

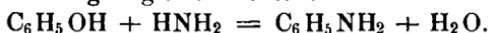
606. V. Merz und P. Müller: »Monophenyl« und Diphenylamin aus Benzolphenol.

(Eingegangen am 4. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ueberführung des Benzolphenols in Monophenylamin (Anilin) ist schon zu verschiedenen Zeiten das Ziel zahlreicher Versuche gewesen.

Zuerst kam wohl nur die wissenschaftliche Frage in Betracht, aber später verknüpfte sich mit dieser das Interesse der Techniker, das für die Farbenindustrie so wichtig gewordene Anilin aus einem im Preise niedrig stehenden Körper darzustellen.

Bei allen diesen Versuchen handelt es sich übrigens immer wieder um die Inwerksetzung folgender Reaction:



Die ersten Versuche in solcher Richtung sind, wie es scheint, in den vierziger Jahren von Laurent und Hofmann¹⁾ ausgegangen. Diese Chemiker erhitzten Phenol mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mehrere Wochen lang auf 100—300°; doch sie erhielten nicht mehr als Spuren der gewünschten Base.

Nach Berthelot²⁾ liefert trockenes Phenol-Ammoniak bei 24stündigem Erhitzen auf 280, ja 350° keine irgendwie erhebliche Menge von Anilin.

Aehnliche, nur wenig erquickliche Erfahrungen machte auch Bolley³⁾, als er das Phenol-Ammoniak in alkoholischer Lösung längere Zeit auf 100° erhielt. Die Ausbeute an Anilin in Form seines schwefelsauren Salzes betrug höchstens 1 Procent des angewandten Phenols.

Dusard und Bardy⁴⁾ theilen mit, dass aus Phenol beim Erhitzen mit Salmiak und rauchender Salzsäure auf 300—320° Anilin und Diphenylamin entstehen; aber Girard und de Laire⁵⁾ widersprechen dieser Angabe. Und bereits früher hatte Berthelot (l. c.) angegeben, dass Salmiak oder Jodammonium auf Phenol auch bei 350° noch nicht einwirken.

Merz und Weith⁶⁾ fanden, dass Phenol durch Chlorzink-Ammoniak bei 280—300° zum Theil in Anilin und Diphenylamin übergehe, ausserdem bildete sich etwas Diphenyloxyd. Die Ausbeute an Aminen betrug hierbei, wie nachträglich erwähnt sei, ca. 20 pCt. vom Gewicht des Phenols.

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie 32, 286.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 157, 109.

³⁾ Jahresbericht f. Chemie 1870, 540.

⁴⁾ Diese Berichte V, 215.

⁵⁾ Ibid. V, 295.

⁶⁾ Ibid. XIII, 1298.

Im Princip das gleiche Verfahren benutzte später Drechsel¹⁾, indem er Phenol mit einer Mischung von Salmiak und Zinkoxyd sehr anhaltend auf 260—300° erhitzte. Auch so entstand neben Anilin secundäres Phenylamin.

Nähere Angaben über die Ausbeutebeträge an Mono- und Diphenylamin aus dem Benzolphenol fehlen noch.

Wir haben daher eine Reihe von Versuchen vorgenommen, um die für eine ausgiebige Darstellung der obigen Amine am besten geeigneten Umstände festzustellen. Ohne Zweifel mussten die hierbei gesammelten Erfahrungen auch der Darstellung homologer Amine aus den ihnen entsprechenden Phenolen zu Gute kommen. (S. demnächst folgende Abhandlung.)

Vor allem aus belangreich für erwähnte Versuche war vermutlich der Gebrauch von normalem, namentlich oxychlorfreiem Chlorzink-Ammoniak.

Wir verschafften uns dieses in folgender Weise: Durch käufliches, d. i. fast immer oxychloridhaltiges, und in einer Retorte eingeschmolzenes Chlorzink wurde bis zum Ueberschuss trockener Chlorwasserstoff geleitet. In ein paar Fällen war die Absorption fast null, meistens jedoch nicht unerheblich. Den überschüssigen Chlorwasserstoff haben wir später durch trockenen Wasserstoff verdrängt und dann in das geschmolzene Chlormetall ganz trockenes Ammoniak geleitet. Die Absorption ging rasch, vollständig und namentlich im Anfang unter starker Temperaturerhöhung vor sich. Als sie vollständig aufgehört hatte, wurde das Chlorzink-Ammoniak im nicht unterbrochenen Gasstrom erkalten gelassen.

So dargestelltes Chlorzink-Ammoniak bildet eine feste, harte, durchsichtige, oft etwas bräunlich gefärbte und an der Luft nicht zerfließende Masse. Sein Ammoniakgehalt entsprach nach zwei Bestimmungen der Formel: $ZnCl_2(NH_3)_2$.

Bei diesen Bestimmungen wurde das Ammoniak durch kochende Natronlauge aus der Zinkverbindung entwickelt und seine Menge mittelst titrirter Säure festgestellt.

Gefunden 19.82 19.81, berechnet 20.00 pCt. Ammoniak.

Phenol und Chlorzink-Ammoniak.

Phenol wurde mit seinem doppelten Gewicht Chlorzink-Ammoniak unter Verschluss durch 40 Stunden auf 310—320° erhitzt²⁾.

¹⁾ Moniteur scientifique 1882, 326.

²⁾ Bei den nachfolgend erwähnten zahlreichen Versuchen in zugeschmolzenen Röhren unterlief leider gar nicht selten Explosion. Dieselbe erfolgte fast immer, obschon nicht etwa eine fortwährende Druckzunahme stattfindet, erst nach längerem Erhitzen, mehreren Stunden.

Die Versuchsröhren enthielten alsdann eine aus zwei Schichten gebildete Masse, von denen die untere, ganz dichte dunkelgrau, die obere gleichfalls compacte aber dunkelbraun und namentlich an der Oberfläche gut ersichtlich nadelig bis blättrig krystallinisch war.

An sonst freien Theilen der Rohrwandung fanden sich einzelne lange Krystallnadeln — jedenfalls noch unverändertes Phenol — und zudem wie Wasser aussehende Flüssigkeitströpfchen. Druck in den Röhren so gut wie null.

Da die Reactionsmasse am Glase sehr fest haftete, so wurde sie meistens im Rohre selbst mit verdünnter Salzsäure erwärmt und diese zeitweise erneuert, wobei eine langsame und nur theilweise Lösung stattfand. Auf der grünlich gefärbten, sauren Solution schied sich ein dunkles Oel aus, das beim Erkalten theilweise erstarrte.

Wir haben die vereinigten Auszüge sammt dem Rückstand mit Aether durchschüttelt (und bei späteren Versuchen auch unter Rückfluss mit Aether erwärmt), in welchem sich das Oel leicht löste. Alle primäre Base musste nun in der salzsauren Lösung, die secundäre dagegen und das noch unveränderte Phenol im Aether enthalten sein.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak schied die zunächst von etwas dunkler, fester Substanz abfiltrirte, saure Lösung einzelne dunkle Oeltropfen aus. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, letzterer mit Aetzkali entwässert und abdestillirt. Das rückständige basische braune Oel ging der grossen Hauptmenge nach von 182—184° über — und es ist dann gewogen worden.

Ohne Zweifel war diese Base Anilin — Carbylaminreaction und die bekannten Farbenreactionen. Auch bildete ihr Acetylderivat (mit Essigsäureanhydrid dargestellt) farblose Krystallblätter vom Schmelzpunkt 112°, ganz so wie das reine Acetanilid.

Nun der Aetherextrakt vom sauren Auszug des Rohrinhalts. Im Aether waren etliche dunkle Flocken suspendirt; sie wurden abfiltrirt, mit nicht in den Aether gerathener gleicher Substanz vereinigt, getrocknet und gewogen¹⁾.

Weitaus am besten bewährten sich nach verschiedentlichem Suchen ausschliesslich angewandte (von Desaga bezogene) Einschmelzröhren aus schwer flüssigem Gase.

Zur Bestimmung der relativ hohen Versuchstemperaturen dienten Quecksilberthermometer mit comprimirtem Stickstoff, welche zeitweise neu controllirt wurden.

¹⁾ Die trockene Substanz bildete ein dunkles, kohleartig aussehendes, in den gewöhnlichen Solventien kaum lösliches Pulver. Stark erhitzt, schmolz sie und zersetzte sich unter beträchtlichem Aufblähen und Ausstossen von gelbem Dampf.

Der Aether ist von noch unverändertem Phenol durch Lauge befreit, dann abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und abdestillirt worden. Zurück blieb eine dunkle, zähflüssige, beim Erkalten blätterig erstarrende Masse mit blumenartigem Geruch. Dieselbe wurde, nach vorausgegangener Destillation, welche von circa 292—296° stattfand, gewogen.

Unverkennbar hatte sich Diphenylamin gebildet. Wir haben dieses Amin, behufs vollständiger Reinigung, aus seiner Lösung in Aether — Petroläther als Salzsäureverbindung gefällt, abgewaschen und dann mit Natronlauge wieder frei gemacht. Nun siedete es wie kätliches, gereinigtes Präparat von 293—294°. Auch krystallisirte eine Probe aus Petroläther in schönen, weissen Blättchen vom normalen Schmelzpunkt 54°.

Der vom salzsauren Diphenylamin getrennte Aether — Petroläther (s. o.) hinterliess eine kaum wägbare Menge ganz dunkle, bleibend zähflüssige, geranienartig riechende Substanz — vermuthlich Diphenyloxyd.

Schliesslich würde das dem ersten ätherischen Auszuge mit Lauge entzogene Phenol durch Salzsäure wieder frei gemacht, mittelst Aether isolirt, dann destillirt und gewogen.

Zwei weitere Versuche sind mit derselben Mischung von Phenol und Chlorzink-Ammoniak, auch unter Einhaltung der gleichen Operationsdauer aber bei höherer Temperatur, nämlich 320—330° und 350—360°, ausgeführt worden.

Die Reactionsmasse sah im zweiten Falle noch ungefähr so aus wie beim schon beschriebenen Versuch; im letzten Fall war sie viel dunkler gefärbt und zudem ihre Schichtenbildung nicht so gut ersichtlich.

Bei keinem dieser Versuche zeigten sich an der Rohrwand Phenolnadeln, aber um so mehr Wassertropfen. Nur der letzte Versuch brachte geringen, bleibenden Druck mit sich.

Nachfolgend sind die Ausbeuten an primärem und secundärem Phenylamin in Procenten vom Gewicht des benutzten Phenols angegeben, und dazu kommt noch die kohleartige Substanz, so wie das zurückerhaltene Phenol.

Versuchsmengen: Je 20 g Phenol und 40 g Chlorzink-Ammoniak.
Versuchsdauer: 40 Stunden.

Temperatur	315—320°	320—330°	350—360°
Anilin	24	22.5	31.5 pCt.
Diphenylamin	19.5	40.0	40.0 »
Kohleartige Substanz	1.0	0.5	10.0 »
Unverändertes Phenol	50	27.5	12.5 »

Aus diesen Versuchen ergibt sich im Vergleiche zu früheren Erfahrungen, dass die Einwirkung des Chlorzink-Ammoniaks auf das Phenol bei Temperaturen oberhalb 300° bedeutend zunimmt. Immer entsteht neben dem primären Phenylamin auch sehr viel secundäre Base. Ungefähr 340° sind nicht zu überschreiten, weil andernfalls kohleartige Substanz in grosser Menge auftritt.

Phenol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak.

Zieht man die grosse Tendenz des Chlorzinks Doppelsalze zu bilden in Betracht, so lässt sich annehmen, dass zum Chlorzink-Ammoniak gefügter Salmiak dessen Reactionsvermögen auf das Phenol erhöhen wird. Auch kommt hinzu, dass ein solcher Zusatz der Bildung von Zinkoxychlorid, bei etwaiger theilweiser Zersetzung des normalen Chlorids durch entstandenes Anilin und Wasser, entgegenwirken muss.

Die zahlreichen, mit einer Mischung aus Phenol, Chlorzink-Ammoniak plus Salmiak ausgeführten Versuche haben denn auch wesentlich bessere Aminaubeuten geliefert, als die Versuche ohne Salmiak.

Um von den unter solchen Umständen erlangten Resultaten ein übersichtliches Bild zu geben, sind die Versuche tabellarisch zusammengestellt worden — und zwar geordnet: a) nach steigenden Temperaturen, und bei gleicher Temperatur, b) nach der Zeitdauer des Erhitzens, c) nach steigenden Chlorzink-Ammoniak- und Salmiakmengen.

Die Reactionsmassen hatten im Durchschnitt ungefähr dasselbe Aussehen, wie bei den ohne Salmiak ausgeführten Versuchen. Druck in den Röhren äusserst schwach oder null.

Bei Verarbeitung der Reactionsproducte diente das schon beschriebene Verfahren.

In den meisten Fällen sind wir von 20 g Phenol ausgegangen.

Die Amine wurden vor der Wägung fast immer destillirt, übrigens ihr Gewicht (wie auch schon bei den frühern Versuchen) mit 0.2 bis 0.3 g Zuschlag versehen, nämlich je nach der Grösse des benutzten Destillirkolbens und auf Grund von Controllversuchen.

Die Ausbeute an Aminen ist in Procenten vom Gewicht des Phenols angegeben.

(Vergleiche folgende Tabelle auf Seite 2906.)

Ueberblickt man obige und die ihr vorangegangene Tabelle, so lässt sich nicht verkennen, dass die Umsetzung des Phenols und Chlorzink-Ammoniaks durch mitangewandten Salmiak gefördert wird. Weiter ergibt sich, wenigstens im Ganzen und Grossen, dass die Totalausbeute an Aminen zunimmt mit der Menge des angewandten Chlorzink-Ammoniaks und Salmiaks, so wie mit der Zeitdauer und der Höhe des Erhitzens; die ganz überwiegende Hauptreaction ist

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Stunden	40	40	20	20	40	40	20	20	40	40	40	10	20	40
Temperatur	280 bis 300°	280 bis 300°	310 bis 320°	320 bis 330°	320 bis 330°	320 bis 340°	330°	330° bis 340°	330 bis 340°	330 bis 340°	330 bis 340°	340 bis 350°	340 bis 350°	350 bis 360°
Phenol	20	20	20	20	20	20	10	10	20	20	20	20	10	10 g
Chlorzink-Ammoniak	40	40	40	40	40	20	40	40	10	10	20	40	20	20 g
Salmiak	4	4	4	4	4	20	4	40	10	10	20	4	2	2 g
Anilin	39.5	40	30	32.5	35	46	44	58.5	18	20	44	40	32.5	15 pCl.
Diphenylamin	23.5	27.5	40	41	42.5	26	38	14	24	27.5	40	16	40.5	25 »
Kohlartige Substanz	1	0.5	2	2	1.5	1.5	4	—	—	1.0	1.5	0.8	3.5	34 »
Unverändertes Phenol	28	26	21	16	16.5	18	6	15	52	48	9	41	8.5	4 »

übrigens nach 20 Stunden vollendet. Ungefähr 340—350° sind nicht zu überschreiten, weil andernfalls kohleartige Substanz in hohem Betrage entsteht.

Das Verhältniss der Anilin- und Diphenylaminmengen gestaltet sich um so mehr zu Gunsten der secundären Base, je weniger Chlorzink-Ammoniak und besonders Salmiak (also am besten O Salmiak) man anwendet, und je länger und höher man erhitzt. Stark überschüssiger Salmiak wirkt der Bildung des Diphenylamins offenbar entgegen. (Näheres hierüber später.)

Phenol, Zinkoxyd und Salmiak.

Aehnlich wie Chlorzink-Ammoniak musste auf das Phenol eine Mischung von Zinkoxyd und Salmiak wirken, aus der ja zunächst jener erste Körper, allerdings in Begleit des nicht erwünschten Wassers entstehen wird.

Auf ein derartiges Verfahren hat sich, wie bereits erwähnt wurde, Drechsel ein Patent in England ertheilen lassen.

Nach Drechsel sollen 10 Theile Phenol, 4 Theile Salmiak und 3 Theile Zinkoxyd im Autoclav während 40 Stunden auf 260—300° erhitzt werden, wobei neben Anilin auch Diphenylamin entstehe.

Wir erzielten beim genauen Einhalten dieser Vorschrift, welche übrigens auf ein Molekül Phenol nicht mehr als 0.7 Moleküle Salmiak nehmen lässt (Verhältniss des Zinkoxyds zum Salmiak dagegen wie 1:2 Moleküle) nur wenig befriedigende Resultate; aber bei Benutzung der drei- oder sechsfachen Zinkoxyd- und Salmiakmenge, zudem Steigerung der Temperatur auf 330—340° wurden gute Ausbeuten an Mono- und Diphenylamin erhalten.

Die bezüglichen Versuche sind in gleicher Weise wie diejenigen mit Chlorzink-Ammoniak ausgeführt worden. Auch sah der Röhreninhalt ungefähr ebenso aus, wie nach der Reaction des Phenols mit dem Chlorzink-Ammoniak. Druck in den Versuchsröhren null oder so gut wie null.

Wir verarbeiteten die Reaktionsmassen auch hier nach dem früher beschriebenen Verfahren.

Nachfolgende Tabelle auf Seite 2908 zeigt die Versuchsergebnisse:

Die hier mitgetheilten Resultate bestätigen im Allgemeinen, was über die Reaktionsverhältnisse des Phenols mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak, insbesondere auch über den störenden Einfluss des letzteren Salzes auf die Diphenylaminbildung gesagt wurde.

Die Mischung von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak reagirt mit dem Benzolphenol, wie übrigens a priori anzunehmen war, etwas leichter als das Zinkoxyd-Salmiakgemisch. In der That wirkt jene bei 310° ungefähr schon so wie dieses erst bei 330°; auch begünstigt sie

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.
Stunden . . .	40	40	20	40	20	20	40	40	20	20	20	40	40	40	20	40	7
Temperatur	280 bis 300 ^o	280 bis 300 ^o	290 bis 300 ^o	300 bis 310 ^o	300 bis 310 ^o	300 bis 320 ^o	320 bis 340 ^o	340 ^o	340 bis 350 ^o	340 bis 360 ^o	350 bis 360 ^o	350 bis 360 ^o	390 bis 395 ^o				
Phenol . . .	40	10	20	20	20	20	20	10	20	20	20	10	20	10	20	20	10 g
Zinkoxyd . .	12	18	18	18	18	18	9	18	18	18	3	3	18	3	18	36	9 g
Salmiak . . .	16	24	30	24	30	40	30	12	40	24	24	4	24	4	24	48	12 g
Anilin	14	38	35	27	55	55	52	42	47	44	40	15	43	14	37	53.5	36 pCt.
Diphenyl- amin	6	7	5	4.5	12.5	20	10	30	30	31	17	40	22	35	23.5	23	24 »
Kohleartige Substanz.	0.5	1	1	1.5	1	2	2	3	2	1.5	3.5	4	2	3.5	9	2	15.5 »
Unverändert. Phenol . . .	71	46	55	48	30	16	25	16.5	12	18	27	25	20	—	14.5	11	16.5 »

in höherem Grade die Bildung von secundärem Amin und nicht anders diejenige der kohleartigen Substanz.

Phenol, Bromzink-Ammoniak und Bromammonium.

Mit etwelcher Wahrscheinlichkeit liess sich annehmen, dass das Bromzink-Ammoniak auf Phenol ungefähr ebenso einwirken würde, wie die entsprechende Chlorzinkverbindung.

Behufs Darstellung des Bromzink-Ammoniaks wurde durch käufliches geschmolzenes Bromzink bis zum völligen Ueberschuss und dann bis zum Erkalten des Reactionsproductes trockenes Ammoniak geleitet. Absorptions- und sonstige Erscheinungen glichen denen bei der Bereitung des Chlorzink-Ammoniaks.

Die Bromzinkverbindung war glasartig, durchscheinend, sehr spröde und in der Regel bräunlich gefärbt. Sie unterschied sich durch grössere Hygroskopicität wesentlich vom Chlorzink-Ammoniak.

Ammoniakgehalt der Bromzinkverbindung (analytisches Verfahren siehe beim Chlorzink-Ammoniak):

Gefunden 11.83 und 12.03, berechnet für $ZnBr_2(NH_3)_2$ 13.03 pCt. Ammoniak.

Ohne Zweifel war das käufliche Bromzink nicht frei von basischem Salz — und wir haben dem Bromzink-Ammoniak, schon um es normal zu machen, Bromammonium zugesetzt.

Der Inhalt der Versuchsröhren bestand in der Regel auch hier aus einer zweischichtigen, unten graugrünen, dichten, oben nahezu schwarzen, verflacht nadelig bis blätterig krystallinischen Masse. Durchweg reichliche Wasserbildung. Geringer Druck. Beim Oeffnen der Röhrencapillare entwich etwas mit schwach bläulicher Flamme brennbares Gas.

Versuchsergebnisse.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stunden	20	20	20	20	20
Temperatur	280–290°	280–290°	290°	330–340°	330–340°
Phenol	20	20	20	20	20 g
Bromzinkammoniak . .	40	40	20	40	40 »
Bromammonium . . .	8	40	4	8	40 »
Anilin	34	39	25	30	41 pCt.
Diphenylamin	42.5	31	32.5	41	31.5 »
Kohleartige Substanz .	—	—	1.0	4	—
Unverändertes Phenol .	19.5	25	37	20	20 »

Zuzüglich sei noch einiger Versuchsergebnisse mit einem Gemenge aus

Phenol, Zinkoxyd und Bromammonium gedacht.

Je 10 g Phenol, 9 g Zinkoxyd und 22 g Bromammonium (1 Molekül Oxyd auf 2 Moleküle Ammoniumsalz) wurden bei den Versuchen a, b und c) 40 Stunden a) auf 290°, c) auf 340°, b) 20 Stunden gleichfalls auf 340° erhitzt.

Versuchsergebnisse.

	a	b	c
Anilin	22	33	31.5 pCt.
Diphenylamin	16	30	38 »
Kohleartige Substanz	1	5	3 »
Unverändertes Phenol	55	22	20.5 »

Phenol, Magnesiumoxyd und Salmiak.

Interesse hatte zu erforschen, ob sich das Zinkoxyd nicht durch die wohlfeilere Magnesia ersetzen lasse.

a) Zunächst wurden 20 g Phenol mit 8.8 g Magnesiumoxyd und 24 g Salmiak 40 Stunden lang auf 340—350° erhitzt.

Der sonst homogene krystallinische Röhreninhalt war nach oben ganz dunkel, unten aber nur grau gefärbt. In der Masse selbst fand sich auch dunkles Oel vor und an den Rohrwandungen in kleinen Tropfen Wasser.

b) Wir haben den obigen Versuch bei 310—320° und mit einem Plus von 20 pCt. Salmiak, sonst übereinstimmend wiederholt. Die Reaktionsmasse sah bis an hellere Färbung gleich aus.

Versuchsergebnisse.

	a	b
Anilin	45	35 pCt.
Diphenylamin	20	16 »
Kohleartige Substanz	4	1 »
Unverändertes Phenol	21	42.5 »

Wie die fast immer beobachtete Schichtenbildung in den Versuchsröhren zeigt, findet beim Erhitzen eine Entmischung der Ingredientien

statt, wodurch ihre Wechselwirkung natürlich beeinträchtigt resp. sehr verzögert werden muss.

Durch reichlichen Zusatz von nicht schmelzender, indifferenten Substanz, so von feinem, reinem Quarzsand oder ausgeglühter Kieselguhr wurde eine bleibend innige Berührung des Phenols mit den Ammoniak-Zinksalzen zu erhalten gesucht.

Der Inhalt der Versuchsröhren liess unter solchen Umständen nicht direct eigentliche Entmischung wahrnehmen, besass aber doch nicht überall die gleiche Beschaffenheit, sondern sah in seinen höheren Theilen, namentlich bei Anwendung von Kieselguhr, viel dunkler gefärbt aus als in tieferen.

Die kieselguhrhaltige Masse war durchweg locker und aus dem Versuchrohr leicht zu entfernen, wogegen die untern Theile der sandhaltigen Masse, zweifelsohne in Folge theilweiser Entmischung, nicht unerheblich cohärierten.

Versuchsergebnisse.

1. Mit Sandzusatz.

	I.	II.
Stunden	20	10
Temperatur	320—330°	330—340°
Phenol	30	20 g
Chlorzink-Ammoniak	60	40 »
Salmiak	6	4 »
Sand	60	40 pCt.
Anilin	34	29 »
Diphenylamin	45	16 »
Unverändertes Phenol	15.5	54 »

2. Mit Kieselguhrzusatz.

	I.	II.	III.	IV.
Stunden	40	40	20	40
Temperatur	ca. 320°	ca. 320°	ca. 320°	ca. 320°
Phenol	20	20	20	20 g
Chlorzink-Ammoniak	20	40	40	40 »
Salmiak	20	20	4	4 »
Kieselguhr	5	5	5	5 »
Anilin	42	38	37.5	33 pCt.
Diphenylamin	38	41	27.5	32.5 »
Unverändertes Phenol	14	14	30	29 »

Der Einfluss des Sand- beziehungsweise Kieselguhrzusatzes auf die Ausbeute an Aminen aus dem Benzolphenol ist bei diesen Versuchen mit kleinen Mengen unerwarteter Weise nur sehr gering (vergleiche frühere Versuche).

Phenol und Salmiak allein.

Nach Berthelot (l. c.) wirkt Salmiak bei 350° so gut wie nicht auf Phenol ein.

Wir erhitzen 20 g Phenol mit 40 g Salmiak während 40 Stunden auf 330—350°. Der Röhreninhalt bildete eine krystallinische, unten fast weisse, nach oben aber dunkel werdende Masse. Wasser liess sich nicht erkennen. Druck null. Nach üblichem Verfahren konnten, aber in nur geringer, unwägbarer Menge Anilin (Geruch; Chlorkalk- und Carbylaminreaction) und Diphenylamin (Geruch; Blaufärbung der Lösung in conc. Schwefelsäure mit salpetriger Säure), nachgewiesen werden. Jedenfalls war der Reactionsbetrag bei 350° noch ganz unerblich.

Daher ist die gleiche Phenol- Salmiakmischung bei einem zweiten Versuche 20 Stunden lang auf 370 bis 400° erhitzt worden. Der Röhreninhalt war nunmehr durch die ganze Masse völlig dunkel gefärbt. Offenbar hatte theilweise Verkohlung stattgefunden; auch machte sich der Geruch nach Salzsäure bemerkbar und liessen sich Wassertröpfchen wahrnehmen.

Versuchsergebniss.

Anilin	4.0 pCt.
Diphenylamin	15.5 »
Kohleartige Substanz	14.5 »
Unverändertes Phenol	62.5 »

Phenol, Salmiak und Chlorzink.

Zum Phenol und Salmiak gesetztes Chlorzink beschleunigte die Bildung von Phenylaminen, obwohl lange nicht in vorausgesetztem Betrage.

20 g Phenol wurden mit 20 g Salmiak und 20 g Chlorzink durch 20 Stunden auf 330—350° erhitzt. Im Versuchsrohre fand sich dunkelbraunes Oel über einer weissen, krystallinischen, compacten Masse.

Erhalten:

Anilin	4 pCt.
Diphenylamin	3 »
Kohlenartige Substanz	1.5 »
Unverändertes Phenol	88 »

Phenol, Salmiak und Salzsäure.

Dusard und Bardy¹⁾ geben an, dass Salmiak in Gegenwart von rauchender Salzsäure bei 300—320° auf Phenol unter Bildung u. a. von Diphenylamin und etwas Anilin einwirke. Girard und de Laire (l. c.) widersprechen dieser Angabe.

Phenol, Salmiak und rauchende Salzsäure, je 6, 15 und 12 Theile wirkten bei 300° und 20stündigem Erhitzen in der That noch gar nicht aufeinander ein.

Als wir aber eine identische Mischung wieder 20 Stunden nun auf 320° erhitzen, fand eine geringe Reaction statt. Das erhaltene Anilin reichte gerade aus, um es durch die üblichen Reactionen zu identificiren, und auch Diphenylamin war nicht viel mehr entstanden. Ausserdem hatte sich etwas dunkle kohlige Substanz gebildet.

Die identische Wiederholung dieses Versuches lieferte so gut wie dasselbe Resultat.

Diphenylamin, Salmiak und Chlorzink-Ammoniak.

Wie eine Durchsicht der Versuchsergebnisse mit Phenol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak zeigt, wirkt letzterer Körper der Bildung von Diphenylamin entgegen und so war zu vermuthen, dass aus diesem Amin selbst beim Erhitzen mit Salmiak und Chlorzink-Ammoniak Anilin entstehen würde.

10 g Diphenylamin und 20 g Salmiak wurden 20 Stunden bei 350—360° erhalten. Der krystallinische Rohrinhalt war der Hauptmenge nach weiss, nur in den höchsten Theilen etwas grau gefärbt.

Auf Anilin untersucht, lieferte er 0.5 g dieser Base. Daneben waren Spuren kohleartiger Substanz entstanden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 20 g Diphenylamin und 20 g Salmiak mit 40 g Chlorzink-Ammoniak gleichfalls 20 Stunden wieder auf 350—360° erhitzt.

Die Verarbeitung der Reaktionsmasse, welche aus einer fast weissen untern und einer blättrig krystallinischen, rothbraunen oberen Schicht bestand, brachte:

1.6 g Anilin, etwas kohleartige Substanz und 17.2 g noch unverändertes Diphenylamin.

Relativ leichter als am secundären Phenylamin vollzieht sich die Umbildung zu primärem Amin am β -Dinaphtylamin, wie von Herrn Chr. Ris²⁾ übernommene Versuche darthun.

¹⁾ Jahresber. für Chemie 1872, 639.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2016.

Diphenylamin und Salzsäure.

Durch Salzsäure beim starken Erhitzen werden das β -Dinaphtylamin, β -Naphtylphenylamin und noch andere die β -Naphtylgruppe enthaltende Amine in primäre Amine und in β -Naphtol zersetzt.

Nach diesen Erfahrungen erschien angezeigt, das Verhalten auch des Diphenylamins unter solchen Umständen festzustellen.

Wir erhitzten 2.5 g käufliches, sorgfältig umkrystallisiertes Diphenylamin (Schmelzpunkt 54°) mit 5 g conc. Salzsäure 20 Stunden auf 320° .

Das Versuchsrohr enthielt ein dunkles Oel, eine feste, grünlich-graue Masse und ausserdem die ziemlich helle, wässrige Flüssigkeit. Druck im Rohr beinahe null. Auffallender Weise roch die Reactionsmasse unverkennbar nach Schwefelwasserstoff (auch durch Bleipapier nachgewiesen) — aller Wahrscheinlichkeit nach in Folge des Vorkommens von Spuren eines Thiophenderivates im doch gereinigten Diphenylamin.

Bei einem zweiten, ganz analog wie früher ausgeführten Spaltungsversuche wurden auf 5 g Diphenylamin erhalten:

Anilin	1.0 g
Phenol	0.8 »
Kohleartige Substanz .	0.2 »
Unveränd. Diphenylamin	2.2 »

Autoclavversuche.

Da die Röhren nach dem Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak keinen oder doch so gut wie keinen Druck enthielten, so erschien um so mehr angezeigt, Versuche auch mit etwas grösseren Mengen, also in einem Autoclav und zwar mit Manometer vorzunehmen, um einmal die Ausbeute an Aminen unter derartigen Umständen und ferner den bei der normalen Versuchstemperatur herrschenden Druck kennen zu lernen.

Durch gütige Vermittelung des Herrn Dr. Bindschedler, Director bei der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, erhielten wir einen für solche Zwecke tauglichen eisernen, inwendig mit Ausnahme des Deckels emaillirten Autoclav.

Derselbe befand sich in einem, mit Thermometer versehenen Metallbade. Das Temperaturverhältniss im Metallbade und im Innern des Autoclavs wurde durch besondere Versuche ermittelt. Die Dichtung geschah wie üblich durch Bleiverschluss.

Wir erhitzten eine Mischung aus Phenol, Chlorzink-Ammoniak, Salmiak und eventuell Kochsalz oder Kieselguhr meistens in 2 — 3 Etappen 20 Stunden lang auf 310 — 320° (Temperatur im Autoclav selbst).

Bei 300° betrug der Druck ungefähr 15, bei 320° schon 22—25 Atmosphären. Nur ein einziges Mal beobachteten wir bei letzterer Temperatur während 1½—2 Stunden 27 Atmosphären Pression.

Nach dem Erkalten zeigte das Manometer in der Regel noch 1—1½ Atmosphären Druck und beim Oeffnen des Ventils entwich etwas Gas.

Nun die einzelnen Versuche.

I. 250 g Phenol wurden mit 500 g Chlorzink-Ammoniak und 50 g Salmiak erwähnte Zeit auf erwähnte Temperatur erhitzt.

Der Autoclavinhalt roch zugleich nach Diphenylamin und Phenol. Er bestand aus einer fast schwarzen, blättrig krystallinischen Substanz mit reichlich eingemischtem Oel und einer darunter befindlichen festen, harten, in ihren tieferen Theilen gelblichen, nach oben aber dunkel gefärbten Masse.

II. Der obige Versuch ist mit 200g Phenol sonst durchaus analog wiederholt worden. Beschaffenheit des Autoclavinhaltes ungefähr wie früher.

III. Behufs gänzlicher oder mindestens theilweiser Unterdrückung der Schichtenbildung wurden zu 100g Phenol, 200g Chlorzink-Ammoniak und 20g Salmiak 520g Kochsalz gesetzt. Sonst übereinstimmendes Verfahren.

Die Reactionsmasse war in der Mitte nur grau, nach aussen dunkler, dicht an der Autoclavwandung fast schwarz gefärbt; ihre unteren, besonders compacten und harten Theile zeigten blos hellgrünliche bis grünliche Färbung. Beträchtliche Entmischung offenbar.

IV. Daher wurden bei einem vierten Versuche mit 125g Phenol, 250g Chlorzink-Ammoniak und 50g Salmiak statt Kochsalz 100g ausgeglühte Kieselguhr angewandt. Alles Uebrige gleich.

Wiederum besass der Autoclavinhalt einen helleren Kern, dunklere Färbung nach den Wandungen hin, am stärksten jedoch zunächst dem Boden. Der dunkleren Färbung entsprach auch geringere Beweglichkeit. Indessen irgendwelche Schichtenbildung war nicht zu erkennen.

V. Da Kieselguhr die Wärme nur schlecht leitet, so ist der Autoclavinhalt bei einem letzten Versuche mit 150g Phenol, 300g Chlorzink-Ammoniak, 30g Salmiak und 100g Kieselguhr nach den zwei ersten Etappen des Erhitzens vollständig durchgerührt worden. Derselbe war nun gleichmässig dunkel gefärbt.

Behufs angenäherter Analyse wurden die einzelnen Reactionsmassen (eventuell unter Zusatz einer bekannten Kochsalzmenge) zerrieben, abgewogen und dann eine abgewogene Fraction auf den Versuch verwandt.

Wir benutzten hierbei entweder das schon beschriebene Verfahren oder aber das Anilin und Diphenylamin in besagter Fraction wurden, nach Zusatz von Natronlauge, mit Wasserdampf herausdestillirt und dann in üblicher Weise getrennt. Aus dem alkalischen Rückstand ist das unveränderte Phenol durch Säure frei gemacht und, nach der Destillation mit Wasserdampf, mittelst Aether isolirt worden.

Resultate der Autoclavversuche.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Anilin	14	21.5	27.5	29	28.5 pCt.
Diphenylamin	29	24.5	19	17	31.5 »
Kohleartige Substanz . .	14	15	7.5	—	— »
Unverändertes Phenol . .	37	36	41.5	—	15.5 »

An den, gegenüber den Versuchen in kleinerem Maassstabe mangelhaften Aminausbeuten ist die ungleichmässige Durchwärmung der grösseren Masse jedenfalls zum Theil schuld. Ueberraschen muss das sehr reichliche Auftreten von kohleartiger Substanz bei den Versuchen I und II mit starker Schichtenbildung.

Bei Versuch IV und mehr noch Versuch V war der Autoclavverschluss zeitweise mangelhaft und haben die Ausbeuten dadurch gelitten.

Zusammenfassung.

Benzolphenol und Chlorzink-Ammoniak liefern etwas oberhalb 300° ausgiebig Anilin und Diphenylamin. — Bei circa 350° wurden 70 pCt. vom Gewicht des Phenols an diesen Aminen erhalten.

Zum Phenol und Chlorzink-Ammoniak gefügter Salmiak veranlasst, dass die Reaction ohne Zweifel bei niedrigerer Temperatur beginnt und überhaupt noch ausgiebiger verläuft.

Im Ganzen und Grossen nehmen die Aminausbeuten zu mit dem Ueberschuss an Chlorzink-Ammoniak und Salmiak, ferner mit der Zeitdauer und innerhalb gewisser Grenzen mit der Höhe des Erhitzens.

Besonders geeignet ist eine Temperatur zu etwa 330°. Die völlig überwiegende Hauptreaction vollzieht sich in den 20 ersten Stunden. Ausbeute an Mono- und Diphenylamin bis über 80 pCt. vom Gewicht des Benzolphenols. Nebenbei entsteht etwas kohleartige Substanz. Ihre Menge wächst rasch oberhalb 340—350°, weshalb so hohe Temperaturen zu vermeiden sind.

Das Verhältniss des primären und secundären Amins gestaltet sich um so mehr zu Gunsten des letzteren je weniger Chlorzink-Ammoniak und Salmiak angewandt und zudem je länger und höher erhitzt wird.

Besondere Versuche zeigen übrigens, dass beim Erhitzen des Diphenylamins mit Salmiak oder noch besser mit Salmiak und Chlorzink-Ammoniak Anilin entsteht.

Nach Art des Chlorzink-Ammoniaks, aber im Ganzen bei gleicher Temperatur in einem etwas geringeren Betrage reagirt mit dem Benzolphenol auch eine Mischung von Zinkoxyd und Salmiak. Ueberschüssiger Salmiak hemmt selbstverständlich auch hier die Bildung des Diphenylamins.

Ungefähr gleich wirksam wie Chlorzink-Ammoniak und Chlorammonium erwiesen sich die correspondirenden Bromverbindungen.

Das Zinkoxyd lässt sich in der Mischung mit Salmiak durch Magnesia ersetzen. Doch steht die letzte Mischung in Wirksamkeit der ersten nach.

Salmiak allein reagirt mit dem Phenol bei 350° noch sehr wenig, aber recht merklich bei 400° unter Bildung von primärem und secundärem Phenylamin. — Mitangewendetes Chlorzink erhöhte das Reaktionsvermögen des Salmiaks, doch weniger als erwartet wurde.

Noch sei erwähnt, dass concentrirte Salzsäure auf das Diphenylamin bei 300° nicht einwirkte, aber bei 320° einen erheblichen Theil desselben in Anilin und Phenol zersetzte.

Autoclavversuche mit Phenol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak ergaben nicht so gute Ausbeuten an Mono- und Diphenylamin wie die Versuche im Glasrohr. Hieran scheint die vollständigere Entmischung der Ingredientien und, bei Aufhebung dieser mit Kieselguhr, die schlechte Wärmeleitung in der Wirkung Schuld zu sein. Der Druck bei diesen Versuchen (Temperatur gegen 320°) betrug durchschnittlich 20—25 Atmosphären.

Ueber die Umwandlung von Homologen des Benzolphenols in die ihnen entsprechenden primären und secundären Amine, soll demnächst berichtet werden.

Zürich, Universitätslaboratorium.