

Zur Kenntniss des *o*-Phenobenzylamins und des Cyclophenylenbenzylidenoxyds

von

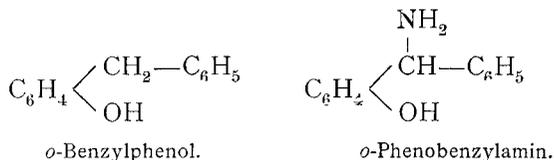
Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

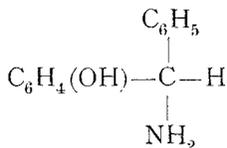
(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1895.)

In meiner ersten Mittheilung¹ habe ich von einer Substanz berichtet, die durch Hydrirung des Phenylindoxazens mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten wurde. Nachdem durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen der Indoxazening »gesprengt« worden war, konnte das hydrirte Product nicht mehr als ein Hydroindoxazen betrachtet werden, und es wurde die Bezeichnung eines *o*-Kresolphenylamins gewählt. Dieser Name könnte zu Irrungen Anlass geben, da man sich dabei die Phenylgruppe im directen Connex mit der Amidogruppe denken kann, während sie doch nur durch Vermittlung der CH-Gruppe verbunden ist. Man kann die Substanz richtiger als ein Derivat des *o*-Benzylphenols auffassen, worin ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch NH₂ ersetzt ist, und dasselbe dann *o*-Phenobenzylamin nennen:



¹ Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. 103, Abth. II. b. und Monatshefte für Chemie, 1894, S. 654.

Nach dem Übereinkommen des Genfer Congresses müsste man den Körper aber auch als ein Methanderivat betrachten und dann als Phenyl-*o*-Oxyphenylaminomethan bezeichnen:



Wiederholt habe ich Gelegenheit gehabt, diesen Körper in grösserer Menge zu bereiten, ohne es von Vortheil zu finden, von den ersten Angaben¹ abzuweichen. Das Indoxazen stets vollständig in die Hydrobase überzuführen, ist mir nicht gelungen, indessen ist die Ausbeute der letzteren befriedigend — aus 30 g Phenylindoxazen erhielt ich in der Regel circa 20 g Hydroproduct — und von hinreichender Reinheit. Der Niederschlag, der zum Schlusse beim Eintragen von grösseren Mengen Natrium entsteht, ist der Hauptsache nach das Natriumsalz dieses Phenols, welches in der gebildeten Lauge schwer löslich ist. Eine Isolirung dieses Salzes bietet aber keinen Vortheil.

Was die synthetische Darstellung des *o*-Phenobenzylamins (Phenyl-*o*-Oxyphenylaminomethans) betrifft, so wäre diese aus *o*-Kresol oder *o*-Benzylphenol² zu erwarten. Indessen musste hievon vorläufig Umgang genommen werden.

In meiner ersten Mittheilung wurde die Structurformel des *o*-Phenobenzylamins aus der Analyse desselben sowie aus einer Reihe von Salzen gefolgert, und es erübrigte nur noch, diese analytischen Belege durch experimentelle Thatsachen zu unterstützen.

Nachdem in dieser Base die Anwesenheit einer Amidogruppe angenommen wurde, war bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoverbindung oder die Bildung eines alkoholartigen Körpers vorauszusehen. Ein vorläufiger Versuch hat gezeigt, dass salpetrige Säure einen beträchtlichen Theil der Substanz verharzt, so dass es nicht gelang, ein

¹ Vergl. Wiener Monatshefte für Chemie, November 1894, S. 655 und 656.

² Rennie Journal of the Chemical Society, 49, p. 406, 408, 410 und 41, p. 221, 223 und ff.

bestimmtes Product zu fassen. Ich habe nach dieser Richtung hin keine weiteren Versuche mehr unternommen.

Alkyljodide oder Bromide sollten hingegen leicht einwirken und sich mono- und disubstituirte Amine wie o-Phenobenzylmethyl- und -dimethylamin bilden. Als Endproduct dieser Reactionen wäre dann eine Ammoniumbase zu erwarten.

Ferner sollten mit Rücksicht auf den phenolartigen Charakter der Substanz durch Abänderung der Verhältnisse (bei Gegenwart von Ätzkali) ätherartige, in Lauge nicht lösliche Basen zu erhalten sein. Es ist mir nur die letztere Reaction gelungen. Die Substitution der Amidowasserstoffe scheint nur schwer oder unvollständig zu erfolgen.

Benzoylverbindung.

Der Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch C_6H_5CO habe ich bereits in meiner ersten Mittheilung gedacht. Es scheint dass ein Wasserstoff der Hydroxylgruppe und gleichzeitig auch einer der Amidogruppe substituirt werden, indem das beschriebene Dibenzooat weder in Säure, noch in Lauge löslich ist. Die Elementaranalyse ergab:

0·1501 g Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt,
0·4408 g CO_2 und 0·0703 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}NO_3$
C	80·0	79·6
H	5·2	5·1

Äthyläther.

Derselbe wurde erhalten, indem man die Hydrobase mit einem kleinen Überschuss von alkoholischem Kali und einer äquivalenten Menge Chloräthyl (in Alkohol gelöst¹) im Einschussrohr auf 100° C. erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Chlorkalium und nach 1—2 Stunden ist die

¹ Das auf gewöhnliche Weise aus Alkohol, Chlorzink und Salzsäuregas bereitete Chlorid wurde in eine gewogene Menge Alkohol geleitet, die Gewichtszunahme gibt dann das darin enthaltene Chloräthyl an.

Reaction beendet, ohne dass sich der Rohrinhalt verfärbt. Man verdampft den Alkohol und fügt Salzsäure hinzu, wobei sich ein harzartiger Körper ausscheidet. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtrirt und in verdünnte überschüssige Lauge gegossen. Das gebildete Product, welches dabei ölig ausfällt, wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kalihydrat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers bleibt ein dickes Öl zurück, das beim Stehen fest wird und den neu entstandenen Äthyläther vorstellt. Das salzsaure Salz krystallisirt gut, es bildet körnige oder zu Sternen vereinigte Krystalle, die besonders in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Eine salzsaure Lösung des Äthyläthers wurde mit Platinchlorid gefällt, der Anfangs entstehende Niederschlag ist schwach gelb gefärbt und wird beim gelinden Erwärmen und Rühren rasch krystallinisch. Das über Schwefelsäure getrocknete Platinsalz ist orange-gefärbt.

0·2505 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0555 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₃ H ₁₇ NO) ₂ + H ₂ PtCl ₆
Pt	22·19	22·51

Physiologisches Verhalten des Phenobenzylamins.

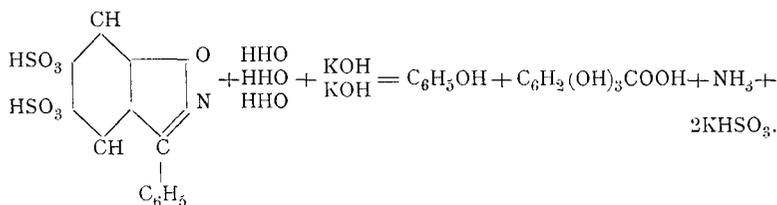
Herr Prof. Dr. Gustav Gärtner hat die Güte gehabt, das salzsaure Salz der Base auf seine physiologische Wirksamkeit zu untersuchen und hat diesbezüglich einige interessante Thierversuche angestellt, deren Resultat ergab, dass dasselbe ein sehr starkes und rapid wirkendes Gift vorstellt. Im Folgenden die Einzelheiten der Versuche:

0·01 g Chlorhydrat der Substanz wurde Fröschen eingegeben und tödtete dieselben nach wenigen Minuten.

Am Warmblüter (Kaninchen) verursacht schon eine Dosis von 0·1 g Bewegungsstörungen und 0·2 g erzeugen heftige Krämpfe. Grössere Gaben führten sofort zum Tode. Eine 5% - Lösung, auf die Zunge gebracht, schmeckt stark bitter und anästhesirt wie Cocain. Bei Kaninchen macht es die Cornea vorübergehend empfindungslos.

Nach den Versuchen des Herrn Prof. Julius Mauthner wurde das *o*-Phenobenzylamin optisch inactiv befunden.

Berichtigung. Durch ein Versehen ist in meiner ersten Mittheilung S. 653 bei der Schmelze mit Alkali die schematische Zeichnung mangelhaft ausgefallen. Um einem Missverständnisse vorzubeugen, will ich sie an dieser Stelle corrigiren. Dieselbe soll lauten:



(Die Stellung der Sulfgruppen ist natürlich nur problematisch.)

Bildung von Cyclophenylenbenzylidenoxyd.

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf *o*-Phenobenzylamin (Phenyl-*o*-Oxyphenylaminomethan¹) bin ich zu ganz unerwarteten Resultaten gekommen.

Zunächst wurde Jodmethyl als das am leichtesten reagirende angewendet. Die Base löst sich hierin leicht auf, es wurden 2 Moleküle des Jodides angewendet, um möglicherweise sofort ein *o*-Phenobenzylidimethylamin zu erhalten und so die lästige Trennung der verschiedenen Basen zu ersparen.

Die Masse wurde dann noch durch Zusatz von geringen Mengen Methylalkohol verdünnt. Da beim Kochen die Einwirkung eine ziemlich träge ist, so wurde im zugeschmolzenen Röhre bis 100° operirt. Hiebei färbt sich der Röhreninhalt alsbald gelb. Wird nun nach einigen Stunden eine Probe entnommen und der Alkohol am Wasserbade entfernt, so fällt auf Zusatz von Wasser ein harzig aussehender Körper aus, der in verdünnten Säuren nur theilweise löslich ist. Die saure Lösung enthält basische, durch Soda fällbare Producte; sehr bald konnte man erkennen, dass ein Theil der ursprünglichen Base unangegriffen geblieben ist, auch das Entstehen eines Ammonium-

¹ Vergl. die vorläufige Mittheilung in der Chemiker-Zeitung, 1895, 19, Nr. 5.

jodides war nicht nachzuweisen. Bei der Einwirkung von Bromäthyl bin ich zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt, nur tritt hier die Gelbfärbung in ganz unbedeutender Weise auf und wurde die Temperatur der Einwirkung bis 130° erhöht.

Nachdem sich von dem in Säuren nicht löslichen Producte leicht grössere Mengen bildeten und dasselbe von den basischen Körpern ohne Schwierigkeit zu trennen war, so wurde dasselbe näher untersucht. Bei der gänzlichen Abwesenheit basischer Eigenschaften lag die Vermuthung nahe, dass der Stickstoff bei dieser Reaction ausgetreten sei. Die erwähnte Substanz wurde daher vorsichtig von den in Säuren löslichen getrennt, wiederholt mit verdünnter Salzsäure gewaschen, sodann qualitativ auf Stickstoff¹ geprüft und die vollständige Abwesenheit des letzteren constatirt.

Die salzsauren Lösungen wurden nun nach dem Einengen mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht; beim Kochen trat sofort ein stark ammoniakalischer Geruch auf. Es wurde nun nicht näher geprüft, ob hier Ammoniak oder organische Amine entstehen, welch' letztere durch secundäre Reactionen des Äthylbromids gebildet werden konnten. Aber eine wichtige That- sache musste aus diesen Beobachtungen gezogen werden: dass aller Wahrscheinlichkeit nach der Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetreten war und das Jodmethyl oder Bromäthyl an dieser Reaction direct wenig betheilig ist, während wahrscheinlich die durch Dissociation des methylirten Productes entstandene Jod- oder Bromwasserstoffsäure die Spaltung herbeiführt, oder dass die Reaction ähnlich wie bei den Nitrilen eine hydrolytische ist.

Wenn diese Vermuthung ihre Richtigkeit hatte, so sollte das *o*-Phenobenzylamin schon durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder schwacher Lauge seinen Stickstoff abgeben. Und that- sächlich führten die letzteren Versuche in ganz befriedigender Weise zu dem gewünschten Resultate.²

¹ Nach Lassaigne.

² Die Abspaltung von Stickstoff geht sogar schon am Wasserbade vor sich, indem ich bei einem Versuche mit Jodäthyl und Alkohol ebenfalls NH₃ erhalten habe, während ich die Bildung einer alkylirten Verbindung nicht beobachten konnte. Ferner wurde versucht, ob die Verbindung trocken erhitzt

Einwirkung von Salzsäure und Ringschliessung.

Die ersten Versuche habe ich mit einer verdünnten Salzsäure (1:5) begonnen und in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140° erhitzt, wobei nach etwa einer halben Stunde die Flüssigkeit trüb wird. Beim weiteren Erhitzen beginnt die Ausscheidung einer dicken zähen Masse, die rasch zunimmt, und nach 4—5 Stunden war die Reaction als beendet anzusehen. Das so erhaltene Product war dann mehr oder weniger roth, die hieraus isolirte Verbindung gelb bis braun gefärbt. Bei Anwendung von concentrirter Salzsäure erfolgte die Einwirkung unter denselben Bedingungen viel rascher, aber es hatte sich eine nicht unbeträchtliche Menge rothen Farbstoffs gebildet, so dass ich mich veranlasst sah, von weiteren Versuchen abzustehen, da der anhaftende Farbstoff nicht zu entfernen war. Ich habe nun wieder zur verdünnten Säure gegriffen und bin hierbei zu dem Resultate gelangt, dass, je verdünnter die Säure angewendet wird, die Reaction desto träger verläuft, aber die ausgeschiedene Verbindung ist dann fast gar nicht oder nur sehr schwach gefärbt. Wird statt Salzsäure Schwefelsäure angewendet, so ist der Verlauf der Reaction derselbe. Bei Anwendung von verdünnter Lauge unter Druck konnte ich ebenfalls die Bildung dieses Körpers beobachten; das erhaltene Product zeigt sogar grössere Reinheit, da bei dieser Reaction aber freies NH_3 gebildet wird und die Lauge die Rohre stärker angreift, so zerspringen dieselben öfters. Ich habe daher für weitere Versuche ausschliesslich Salzsäure benützt und dabei in nachfolgender Weise operirt:

5 g o-Phenobenzylamin werden in 5 g concentrirter Salzsäure und soviel Wasser gelöst, dass das Volumen circa 20 cm^3

Ammoniak abspaltet oder ob hier ein hydrolytischer Process vorliegt. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge des o-Phenobenzylamins in einem Kölbchen auf 130—150° C. erhitzt und das gebildete Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom in eine vorgelegte, abgemessene $\frac{1}{10}$ normale Säure verdrängt, welche ich nach etwa zwei Stunden mit $\frac{1}{10}$ Normallauge zurücktitrirte. Es wurden zwei Drittel der theoretisch nothwendigen Ammonmenge ermittelt, welche Thatsache sich nicht mit der Annahme, dass hier intermediär Oxybenzylphenol entstehen könnte und dann Wasser abgespalten wird, in Einklang bringen lässt.

ausmacht. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Einschmelzröhren gebracht. Man erhitzt am besten im Paraffinbade und hält die Temperatur Anfangs auf etwa 130—140°, wobei nach etwa einer Stunde an der Oberfläche der Flüssigkeit die Ausscheidung einer dicken Flüssigkeit erfolgt, welche bei allmäliger Zunahme der letzteren in die untere Spitze der Röhre sinkt.

Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen steigert man die Temperatur auf 150°; nach 6—8 Stunden ist die Reaction meist beendet, indem die salzsaure Lösung dann gar keine oder nur sehr geringe Mengen unveränderter Base enthält. Nach dem Erkalten bildet die entstandene Verbindung einen harten Kuchen, der bei gut geleiteter Operation nur schwach gefärbt ist. Die darüber stehende Flüssigkeit muss klar und farblos sein. Beim Öffnen der Röhren ist kein Druck nachzuweisen.

Der gebildete feste Körper wird von der Lösung abgegossen, gewaschen, im Mörser gepulvert, filtrirt und endlich auf der Thonplatte getrocknet.

Man löst ihn durch gelindes Erwärmen am Wasserbade in verdünnter Lauge, filtrirt und giesst das Filtrat in überschüssige Salzsäure, wobei ein gelatinöser Niederschlag entsteht, der auch beim Kochen unlöslich bleibt; hiebei nimmt er ein flockiges dichteres Aussehen an und filtrirt dann leichter. Nur lässt er sich schwer vollständig auswaschen, hält grosse Mengen von Wasser eingeschlossen, trocknet langsam und nimmt ein an Eisenoxyd erinnerndes Aussehen an. Vorthafter und rascher ist es, denselben mit Äther oder Chloroform auszuschütteln; vom letzteren Mittel wird er leicht aufgenommen. Die filtrirte und getrocknete Chloroformlösung giesst man in etwa die doppelte Menge kaltes Ligroin. Hier fällt ein weisser flockiger Niederschlag, der beim kräftigen Rühren schwach gelb gefärbt wird und hierbei ein viel compacteres und anscheinend krystallinisches Aussehen erhält. Nach einiger Zeit wird durch ein trockenes Filter gegossen und mit demselben Fällungsmittel gewaschen.

So dargestellt bildet das Oxyd ein sehr feines, leichtes, weisses oder schwach gelb gefärbtes Pulver, das zur Bereitung anderer Derivate, wie Äther etc. direct verwendet werden kann. Die Elementaranalysen ergaben einen zu geringen Kohlenstoff-

gehalt (84—85 %). Wird die Substanz aus Benzol umkrystallisirt, so bleibt eine geringe Menge eines braunen Körpers zurück, während beim Erkalten des Benzols die Verbindung in gelben Flocken ausfällt, die aus kleinen Nadelchen bestehen. Nach dem Trocknen bis zu 120° sind dieselben benzol- und wasserfrei.

Herr Prof. Schrauf war so freundlich, die Substanz unter dem Mikroskope zu beobachten und theilt hierüber Folgendes mit:

»Monoklinische Krystalle, schlecht entwickelt, gelb und undurchsichtig, den gelben Gypsblättchen ähnlich.«

In den gewöhnlichen Mineralsäuren ist, wie schon erwähnt wurde, die Substanz ganz unlöslich, dagegen in verdünnten Alkalien mit brauner Farbe, die beim Kochen nachdunkelt. Durch Zusatz von Chlorammon tritt Fällung ein. Eisessig löst leicht; mit Wasser fällt das unveränderte Product gelb aus. Von Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Chlorkohlenstoff wird dieselbe leicht aufgenommen. Beim Verdunsten bleibt eine amorphe Masse zurück. Von Petroleumäther wird fast nichts in Lösung gebracht.

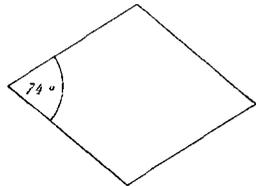


Fig. 1.

Die Ausbeute erreicht beinahe die von der Theorie erforderliche, sie beträgt circa 90 %. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz gegen 170° zu erweichen, dunkelt dabei rasch nach, gegen 200° bildet dieselbe eine schwarze Masse, die bei 210° dickflüssig ist.

Von verdünnter Salpetersäure und Chromsäure wird der Körper weit schwerer angegriffen als die Hydrobase; erst stärkere Säure erzeugt ein gelbes, gut aussehendes Nitro-Product. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper ohne erhebliche Braunfärbung, auf Zusatz von Wasser tritt keine Fällung ein, indem sich eine Sulfosäure gebildet hat.

Kaliumpermanganat wirkt in neutraler wie saurer Lösung auf das Cyclophenylenbenzylidenoxyd nur schwer ein. Rasch geht die Oxydation vor sich, wenn das Product in Lauge gelöst wird. Unter den Reactionsproducten wurde Kohlensäure und Oxalsäure nachgewiesen. Wird die Substanz in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann eine geringe Menge Natrium-

nitrit hinzugefügt, so tritt starke Braunfärbung ein, auf Zusatz von verdünnter Lauge wurde die Liebermann'sche Phenol-reaction nicht beobachtet.

Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten und bei 110—115° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·1572 g gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4911 g CO₂ und 0·0803 g H₂O.
 II. 0·1510 g gaben 0·4735 g CO₂ und 0·0792 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O
	I	II	
C	85·20	85·51	85·71
H	5·66	5·82	5·54

Untersuchung der salzsauren Lösung.

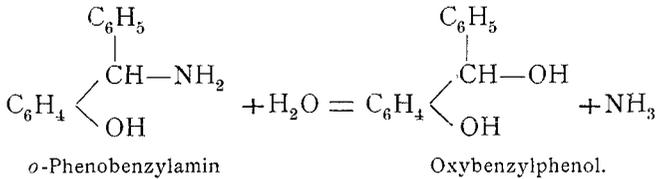
Dieselbe wurde etwas eingengt; mit Natronlauge versetzt, entsteht eine Färbung, zuweilen ein Niederschlag, der im Überschusse zum grossen Theile löslich war. Wird zum Sieden erhitzt, so entsteht ein intensiver Geruch nach Ammoniak. Zur näheren Charakterisirung wurde ein Theil der alkalischen Lösung der Destillation unterworfen, mit Salzsäure versetzt und hierauf concentrirt. Mit Platinchlorid entsteht der für den Platinsalmiak charakteristische Niederschlag.

0·2563 g Substanz gaben geglüht 0·1164 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	45·41	45·48

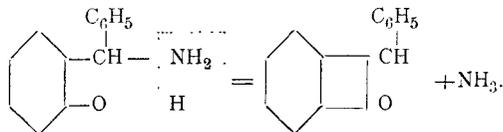
Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so könnte die Reaction in folgender Weise ihre Erklärung finden: Am wahrscheinlichsten konnte unter Austritt von Ammoniak Wasser aufgenommen werden und Oxybenzylphenol entstehen.



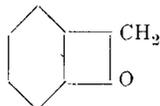
Auf dieses Product stimmt die Analyse nicht, da hier für C 78·0, H 6·0 berechnet ist, während die gefundenen Durchschnittszahlen C 85·2, H 5·6 sind.

Zu einer anderen Anschauung gelangt man, wenn anstatt Ammoniak Hydroxylamin austreten würde. Das gebildete Product wäre dann *o*-Benzylphenol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.¹ Der Umstand, dass Hydroxylamin oder dessen Zersetzungsproducte unter den Reactionsproducten nicht aufzufinden waren, spricht entschieden gegen diese Annahme.

Den mitgetheilten Thatsachen trägt man aber vollständig Rechnung, wenn man annimmt, dass hier keine hydrolytische Spaltung vorliegt, sondern dass das Ammoniak auf Kosten der Hydroxylgruppe gebildet und der Rest durch den Sauerstoff zu einem viergliedrigen Ring geschlossen wird, welchem die empirische Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ zukommt, nach folgendem Schema:



Diese ringförmige Verbindung will ich nach Übereinkommen des Genfer Congresses Cyclophenylenbenzylidenoxyd benennen. Man kann sie auch als das Phenylsubstitutionsproduct des Cyclophenylenmethylenoxyds

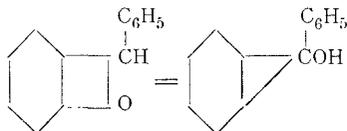


betrachten.

Die Eigenschaft des Phenylenbenzylidenoxyds, in Alkalien löslich zu sein, findet ihre Erklärung in dem durch die Structur

¹ Für Benzylphenol berechnet C = 84·78, H = 6·52.

bedingten sauren Charakter der CH-Gruppe und der leichten Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms, welches an einen Kohlenstoff gebunden ist, der einerseits mit Sauerstoff, andererseits mit einer Phenylgruppe in Verbindung steht. Die directe Bildung einer Acetylverbindung, wie dieselbe später beschrieben werden soll, kann aber bei der Annahme einer CH-Gruppe erfahrungsgemäss nicht erfolgen, wie dies beim Acetessigester etc. beobachtet worden ist. Für diese und ähnliche Derivate müsste man eine desmotrope Modification¹ annehmen, deren Bildung durch Wanderung eines Sauerstoffatoms vom Benzolkern zum Kohlenstoff der Seitenkette und Entstehung einer Hydroxylgruppe vor sich gehen würde.²



Die Stammsubstanz der beschriebenen Verbindung wäre das Phenylenmethylenoxyd. Für die Darstellung dieser Substanz habe ich noch keine Methode finden können.

Die synthetische Bildung derselben wäre vielleicht unter gewissen Bedingungen aus dem *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin) durch Wasserentziehung möglich.³

Im Nachfolgenden sollen einige Substitutionsderivate dieser Substanz beschrieben werden, in welchen der Wasserstoff der CH-Gruppe durch verschiedene Radikale ersetzt ist. Dieselben sind als gut charakterisirte Verbindungen einerseits eine Bestätigung der empirischen Formel und andererseits eine Stütze der oben erörterten theoretischen Betrachtungen.

¹ Vergl. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 759, Intramoleculare Umlagerungen.

² Das Vorhandensein der Hydroxylgruppe wäre durch Bildung des Methyläthers und eine Zeisel'sche Methoxybestimmung nachzuweisen, welche Versuche gegenwärtig im Gange sind.

³ Ferner wäre noch der allerdings nicht wahrscheinliche Fall ins Auge zu fassen, dass der zur Bildung von Ammoniak nöthige Wasserstoff der Phenylgruppe entstammt, wobei dann das nicht gesättigte *o*-Phenylenkresol entstünde, $C_6H_4(OH)-CH=C_6H_4$.

Benzoat.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht nach der Methode von Baumann-Schotten.¹ Die in verdünnter Lauge gelöste Substanz beginnt sich auf Zusatz von Benzoylchlorid allmählig fest auszuscheiden. Man sorgt dafür, dass die Lösung immer schwach alkalisch bleibt. Gegen Ende hält die gebildete Substanz das Benzoylchlorid hartnäckig zurück und bildet eine weiche auf der Flüssigkeit schwimmende Masse, durch einen geringen Zusatz von Alkohol wird dieselbe wieder fest.

Die filtrirte, gut gewaschene Verbindung wird im trockenen Zustande in Chloroform gelöst und die klare Flüssigkeit in absoluten Alkohol gegossen, wobei die Benzoylverbindung als ein weisses bis schwach gelb gefärbtes, krystallinisch werdendes Pulver ausfällt; man wäscht mit Alkohol und trocknet auf der Thonplatte. Im Capillarrohr erhitzt beginnt die Substanz bei 150° allmählig zusammenzusintern und färbt sich dunkel, bei 190° entsteht eine dicke schmierige Masse; ein scharfer Schmelzpunkt lässt sich nicht beobachten. Dieser Äther ist unlöslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Chloroform, schwieriger in Benzol, unlöslich in Alkohol und Petroleumäther.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

- I. 0·1631 g, gaben mit Kupferoxydasbest, verbrannt 0·4995 g CO₂ und 0·0762 H₂O.
 II. 0·1562 g gaben 0·4805 g CO₂ und 0·0744 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_9(C_7H_5O)O$
C	83·52	83·89	83·91
H	5·1	5·29	4·89

Äthylderivat.

Dasselbe wird durch Digeriren einer alkoholischen Lösung des Cyclophenylenbenzylidenoxyds mit überschüssigem Jod-

¹ Berl. Ber., XIX, S. 3218.

äthyl und Kalihydrat am Rückflusskühler erhalten. Der gebildete Äther scheidet sich als eine schwach braun gefärbte Masse am Boden des Kolbens aus; wenn die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist und mit Wasser keine erhebliche Ausscheidung von festen Producten erfolgt, so ist die Reaction als beendet zu betrachten; im entgegengesetzten Falle muss Alkyljodid und Kalihydrat zugefügt werden. Man entfernt den Alkohol, löst den Niederschlag vom Boden des Kolbens ab und kocht denselben abwechselnd 1—2 mal mit verdünnter Salzsäure und Lauge, bringt ihn auf ein Filter, wäscht mit Wasser gut aus, trocknet möglichst vollständig und erhält auf diese Weise ein sehr schwach gelb gefärbtes Pulver. Wird dasselbe in Chloroform gelöst und die gut getrocknete Lösung in absoluten Alkohol gegossen, so fällt die Äthylverbindung in sehr feinen kaum gefärbten Kryställchen aus, welche ausgewaschen und bei 110° getrocknet keinen erheblichen Gewichtsverlust oder Verfärbung erleiden.

Wie die oben beschriebene Benzoylverbindung ist nun auch dieses Äthylderivat in Säuren, Alkalien und Alkohol unlöslich, wird hingegen von Chloroform und Benzol in der Hitze leicht aufgenommen, während Eisessig nur geringe Mengen löst.

Beim Erhitzen erweicht die Substanz bei 150, bei 168 bis 170° bildet dieselbe ein dickes braun gefärbtes durchsichtiges Öl, das sich bei weiterem Erhitzen unter allmäliger Schwärzung zersetzt.

Durch die Analyse wurde die Reinheit der Substanz constatirt.

0·1520 g gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4760 g Kohlensäure und 0·0935 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$
C	85·41	85·71
H	6·83	6·66

Acetylverbindung.

Das Cyclophenylenbenzylidenoxyd löst sich ohne Schwierigkeiten in Essigsäureanhydrid auf und die Acetylierung geht leicht vor sich; zur Vervollständigung erwärmt man einige Stunden am Wasserbade. Wenn schliesslich das Reactionproduct zu concentrirt ist, so verdünnt man mit etwas Eisessig und giesst die kalte Flüssigkeit in starken Alkohol. Anfangs fällt der gebildete Acetyläther halbfest aus, beim Rühren erstarrt derselbe aber nach kurzer Zeit zu feinen festen Flocken, welche nach dem Filtriren und Auswaschen mit dem Fällungsmittel an der Luft dann bei 100—110° getrocknet werden.

Dieses so erhaltene Acetylderivat bildet feine weisse Nadelchen, die in Wasser, Salzsäure und Alkalien unlöslich sind. Durch letzteres Mittel wird der Äther in wässriger Lösung schwer verseift. Leicht löslich ist das Product in Chloroform und Benzol, Eisessig löst grössere Mengen nur in der Hitze, beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen Nadeln; man kann sich dieses Mittels zum Umkrystallisiren bedienen, indessen ist die gefällte Substanz fast analysenrein. Alkohol und Petroleumäther nehmen auch in der Hitze fast nichts auf, Äther nur sehr geringe Mengen. Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Capillarrohre bei 180° unter schwacher Gelbfärbung zu erweichen, bei 190° bildet dieselbe eine dicke durchsichtige Flüssigkeit, welche sich bei steigender Temperatur allmählig schwärzt. Die Ausbeute an diesem Acetylderivat ist quantitativ. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die scharf auf das Cyclophenylenacetylbenzylidenoxyd stimmen.

0·1502 *g* gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4448 *g* Kohlensäure und 0·0760 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9(C_2H_3O)O$
C	80·09	80·35
H	5·62	5·45

Ich habe auch noch die Menge der durch Verseifung entstandenen Essigsäure bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit alkoholischem Kalihydrat längere Zeit am

Wasserbade digerirt, nach dem Entfernen des Alkohols wurde mit Phosphorsäure destillirt.

0·3315 g brauchen $14\cdot6\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Lauge zur Neutralisation.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2$
<u>26·42</u>	<u>26·78</u>

Natriumverbindung.

Von verdünnter Lauge wird das Cyclophenylenbenzylidenoxyd beim Erwärmen leicht aufgenommen; die Lösung ist anfangs grünlich, dann braun gefärbt. Auch die reinste Substanz gab auf die Dauer keine ungefärbte Lösung. Die auf diese Weise entstandene Natriumverbindung war wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht zu isoliren. Man erhält das Natriumsalz, wenn man den Körper in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzufügt. Im Vacuum krystallisirt das Salz nur schwer. Am einfachsten verfährt man, wenn die alkoholische Lösung in möglichst wasserfreien Äther gegossen wird, wobei die Verbindung anfangs weich fällt, beim Schütteln wird sie aber bald fest. Hierauf wird rasch filtrirt, mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Das so erhaltene Product stellt ein braunes Pulver dar, getrocknet ist es an der Luft ziemlich beständig. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

0·1390 g bei 110° C . getrockneter Substanz lieferten 0·0475 g Na_2SO_4 .

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NaO}$
Na <u>10·97</u>	<u>11·76</u>

Versuche über synthetische Darstellung, Reduction und Aufspaltung des Ringes sollen Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein.