

199. W. Autenrieth und Georg Thomae: Die Übertragung des Prinzips der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode auf Säure-anhydride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 3. Mai 1924.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit haben wir vor kurzem mitgeteilt, daß durch mehrstündiges Kochen verschiedener aromatischer Monocarbonsäuren mit einem Überschuß von Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß deren Anhydride mit guter Ausbeute entstehen. A. Kaufmann und A. Luterbacher¹⁾ erhielten beim Erhitzen aromatischer Säuren in Benzol- oder Xylol-Lösung mit Essigsäure-anhydrid ebenfalls die Anhydride der betreffenden Säuren, und sie nehmen hierbei an, daß die Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels wie Benzol oder Xylol, ebenso wie es der Überschuß an Acetanhydrid bei den Versuchen von Autenrieth ist, als wesentlich reaktionsfördernd wirkt. Auch Kaufmann und Luterbacher haben bei ihren Versuchen keine gemischten Essigsäure-anhydride isolieren können; wohl aber entstand Benzoessäure-anhydrid aus Benzoessäure in Benzol-Lösung zu 81.4 %, in Xylol-Lösung sogar zu 86 % d. Th. Diese Ergebnisse sind verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß die gemischten Essigsäure-anhydride, falls sie zuerst entstehen, durch längeres Erhitzen in einfache Anhydride zerfallen, wie dies für die gemischten Essigsäure-anhydride verschiedener Fettsäuren seinerzeit nachgewiesen wurde (Autenrieth). Eine solche Spaltung haben A. Einhorn und R. Seuffert²⁾ auch für verschiedene der von ihnen aus Säure und Säurechlorid bei Gegenwart von Pyridin und unter guter Kühlung erhaltenen gemischten, rein aromatischen Anhydride bestimmt nachgewiesen. So zerfällt das Benzoesäure-acetylsalicylsäure-anhydrid bei 20-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in Benzoessäure-anhydrid und Acetylsalicylsäure-anhydrid.

Gustav Heller⁴⁾ gelangte auf einem anderen Wege zu gemischten Anhydriden einiger aromatischer Aminosäuren, nämlich durch Benzoylieren der letzteren in verdünnt soda-alkalischer Lösung unter Eiskühlung mit Benzoylchlorid. Auf diese Weise erhielt Heller aus *m*-Amino-zimtsäure das [*m*-Benzoylamino-zimtsäure]-benzoessäure-anhydrid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Höchst bemerkenswert ist die von Heller gemachte Annahme, daß die von Heller und Tischner⁵⁾ durch Erhitzen von *p*-Aminobenzoyl-benzoessäure mit Essigsäure-anhydrid erhaltene und ursprünglich als *p*-Benzoylamino-benzoessäure-cycloid bezeichnete Substanz nach späteren Untersuchungsergebnissen als [*p*-Benzoylamino-benzoessäure]-essigsäure-anhydrid aufzufassen ist. Ebenso konnte Heller aus *p*-Aminobenzoyl-zimtsäure durch Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid während 1 Stde. und darauffolgende Zugabe von viel Wasser das gemischte Essigsäure-anhydrid der *p*-Benzoylamino-zimtsäure darstellen. Bis jetzt hat Heller auf diese Weise nur von acetylierten aromatischen Amino-

1) B. 20, 3188 [1887] und 57, 423 [1924]. 2) B. 42, 3483 [1909].

3) B. 43, 2988 [1910].

4) B. 46, 3974 [1913]. Wir bedauern recht lebhaft, auf diese interessante Arbeit von Hrn. Prof. Heller in unserer Abhandlung über einfache und gemischte Säure-anhydride (l. c.) nicht hingewiesen zu haben.

5) B. 43, 2578 [1910].

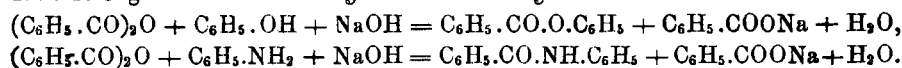
säuren gemischte Anhydride erhalten, während die Versuche von Kaufmann und Luterbacher sowie die von uns mit aromatischen Monocarbonsäuren bei ähnlicher Arbeitsweise angestellten mit fast theoretischer Ausbeute zu einfachen Säure-anhydriden geführt haben.

Hr. Prof. Rupe⁶⁾ hatte die Liebenswürdigkeit, uns auf eine von ihm gemachte Beobachtung aufmerksam zu machen, daß nämlich bei der Reduktion der Methylene-campher-carbonsäure mit Zink und Essigsäure nach merkwürdig verlaufender Reaktion das gemischte Anhydrid der Essigsäure und der Methylene-campher-carbonsäure, $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3, \\ CO \end{matrix}$

entsteht. Da die Reaktion ohne Salzsäure-Zusatz nicht in diesem Sinne verläuft, so wirkt das zunächst entstehende Zinkchlorid wohl als Katalysator, ähnlich wie bei der Zinckeschen Synthese der Benzol-Homologen (Rupe).

Dem einen von uns ist es, gemeinsam mit H. Bauer in der letzten Zeit geglückt, unter Änderung der Gerhardt'schen Arbeitsweise, aus trockenem *m*-nitro-benzoesaurem Natrium und Benzoylchlorid bei Gegenwart von viel Aceton und unter guter Kühlung, das schön krystallisierende Benzoesaure-*m*-nitrobenzoesaure-anhydrid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (1.3), rein darzustellen. Zum Gelingen dieser Reaktion gehören die Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, wie Aceton, und gleichzeitig gute Kühlung.

Die einfachen aromatischen Säure-anhydride sind gegen die Einwirkung von Wasser, Alkalicarbonat-Lösung und verd. wäßrige Alkalilauge recht beständig. Die Mehrzahl derselben wird erst bei längerem Kochen mit Wasser unter Rückfluß vollständig hydrolysiert. Es lag daher für uns der Gedanke nahe, die Säure-anhydride nach Art der Schotten-Baumann'schen Benzoylierungsmethode, also bei Gegenwart von verd. Natronlauge, auf ein- und mehrwertige Phenole sowie auf primäre und sekundäre Basen einwirken zu lassen. Die Ergebnisse der ausgeführten Versuche haben unseren Erwartungen entsprochen; die Reaktionen zwischen Benzoesaure-anhydrid und alkalischen Phenol- bzw. Anilin-Lösungen vollziehen sich z. B. streng im Sinne der folgenden Gleichungen:



Zum Gelingen dieser Reaktionen ist ein Erwärmen des betreffenden wäßrig-alkalischen Gemisches notwendig, damit die meist festen, krystallisierenden aromatischen Anhydride zum Schmelzen gebracht werden, weil sie nur dann in Reaktion treten können. Mit Anhydriden, die über 100° schmelzen, ist daher die Umsetzung nur unvollständig, während bei den niedriger schmelzenden, selbst bei stark verdünnten wäßrig-alkalischen Phenol- oder Anilin-Lösung, die Reaktion glatt eintritt. Ein Überschuß an Säure-anhydrid, etwa die doppelte Menge der Theorie, erhöht die Ausbeute an den betreffenden Phenylestern nur unbedeutend, an Aniliden aber ziemlich stark.

Bemerkenswert ist bei diesen Umsetzungen die Wirkungsweise der Natronlauge; bei einem Überschuß an letzterer, ebenfalls die doppelte Menge der Theorie, erhält man bei den Umsetzungen mit Phenolen die

⁶⁾ Rupe, Werder und Takagi, Helv. 1, 313 [1918].

beste Ausbeute an Estern; sie ist geringer bei Anwendung der berechneten Menge Lauge, und sie reduziert sich auf Null, wenn Natronlauge überhaupt nicht zugesetzt wird. Bei der Umsetzung des Anilins und anderer Basen in wäßriger Lösung mit Säure-anhydriden ergibt umgekehrt ein erhöhter Zusatz von Natronlauge eine Verminderung der Ausbeute an Aniliden. Die beste Ausbeute an letzteren wurde ohne Zusatz von Lauge erzielt. Demnach ist für die Reaktion der „Aniline« in wäßriger Lösung mit Säure-anhydriden ein Zusatz von Natronlauge nicht erforderlich; ein solcher kann unter Umständen sogar schädlich wirken. So lieferte eine 1-proz. wäßrige Anilin-Lösung unter Zugabe der berechneten Menge Natronlauge mit Essigsäure-anhydrid überhaupt kein Acetanilid; als aber der gleiche Versuch ohne Lauge ausgeführt wurde, betrug die Ausbeute an Acetanilid 70, und bei Anwendung eines Überschusses an Acetanhydrid sogar 90 % d. Th.

Im Unterschiede zu den Phenolen lassen sich Alkohole nach Art der Schotten-Baumannschen Reaktion mit Säure-anhydriden nicht so leicht in Ester überführen. Erst als eine 10-proz. wäßrige Lösung von Methyl- oder Äthylalkohol mit Benzoesäure-anhydrid unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt wurde, entstand eine geringe Menge des betreffenden Benzoesäure-esters.

Im Anschluß an diese Versuche möchten wir eine merkwürdig verlaufende Reaktion mit *p*-Brom-benzoylchlorid kurz erwähnen. Dieses hat Autenrieth⁷⁾ seinerzeit zur Erkennung und annähernden quantitativen Bestimmung des Methylalkohols in verd.-wäßrigen Lösungen, besonders neben Äthylalkohol, empfohlen; der beim Schütteln einer verd.-alkalischen, auf ca. 45° erwärmten Methylalkohol-Lösung mit *p*-Brom-benzoylchlorid sich bildende *p*-Brombenzoesäure-methylester riecht ausgesprochen anisartig, krystallisiert leicht und schmilzt scharf bei 78°, während der Äthylester der *p*-Brom-benzoesäure ein nur schwach riechendes, auch bei -18° noch flüssig bleibendes Öl bildet. Ein Erwärmen des Gemisches ist beim Anstellen dieser Reaktion nötig, damit das bei 43° schmelzende *p*-Brombenzoylchlorid zum Schmelzen gebracht wird. Selbst bei Methylalkohol-Konzentrationen von nur 0.1 % entsteht noch dieser Ester, der zur näheren Identifizierung der wäßrigen Flüssigkeit mit wenig Äther entzogen werden kann. Bei diesen Versuchen ist nur ganz ausnahmsweise die Entstehung des in kaltem Äther fast unlöslichen *p*-Brom-benzoesäure-anhydrids, (Br.C₆H₄.CO)₂O, beobachtet worden. Als die wäßrigen, mit Natronlauge versetzten Lösungen der Homologen des Äthylalkohols ebenfalls erst auf 45° erwärmt und alsdann mit *p*-Brom-benzoylchlorid bis zum Erkalten geschüttelt wurden⁸⁾, erhielten wir nur dann die entsprechenden Ester der *p*-Brom-benzoesäure, wenn eine höhere Alkohol-Konzentration von mindestens 5 % und eine stärkere Lauge mit 10—15 % NaOH verwandt wurden. Unter anderen Versuchsbedingungen, nämlich bei schwächerer Alkohol-Konzentration und schwächerer Natronlauge, entstand ausschließlich oder fast ausschließlich mit guter Ausbeute *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid. Schüttelt man beispielsweise eine 1-proz. wäßrige, mit 3-proz. Natronlauge versetzte und auf 45° erwärmte Lösung von *n*-Propyl- oder *i*-Amylalkohol mit überschüssigem *p*-Brom-benzoylchlorid bis zum

⁷⁾ Ar. 258, 1 [1920].

⁸⁾ Versuche, die ich gemeinsam mit Hrn. Fritz Himmelsbach ausgeführt habe.

Erkalten, so scheiden sich, besonders bei gleichzeitiger Eiskühlung, reichlich weiße, äther-schwerlösliche Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus warmem Aceton den richtigen Schmp. des reinen *p*-Brom-benzoesäure-anhydrids von 216° zeigten. Besonders hochmolekulare sekundäre und tertiäre Alkohole wie Amylenhydrat, Borneol, Menthol, Sabinol und Santalol begünstigen in hohem Grade die Bildung des *p*-Brom-benzoesäure-anhydrids, während Benzylalkohol unter den gleichen Versuchsbedingungen den schön krystallisierenden Benzylester, und Glycerin das ebenfalls krystallisierende Glycerin-tri-*p*-brombenzoat, $C_3H_5(O.CO.C_6H_4.Br)_3$, liefert. Auch bei Versuchen mit Phenolen, nämlich mit Phenol, Kresolen, Eugenol, wurden ausschließlich die entsprechenden Phenylester der *p*-Brom-benzoesäure erhalten.

Der Bildung reichlicher Mengen von *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid unter den angegebenen Bedingungen könnte die nahe liegende Erklärung zugrunde gelegt werden, daß das *p*-Brom-benzoylchlorid mit Natronlauge zunächst *p*-brom-benzoesaures Natrium bilde, und daß dieses dann, selbst in sehr stark verdünnten wäßrigen Lösungen, mit unverändert gebliebenen Säurehalogenid *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid entstehen lasse. Edgar Wedekind⁹⁾ hat vor längerer Zeit auf eine Beobachtung von v. Pechmann hingewiesen, »daß beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbenzoat in der Kälte Benzoessäure-anhydrid sich bilde«. Wir haben wiederholt reines *p*-Brom-benzoylchlorid mit stark verdünnter, auf 45° erwärmter Natronlauge bis zum Erkalten gründlich geschüttelt und das Gemisch in Eis stehen lassen, ohne daß hierbei *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid entstanden wäre. Wir kommen daher unwillkürlich zu dem Schlusse, daß bei der Bildung des *p*-Brom-benzoesäure-anhydrids aus dem Säure-halogenid unter den angegebenen Bedingungen, die Homologen des Methylalkohols und die angeführten sekundären und tertiären Alkohole als Katalysatoren wirken. Selbstverständlich wollen wir mit dieser Erklärungsweise die Richtigkeit der v. Pechmannschen Angabe nicht in Zweifel ziehen.

Beschreibung der Versuche.

Im wesentlichen haben wir in der folgenden Weise gearbeitet: Das betreffende Phenol (1 Mol.) oder Anilin (1 Mol.) wird in Wasser gelöst, die berechnete Menge des Säure-anhydrids (1 Mol.) und in Form von 10-proz. Natronlauge die doppelte Menge der Theorie an Ätznatron hinzugefügt. Das Gemisch wird auf einem Wasserbade bis zum vollständigen Schmelzen des zugesetzten Säure-anhydrids erhitzt und alsdann bis zum Erkalten tüchtig geschüttelt. Hierbei scheidet sich der entstandene Phenylester oder das gebildete Anilid, besonders beim Stehen des Gemisches in Eis, in fester Form aus. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit kaltem Wasser alkalifrei gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisiert. Unverändert gebliebenes Säure-anhydrid konnte bei unseren Versuchen, vorausgesetzt, daß dieses unter 100° schmolz, nicht zurückgewonnen werden. Aus dem wäßrig-alkalischen Filtrate läßt sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther fast immer etwas mehr an abspaltener Säure erhalten, als den beiden obigen Gleichungen entspricht.

Die Ergebnisse und Ausbeuten bei unseren Versuchen mit ein- und mehrwertigen Phenolen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Da Benzoessäure-anhydrid bei 42°, Phenyllessigsäure-anhydrid bei 72° und *p*-Toluylsäure-anhydrid bei 95° schmilzt, wurden die betreffenden Gemische bei den Versuchen mit diesen Anhydriden auf die in Frage kommenden Temperaturen erhitzt.

⁹⁾ B. 34, 2070 [1901].

Tabelle 1.
Versuche mit wässrig-alkalischen Phenol-Lösungen.

Lösung von	Anhydrid der	Ergebnis	Ausbeute
Phenol 0.1-proz. 1 g in 1000 ccm H ₂ O	Benzoessäure 2.2 g	Benzoessäure-phenylester 0.9 g	30 %
0.5-proz. 1.7 g in 240 ccm H ₂ O	Benzoessäure 4 g	Benzoessäure-phenylester 3 g	65 »
0.5-proz. 0.7 g in 140 ccm H ₂ O	Phenyllessigsäure 2 g	Phenyllessigsäure-phenylester 0.5 g	30 »
1-proz. 1 g in 100 ccm H ₂ O	<i>p</i> -Toluylsäure 2.5 g	<i>p</i> -Toluylsäure-phenylester 2 g	94 »
<i>p</i> -Kresol 0.5-proz. 2 g in 400 ccm H ₂ O	Benzoessäure 4 g	Benzoessäure- <i>p</i> -tolylester 1.4 g	37 »
0.5-proz. 0.5 g in 100 ccm H ₂ O	<i>p</i> -Toluylsäure 1.2 g	<i>p</i> -Toluylsäure- <i>p</i> -tolylester 0.7 g	65 »
Resorcin 0.5-proz. 2 g in 400 ccm H ₂ O	Benzoessäure 8 g	Resorcin-benzoat 2.8 g	40 »
0.5-proz. 0.6 g in 120 ccm H ₂ O	Phenyllessigsäure 2.5 g	Resorcin-diphenylacetat 0.7 g	40 »
1-proz. 0.6 g in 60 ccm H ₂ O	<i>p</i> -Toluylsäure 2.5 g	Di- <i>p</i> -toluylsäure-resorcylester 1.2 g	70 »
Phloroglucin 0.5-proz. 0.8 g in 160 ccm H ₂ O	Benzoessäure 4.3 g	Phloroglucin-tribenzoat 0.7 g	25 »

Die erhaltenen Ester zeigten, soweit sie beschrieben sind, die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte und sonstige Eigenschaften. Nicht beschrieben sind:

O-Bis-phenylacetyl-resorcin, C₆H₄(O.CO.CH₂.C₆H₅)₂ (1.3). — Krystallisiert aus Alkohol in spießigen, bei 62—63° schmelzenden Nadeln.

0.1044 g Sbst.: 0.2921 g CO₂, 0.046 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₄. Ber. C 76.28, H 5.24. Gef. C 76.38, H 5.14.

O-Di-*p*-toluyl-resorcin, C₆H₄(O.CO.C₆H₄.CH₃)₂ (1.3). — Aus Alkohol lange Prismen vom Schmp. 137—138°.

0.1134 g Sbst.: 0.3177 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 76.28, H 5.23. Gef. C 76.53, H 5.42.

Die mit Hilfe der Säure-anhydride von uns dargestellten Acylderivate des Piperidins wurden zunächst als Ole erhalten; zu ihrer Reindarstellung wurde ihre Ätherlösung mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther aus ihr abdestilliert. Der Rückstand lieferte aus Petroläther unter guter Kühlung Krystalle.

N-Benzoyl-piperidin, C₅H₁₀N.CO.C₆H₅. Aus Petroläther derbe Prismen vom Schmp. 49°.

N-*p*-Toluyl-piperidin, C₅H₁₀N.CO.C₆H₄.CH₃. Aus demselben Lösungsmittel in glänzenden Blättchen. Schmp. 55—58°.

0.11512 g Sbst.: 9.1 ccm N (15°, 732 mm). — C₁₃H₁₇ON. Ber. N 6.90. Gef. N 6.87.

Ein Überschub an Säure-anhydrid erhöhte bei unseren Versuchen mit Phenolen die Ausbeute an Phenylestern. So erhielten wir aus einer 0.1-proz. wässrig-alkalischen Phenollösung mit der berechneten Menge Benzoessäure-anhydrid 30%,

Tabelle 2.
Versuche mit wäßrig-alkalischen Lösungen von Anilin,

Lösung von	Anhydrid der	Ergebnis	Ausbeute
Anilin			
0.5-proz.	Benzoessäure	Benzanilid	
1 g in 200 ccm H ₂ O	2.3 g	1.8 g	90 %
0.1-proz.	Benzoessäure	Benzanilid	
0.5 g in 500 ccm H ₂ O	1.1 g	0.5 g	50 „
1-proz.	Phenyllessigsäure	Phenyllessigsäure-anilid	Theorie
0.5 g in 50 ccm H ₂ O	1.3 g	1.6 g	
0.5-proz.	<i>p</i> -Toluylsäure	<i>p</i> -Toluylsäure-anilid	„
1 g in 200 ccm H ₂ O	2.5 g	1.5 g	
<i>p</i> -Toluidin ¹⁰⁾			
0.5-proz.	Benzoessäure	Benzoessäure- <i>p</i> -toluidid	„
1.1 g in 220 ccm H ₂ O	2.3 g	2 g	
0.25-proz.	Phenyllessigsäure	Phenyllessigsäure- <i>p</i> -toluidid	70 %
0.5 g in 200 ccm H ₂ O	1.3 g	1.2 g	
Piperidin			
3-proz.	Benzoessäure	<i>N</i> -Benzoyl-piperidin	
3.5 g in 120 ccm H ₂ O	9.5 g	4.7 g	60 „
2.5-proz.	<i>p</i> -Toluylsäure	<i>N-p</i> -Toluyl-piperidin	
1.7 g in 70 ccm H ₂ O	5 g	2.6 g	64 „

mit der doppelten Menge Anhydrid aber 46% d. Th. an Benzoessäure-phenylester. Genau so verliefen die Versuche mit Anilin; die entsprechenden Werte für eine 0.1-proz. wäßrige Anilin-Lösung waren 40–45 bzw. 70% Benzanilid. Die Menge an zuge-setzter Natronlauge übt ebenfalls einen Einfluß auf die Ausbeute an Ester und Anilid aus. Eine 0.5-proz. Phenol-Lösung lieferte mit Benzoessäure-anhydrid bei An-wendung der doppelt-theoretischen Menge 10-proz. Lauge 85%, mit der theoretischen Menge Lauge 64%, ohne Natronlauge überhaupt keinen Ester. Versuche mit einer Anilin-Lösung führten zum entgegengesetzten Ergebnis; denn mit einer 0.1-proz. wäßrigen Anilin-Lösung wurden mit doppelter Menge Natronlauge 25, mit der berechneten Menge aber 40–50% Anilid erhalten, und bei einem Versuche mit einer 0.5-proz. Anilin-Lösung ohne Natronlauge war die Ausbeute an Benzanilid fast die theoretische.

Wäßrige Anilin-Lösung und Essigsäure-anhydrid.

Eine 1-proz. Anilin-Lösung lieferte mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Natronlauge auch bei guter Kühlung kein Acetanilid. Als aber der Versuch mit der gleichen wäßrigen Anilin-Lösung ohne Zusatz von Natronlauge ausgeführt wurde, betrug die Menge an Acetanilid 77% bei Anwendung der theoretischen Menge Essig-säure-anhydrid, und sie stieg auf 90% d. Th. bei einem Überschusse an Acetanhydrid. Bei Anwendung von Natronlauge tritt also bei diesen Versuchen die Anilid-Bildung in Folge der leichten Verseifbarkeit des Essigsäure-anhydrids vollständig vor der Hydrolyse zurück.

Oberhalb von 100° schmelzende Säure-anhydride gaben mit kochenden alkali-schen Phenol- oder Anilin-Lösungen erheblich geringere oder überhaupt keine Aus-beuten an Estern oder Aniliden. Nur *m*-Nitro-benzoessäure-anhydrid, Schmp. 159°, setzte sich hierbei zu Estern und Aniliden um. Diese Reaktionsfähigkeit erklärt sich wohl aus seiner Eigenschaft, schon mit kochendem Wasser ölig zu werden, ein Verhalten, das auch die bei 142° schmelzende freie *m*-Nitro-benzoessäure zeigt. So lie-

¹⁰⁾ Zur Herstellung einer klaren Lösung von *p*-Toluidin muß diese gelinde erwärmt werden.

ferten 100 ccm einer 1-proz. wäßrig-alkalischen Phenol-Lösung, mit 3 g *m*-Nitrobenzoesäure-anhydrid längere Zeit bis 95° erhitzt und häufig geschüttelt, 0,6 g *m*-Nitrobenzoesäure-anhydrid = 25% Ausbeute, und 100 ccm einer 0,5-proz. wäßrigen Anilin-Lösung unter denselben Versuchsbedingungen 0,2 g *m*-Nitro-benzanilid, d. i. eine Ausbeute von 16% d. Th.

m-Nitro-benzoesäure-phenylester, $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$, ist im Unterschiede zum Anhydrid der *m*-Nitro-benzoesäure in Äther leicht löslich; er krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 99°. — 0,1372 g Sbst.: 6,6 ccm N (14°, 737 mm). — $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 5,76. Gef. N 5,72.

200. O. Kruber: Über aromatische Kohlenwasserstoffe des Urteers.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 8. Mai 1924.)

Nach den bisherigen Ergebnissen der Urteer-Forschung sind aromatische Kohlenwasserstoffe in recht beträchtlicher Menge im Urteer vorhanden. Die ermittelten Einzelindividuen lassen jedoch nur der Menge, nicht aber auch der Art nach einen Unterschied des Urteers vom Kokereiteer erkennen, da sie allesamt auch in letzterem vorkommen. In vorliegender Untersuchung, welche auf Veranlassung von Hrn. Dr. Weißgerber unternommen wurde, gelang es nun, zunächst wenigstens drei aromatische Kohlenwasserstoffe zu ermitteln, welche im Kokereiteer nach den bisherigen Erfahrungen nicht enthalten sind, und die so auch eine Verschiedenheit des aromatischen Teiles der beiden Teerarten andeuten. Diese besteht nach den Ergebnissen dieser Arbeit darin, daß der Urteer Benzol-Derivate mit längeren Seitenketten enthält. Von Verbindungen dieser Art konnten das 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol (1-Äthyl-3,4-xylol) und das 1,2-Dimethyl-4-isopropylbenzol (2-Methyl-*p*-cymol) nachgewiesen und rein dargestellt werden. Ferner konnte in der untersuchten Urteer-Fraktion ein beträchtlicher Gehalt an methylierten Hydrindenen festgestellt werden, von denen eines in Gestalt des bisher noch unbekanntes 4-Methylhydrindens gewonnen wurde. Als Begleiter der neuen Urteer-Bestandteile wurde das auch im Kokereiteer enthaltene Durool ermittelt, außerdem im Vorlauf 2-Trimethylbenzole, Pseudocumol und Hemellitol, sowie Hydrinden.

Als Ausgangsmaterial diente der niedrigst siedende Anteil der sogen. Treiböl-Fraktion (Sdp. 190—300°), der zunächst mit verd. Lauge und Säure neutral gewaschen und dann mit längerer Kolonne bei vermindertem Druck langsam fraktioniert wurde. Die um 180—200° siedenden Fraktionen wurden vereinigt und 2-mal mit je 10% 66-grädiger Schwefelsäure gewaschen, um die ungesättigten und verharzenden Anteile in polymere Form überzuführen. Das dabei unangegriffene Öl wurde durch Abtreiben von dem cumaronharz-ähnlichen Rückstande getrennt und erneut mit Kolonne im Vakuum destilliert. Bei der relativ beschränkten Menge Öl, welche zur Verfügung stand, ausgegangen wurde von 72 l, wurden so etwa 15 im Bereiche von 170—210° siedende Fraktionen von knapp je 1 l erhalten, die durch ihre verhältnismäßig engen Siedegrenzen von 4—6° die Gewähr für gründliche Fraktionierung boten. Sie waren farblos und zeigten das spez. Gew. 0,85—0,88 (15°). Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure färbten sie sich nur noch schwach rötlich.