

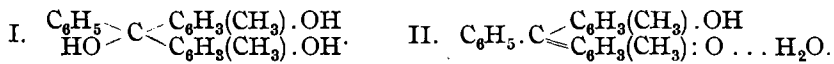
270. Richard Meyer und Ewald Funke: Zur Kenntnis der Benzaine (III).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 30. Juni 1924.)

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen über Benzaurin und Resorzin-benzain¹⁾ haben wir auch die übrigen, von Doebner und seinen Mitarbeitern dargestellten Benzaine zum Gegenstande eines erneuten Studiums gemacht.

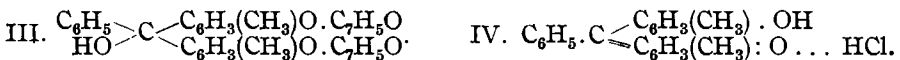
o-Kresol-benzain.

Diesen Körper erhielt G. Schroeter²⁾, entsprechend dem Benzaurin, durch Kondensation von Benzotrichlorid und *o*-Kresol; auf Grund seiner Analyse erteilte er ihm die Formel eines Dimethyl-dioxy-triphenylcarbinols (I).



Wegen seiner intensiven Farbe und nach den Feststellungen an den beiden anderen Benzainen glaubten wir das *o*-Kresol-benzain für das Hydrat eines Dimethyl-*p*-oxy-fuchsons (II) halten zu müssen. Es schien uns aber geboten, die Berechtigung dieser Auffassung durch den Versuch zu prüfen. Durch bloße Elementaranalyse war das nicht möglich, da beide Anschauungen derselben Bruttoformel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$ entsprechen.

Um das Benzain über eine krystallinische Verbindung zu reinigen, suchten wir zunächst ein Acetat darzustellen, aber ebenso wie Schroeter konnten wir ein solches nicht erhalten, obwohl wir eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen anstellten³⁾. Ein Dibenzat III bereiteten wir nach Schotten-Baumann, aber der aus diesem durch Verseifung wieder hergestellte Farbstoff erwies sich als nicht rein. Der Versuch, ein Perchlorat darzustellen, der beim Benzaurin so leicht gelingt, hatte in unserem Falle ein unbefriedigendes Ergebnis. Dagegen erhielten wir, und zwar noch leichter als beim Benzaurin, ein gut krystallisiertes Chlorhydrat (IV), aus dem sich durch Lösen in Natronlauge und Übersättigen



mit verd. Schwefelsäure das Benzain abscheiden ließ. Die Analyse des letzteren führte, in Übereinstimmung mit Schroeter, zu der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Durch Erhitzen auf 140–150° verlor es 1 Mol. H_2O , und die Analyse des Rückstandes ergab die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Damit war für das Benzain die Formel II erwiesen. Dies wird durch das Verhalten des Farbstoffs zu Alkohol und Eisessig bestätigt. Derselbe löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol mit gelbroter Farbe, welche beim Erwärmen dunkler wird; die Lösung in Eisessig ist sogleich ohne Erwärmen dunkelrot. Dieses Verhalten entspricht dem früher mitgeteilten des Benzaurins und ist ebenso zu erklären wie dieses⁴⁾.

Durch Anlagerung von Blausäure gibt *o*-Kresol-benzain das farblose Cyanhydrin V; dieses geht bei der Benzoylierung nach Schotten-Bau-

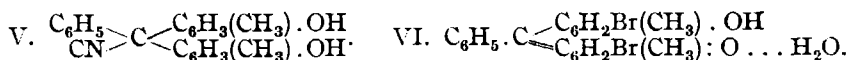
¹⁾ R. Meyer und W. Gerloff, B. 56, 98 [1923], 57, 591 [1924].

²⁾ A. 257, 68 [1890].

³⁾ Näheres in der Dissertation Funke.

⁴⁾ B. 56, 101 [1923].

mann, ebenso wie das Benzaurin-cyanhydrin, in das benzoyleierte Amid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}]_2$ über.



Mit Natriumbisulfit gibt das *o*-Kresol-benzein ein Additionsprodukt, das aber nur in kleiner Menge und in unreinem Zustande erhalten werden konnte. Dagegen wirkt Bisulfit oder schweflige Säure, wie schon Schroeter beobachtet hat, auch reduzierend, unter Bildung von Dioxydimethyl-triphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}]_2$. Derselbe Körper wurde auch, entsprechend der von Russanow⁵⁾ angegebenen Bildung des Dioxy-triphenylmethans, durch Kondensation von Benzaldehyd mit *o*-Kresol erhalten. Er zeigt die von Schroeter angegebenen Eigenschaften.

Durch Einwirkung von Brom nimmt das *o*-Kresol-benzein, abweichend vom Benzaurin, nur 2 Bromatome auf, was in der Besetzung der zweiten Orthostellung durch die Methylgruppe seine Ursache hat. Das Dibrom-*o*-Kresol-benzein wurde in dunkelbraunen Krystallen erhalten. Bei 140° spaltet es 1 Mol. Wasser ab; es besitzt also die Formel VI. Mit Natrium bildet es ein blaues krystallinisches Salz $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Na} \dots \text{H}_2\text{O}$.

Durch Einwirkung von Chlor und Jod wurden amorphe Körper erhalten, die sich nicht reinigen ließen. Dasselbe gilt von dem Methyl-, Äthyl- und Benzyläther. Über die Benzene des Pyrogallols und der Naphthole soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

o-Kresol-benzein (II).

Die Darstellung des Farbstoffs geschah nach den Angaben von Schroeter durch Erhitzen von 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. *o*-Kresol auf dem Wasserbade. Auch die vorläufige Reinigung wurde nach Schroeter mittels Natriumbisulfits bewirkt, das Produkt aber weiter in das gut krystallisierende Chlorhydrat übergeführt, dieses durch Natronlauge zersetzt und aus der rotvioletten alkalischen Lösung durch verd. Schwefelsäure das freie Benzein ausgefällt.

Nach dem Waschen mit Wasser wurde es zur Analyse bei 90—100° getrocknet. 0.1120 g Sbst.: 0.3260 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.1113 g Sbst.: 0.3199 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 78.75, H 6.25. Gef. C 79.38, 78.39, H 6.22, 6.29.

Zur Wasser-Abspaltung wurde der über das Chlorhydrat gereinigte und bei 90—100° getrocknete Farbstoff im Schiffchen 5 Stdn. auf 140—150° erhitzt.

0.1918 g Sbst.: 0.0114 g Gewichtsverlust. Ber. H_2O 5.63. Gef. H_2O 5.94.

Analyse des Rückstandes: 0.1805 g Sbst.: 0.5542 g CO_2 , 0.0966 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 83.44, H 5.96. Gef. C 83.74, H 5.99.

o-Kresol-benzein-Chlorhydrat (IV). In eine konz. alkoholische Lösung des Farbstoffes wurde unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, darauf die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Zur Entfernung etwa beigemengten freien Benzeins wurde das Produkt auf dem Filter mit wenig Aceton gewaschen und darauf schnell auf dem Tonteller getrocknet. Im Vakuum-Exsiccator verliert es Salzsäure, auch an der Luft zersetzt es sich langsam. Es wurde in gut ausgebildeten, zu Drusen gruppierten Blättchen von der Farbe böhmischer Granaten erhalten. Bei 120—130° gibt es die Salzsäure vollständig ab, um 230° schmilzt es unter Zersetzung.

⁵⁾ B. 22, 1944 [1889].

0.1551 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.4445 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1182 g Sbst.: 0.0526 g AgCl. — 0.1838 g Sbst.: 0.0772 g AgCl.

C₂₁H₁₈O₂, HCl.

Ber. C 74.45, H 5.61, Cl 10.49. Gef. C 74.49, 74.65, H 5.54, 5.52, Cl 11.00, 10.39.

o-Kresolbenzein-dibenzoat (III): Die Darstellung geschah nach Schotten-Baumann in derselben Weise wie die früher beschriebene des Benzaurin-dibenzoates. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und mit Wasser zunächst ölig ausgefällt, bei längerem Stehen wurde es krystallinisch. Um noch beigemengtes Harz zu entfernen, wurden die Krystalle auf dem Filter mit wenig Benzol gewaschen. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildete farblose Nadeldrusen. Schmp. 134°. Löslich beim Erwärmen in Alkohol, Eisessig, Aceton, Äther, Benzol, unlöslich in Benzin.

0.1320 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 0.4494 g CO₂, 0.0731 g H₂O. C₂₁H₁₈O₃(C₇H₅O)₂. Ber. C 79.55, H 5.30. Gef. C 79.38, 79.59, H 5.39, 5.31.

o-Kresol-benzein-cyanhydrin (V).

10 g *o*-Kresol-benzein wurden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und mit so viel Cyankalium versetzt, daß beim Kochen davon nichts mehr aufgenommen wurde. Das Kochen wurde fortgesetzt, bis die Lösung gelbrot gefärbt war, darauf filtriert und im Filtrate das Cyanhydrin durch verd. Salzsäure gefällt. Es fiel ein flockiger, hellbrauner Niederschlag, der sich bei längerem Stehen dunkler färbte. Zur Reinigung wurde er in Alkohol oder Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. So wurde ein rotbraunes Öl erhalten, das erst nach langem Stehen krystallinisch erstarrte. Schließlich wurde wieder in Eisessig gelöst und die größte Menge des Eisessigs kalt durch Aufblasen eines Luftstromes mittels des Gebläses verdunstet. Nach zweimaliger Wiederholung der Operation und Auswaschen mit Eisessig war das Cyanhydrin rein. Gut ausgebildete, farblose Prismen. Schmp. 147°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig, unlöslich in Benzin.

0.1756 g Sbst.: 0.5166 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.1915 g Sbst.: 0.5624 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — 0.2804 g Sbst.: 10.8 ccm N₂ (15°, 752 mm). — 0.1312 g Sbst.: 4.8 ccm N₂ (15°, 752 mm).

C₂₂H₁₉O₂N. Ber. C 80.24, H 5.77, N 4.25. Gef. C 79.46, 80.10, H 5.95, 5.93, N 4.47, 4.26.

Versuche, das Cyanhydrin zu verseifen, waren ebenso erfolglos wie bei dem Cyanhydrin des Benzaurins.

Benzoat des Dioxy-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-amids: Das Cyanhydrin wurde in Natronlauge suspendiert und durch längeres Erwärmen in Lösung gebracht, darauf nach Zusatz von Benzoylchlorid gekocht und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Das Produkt wurde zweimal aus Eisessiglösung mit Wasser ausgefällt und viermal aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Farblose, krystallinische Masse. Schmp. 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Benzin, in Alkali unlöslich.

0.0928 g Sbst.: 0.2654 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 2.8 ccm N₂ (18.5°, 754 mm). — 0.1008 g Sbst.: 2.3 ccm N₂ (17°, 756 mm).

C₂₂H₁₉O₃N(C₇H₅O)₂.

Ber. C 77.84, H 5.22, N 2.52. Gef. C 78.00, 77.93, H 5.13, 5.31, N 2.66, 2.65.

Dibrom-*o*-Kresol-benzein (VI).

Reines *o*-Kresol-benzein wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und die klare Lösung, unter Zufügung von etwas Eisendraht als Halogenüber-

träger, mit einem Überschuß von Brom versetzt. Das Gemisch erwärmte sich ziemlich stark. Nach einigen Tagen, machmal schon nach einigen Stunden, schieden sich dunkelbraune, gut ausgebildete, rhombische Krystalle aus, welche aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, etwas schwerer löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Benzin und Benzol. Bei 171° schmelzen sie unter Zersetzung.

0.1134 g Sbst.: 0.2568 g CO_2 , 0.0451 g H_2O . — 0.1153 g Sbst.: 0.2222 g CO_2 , 0.0383 g H_2O . — 0.1408 g Sbst.: 0.1097 g AgBr. — 0.1904 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}_2$.

Ber. C 52.74, H 3.77, Br 33.44. Gef. C 52.50, 52.56, H 3.78, 3.72, Br 33.16, 33.97.

Wasser-Abspaltung: Durch zweistündiges Erhitzen auf 130 — 140° verlor die Bromverbindung das krystallinische Gefüge und nahm hellrote Farbe an. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes ergab:

0.1600 g Sbst.: 0.0062 g Verlust. — Ber. H_2O 3.77. Gef. H_2O 3.87.

Analyse des Rückstandes:

0.1538 g Sbst.: 0.3068 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.1755 g Sbst.: 0.1438 g AgBr. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 54.81, H 3.48, Br 34.75. Gef. C 54.40, H 3.43, Br 34.87.

Dibrom-*o*-Kresolbenzein-Natrium: Der bromierte Farbstoff wurde in Natronlauge suspendiert und einige Zeit gerührt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Er verwandelte sich dadurch in ein dunkelblaues Produkt, das abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Aus Aceton krystallisierte das Salz in kleinen, blauen Blättchen. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzin. Die Analyse wurde ausgeführt durch Verbrennen und Abrauchen mit Bromwasserstoff.

0.2162 g Sbst.: 0.0452 g NaBr. — $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br}_2\text{Na}$. Ber. Na 4.60. Gef. Na 4.67.

Dioxy-dimethyl-triphenylmethan.

10.6 g Benzaldehyd wurden mit 21.6 g *o*-Kresol unter Zusatz von 4—5 ccm Schwefelsäure (4 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser) in Reaktion gebracht und auch sonst genau so verfahren, wie es Russanow für die Darstellung des Dioxy-triphenylmethans angegeben hat. Das Rohprodukt löste sich in Natronlauge mit violetter Farbe, offenbar weil durch Oxydation eine kleine Menge Benzein entstanden war. Aus der alkalischen Lösung wurde das Produkt durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt, darauf, um den beigemengten Farbstoff zu entfernen, mit heißem Benzol gewaschen. Der dadurch hell gewordene Rückstand wurde aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, mehrmals aus alkohol. Lösung mit Wasser ausgefällt, schließlich aus verd. Alkohol umkrystallisiert. So bildete der Körper, wie auch Schroeter angibt, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 170° .