonnene Sulfosäure liefert dann bei der trocknen Destillation sofort chemisch reines Thiophen.

Wenn auch hierbei selbstredend nicht alles Thiophen des Theerbenzols gewonnen wird, sondern ein Theil desselben in dem extrahirten Benzol zurückbleibt, so bietet das Verfahren doch den grossen Vortheil, dass nunmehr die weitere umständliche Reindarstellung des Thiophens fortfällt.

Die Versuche mussten naturgemäss im grösseren Maassstab angestellt werden und erschienen daher für Vornahme im Laboratorium nicht geeignet. Sie sind theils in der chemischen Fabrik Griesheim