mir ausgesprochene Chlorogen-Hypothese¹⁾ voraussetzt, das Endziel der Dissociation erst durch den Werth $\frac{1}{3}J_2$ (2.93) bezeichnet wird. Die hierzu erforderlichen Temperaturen denke ich mittelst des kürzlich von Deville und Troost²⁾ beschriebenen Theeröfens, welcher Porzellan zu schmelzen erlaubt, zu erreichen, während ich als Material für die Gefässe hoffe, falls das Porzellan sich nicht sehr anwendbar erweisen sollte, Graphit verwenden zu können. —

Ich möchte diese Notiz nicht schliessen, ohne ausdrücklich hervorzuheben, dass das Verdienst, das von mir zuvor erreichte Dissociationsmaximum von $\frac{2}{3}J_2$ zuerst entschieden überschritten zu haben, unzweifelhaft Hrn. Crafts gebührt.

264. Oscar Doebner: Ueber aromatische Amidoketone.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXX.]

Wie ich früher gezeigt habe, gelingt es ohne Schwierigkeit, in den aromatischen Kern von Phenolen die Benzoylgruppe einzuführen, wenn man zunächst den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch die Benzoylgruppe substituirt, und den so erhaltenen Benzoëssäureäther des Phenols weiter mit Benzoylchlorid unter Mitwirkung von Chlorzink behandelt. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wird sodann aus dem entstandenen Benzoyläther nur die in der Hydroxylgruppe befindliche Benzoylgruppe abgespalten und das Oxyketon in Freiheit gesetzt.

Der Gedanke lag nicht ferne, dass man nach demselben Princip der Reaktion auch dem Kern aromatischer Amine Säureradiale werde einverleiben können. Dass in den Kern des Dimethylanilins durch Einwirkung von Säurechloriden Säureradiale sich einfügen lassen, haben mehrere Forscher³⁾ nachgewiesen. Aus den hierbei erhaltenen tertiären Amidoketonen hat man indess die primären Amidoketone noch nicht dargestellt, weil die Abspaltung der Methylgruppen mittelst Chlorwasserstoffsäure resp. Jodwasserstoffsäure nur schwierig und unter tieferer Zersetzung des Moleküls erfolgt. Die Erfahrung, dass Säureradiale aus dem Ammoniakrest aromatischer Amine weit leichter als Alkoholradiale, und zwar mittelst alkoholischen Kalis eliminirt werden, berechtigte zu der Voraussetzung, dass die Synthese der primären Amidoketone auf dem zum Aufbau der Oxyketone eingeschlagenen Weg, d. h. ausgehend von Säureaniliden ausgeführt werden

¹⁾ Chem. Centralblatt 1879, 577.

²⁾ Compt. rend. 1880, Bd. 90, p. 728.

³⁾ W. Michler, diese Berichte IX, 400, 716, 1899; X, 2081; O. Fischer, ibid. IX, 1758; X, 954.

könne. Die von mir bereits im vergangenen Semester ausgeführten Versuche haben dieser Erwartung entsprochen.

Bei der Einwirkung organischer Säuren oder Säurechloride auf das Anilin und seine Homologen wird bekanntlich meist nur ein Wasserstoffatom des Ammoniakrestes durch das Säureradical vertreten. Zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes, der Einführung von Säureradicalen in den aromatischen Kern erschien es indessen erforderlich, von einem Säureanilid auszugehen, in welchem beide Wasserstoffatome des Ammoniakrestes substituiert und also der weiteren Einwirkung des Säurechlorids entzogen sind. Diese Bedingung ist erfüllt bei dem Anilid der Phtalsäure, dem von Laurent und Gerhardt ¹⁾ entdeckten Phtalanil $C_6H_5N:(CO)_2:C_6H_4$, welches zudem durch die Einfachheit seiner Darstellung sich als ganz besonders zu dem vorliegenden Zweck geeignet empfahl. Ich untersuchte zunächst die Wechselwirkung des Benzoylchlorids mit Phtalanil.

Benzoylchlorid und Phtalanil.

Das Phtalanil (Schmelzp. 205°) wurde durch Destilliren eines Gemisches von einem Molekül Phtalsäureanhydrid und einem Molekül Anilin dargestellt. Das Phtalanil bildet sich hierbei in theoretischer Menge und kann sofort zum Versuch verwendet werden.

1 Molekül Phtalanil und 1 Molekül Benzoylchlorid wurden in einem mit Luftkühler versehenen Kolben vermischt. Beide Substanzen wirken an sich auch beim Erhitzen nicht auf einander ein. Dagegen beginnt sofort die Entwicklung von Salzsäure bei Zusatz einer Messerspitze von Chlorzink. Das Gemisch wurde unter bisweilen erneutem Zusatz von Chlorzink einer Temperatur von $180^{\circ}C$. bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung ausgesetzt. Bei Anwendung von 30 g Phtalanil war die Reaktion nach 5—6 Stunden beendet. Das krystallinische Produkt wurde direkt aus Eisessig umkrystallisirt. Sehr leicht erhielt ich durch mehrmaliges Krystallisiren einen Körper in fast theoretischer Menge in grossen, farblosen Nadeln, dessen Analyse ergab, dass er ein benzoylirtes Phtalanil von der Zusammensetzung $C_{21}H_{13}NO_3$ ist.

	Berechnet		Gefunden
C_{23}	252	77.06	77.37
H_{13}	13	3.97	4.41
N	14	4.28	—
O_3	48	14.69	—
	327	100.00.	

Die Substanz verhält sich vollkommen neutral; weder Säuren noch Alkalien wirken in der Kälte auf sie ein. Sie ist unlöslich in Wasser,

¹⁾ Laurent und Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 33.

schwer löslich in Alkohol, aus welchem sie in Blättchen krystallisirt, schwer löslich auch in Aether. Reichlich löst sie sich in heissem Eisessig und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grossen, farblosen Nadeln, die constant bei 183° C. schmelzen.

Die Frage, ob in diesem Körper die Benzoylgruppe in dem Anilinrest oder in dem Phtalsäurerest des Phtalanils sich befindet, wird begreiflicher Weise durch die Analyse nicht entschieden, wohl aber auf das bestimmteste durch das Ergebniss seiner Zerlegung mittelst alkoholischen Kalis. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird die Substanz nämlich glatt gespalten in Phtalsäure und ein im Kerne benzoylirtes Anilin $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH_2$, welches als Amidobenzophenon oder zweckmässiger als Benzoanilin bezeichnet werden kann. Diese Spaltung lässt demnach keinen Zweifel darüber, dass bei der Wechselwirkung des Phtalanils mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink die Benzoylgruppe in den Anilinrest des Phtalanils eingetreten ist nach der Gleichung:

Die vorher beschriebene Phtalsäureverbindung wurde am aufsteigenden Kühler einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols schied sich beim Erkalten eine krystallinische Base ab, die zur Trennung vom phtalsäuren Kalium abfiltrirt wurde. Aether entzog dem Filtrat noch eine geringe weitere Menge derselben. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in farblosen, glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 124° C. liegt. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen.

	Berechnet f. $C_{13}H_{11}NO$		Gefunden
C_{13}	156	79.19	79.20
H_{11}	11	5.58	5.98
N	14	7.11	7.25
O	16	8.12	—
	197	100.00.	

Das Benzoanilin ist schwer löslich in kaltem, weit leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Es besitzt deutlich basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure löst es sich auf, Alkalien, auch Ammoniak fällen es wieder aus der Lösung. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in grossen Krystallen, das weit schwerer lösliche, schwefelsaure Salz in Nadeln. Das Platinsalz krystallisirt in gelben Nadeln.

Das Benzoanilin ist in seiner doppelten Eigenschaft als Keton und Amin zu mannigfachen Umwandlungen fähig, deren Untersuchung noch

im Gange ist. Es ist gleichzeitig der Repräsentant einer ganzen Körpergruppe, von welcher bis jetzt nur vereinzelter Glieder durch Nitriren und Amidiren von Ketonen dargestellt wurden. Die beschriebene Reaktion, welche sehr gute Ausbeute giebt, gestattet den direkten Aufbau dieser Amidoketone aus den Aminen. Bereits sind die Phtalsäureverbindungen der Toluidine der Einwirkung des Benzoylchlorids unterworfen und auch andere Amine und Säurechloride werden sich voraussichtlich zu diesen Synthesen verwenden lassen.

265. Alexander Müller: Die Werthschätzung des Dachkupfers.

(Eingegangen am 5. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor zwei Jahren wurden mir 7 Proben von verschiedenartigem Dachkupfer zur Begutachtung vorgelegt. Abgesehen davon, dass weder viel Material noch ausreichende Zeit zur Verfügung stand, war von der chemischen Analyse allein eine vollbefriedigende Lösung der Frage nicht zu erwarten. Trotz äusserlich verschiedenen Aussehens von reinem Kupferroth bis zu Gelbroth und trotz verschiedener Härte und Biegsamkeit war die Beimischung anderer Metalle so gering, dass die Absicht einer Legierung höchst unwahrscheinlich war. Zink wurde weder auf trockenem, noch nassem Wege gefunden, ebenso wenig Blei und Wismuth, von Silber (ausser in einer Probe), Eisen, Thonerde, Kalk, Nickel (nur in einer Probe) geringe Spur, wie auch in Salpetersäure nur $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ pCt. ungelöst blieb (Schlacke mit Spur von Zinnoxyd). Auf den Sauerstoffgehalt wurde die Analyse nicht ausgedehnt, da er auch nur gering sein konnte und etwaige Differenzen keinen Anhalt zur Werthschätzung gegeben hätten.

Bei dieser Sachlage wurde versucht, die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kupferproben gegen corrodirende Agentien festzustellen und zwar im Vergleich mit einer bewährten Dachkupfersorte aus Grünthal in Sachsen, welche ich der Gefälligkeit des Prof. C. Winkler zu verdanken hatte. Die Dauerhaftigkeit von Dachkupfer hängt doch im Wesentlichen von seiner Widerstandsfähigkeit gegen die chemisch corrodirenden Atmosphären ab.

Ausserdem wurde eine Probe von Dachkupfer und Phosphorbronce aus der Heckmann'schen Fabrik in Berlin und von entsprechend dickem Messingblech in den Versuch gezogen.

Das Gewicht hielt sich zwischen 0.4 und 0.5 g pro Quadratcentimeter. Die Metallbleche wurden in gleich grosse Rechtecke von circa 4 qcm geschnitten, auf der Schmalseite gelocht und an Glas freinebeneinander, doch ohne gegenseitige Berührung aufgehängt, anfänglich, indem man sie an einem dünnen, ringförmig gebogenen Glasstab