

213. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueber die Einwirkung des erhitzten Bleioxydes auf organische Körper.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. van Dorp.)

Die Einwirkung starker Hitze auf organische Körper besonders der aromatischen Gruppe ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und hat zu interessanten Resultaten geführt. Doch sind diese Reactionen meistens complicirter Natur, weil bei derjenigen Temperatur, wo überhaupt Einwirkung stattfindet, ein Theil der Substanz einer zu weit gehenden Zersetzung unterliegt.

Die primäre Wirkung der Hitze auf aromatische Kohlenwasserstoffe besteht in den meisten Fällen in einer Condensation unter Wasserstoffabspaltung. Aus dem Benzol entsteht auf diese Weise Diphenyl und Diphenylbenzol, aus dem Dibenzyl Stilben und Phenanthren, aus dem Benzyltoluol Anthracen. Es war zu erwarten, dass diese Reactionen bei einer niedrigeren Temperatur und glatter verlaufen würden, wenn man durch ein oxydirendes Mittel, das im Stande wäre, die frei werdenden Wasserstoffatome anderweitig zu binden, der Condensation zu Hülfe käme. Die leichter reducibaren Metalloxyde boten sich zunächst zu diesem Zwecke dar; wir wählten als das zugänglichste das Bleioxyd. Es zeigte sich bald, dass dasselbe in vielen Fällen die erwartete Wirkung ausübt. Die Versuche wurden so angestellt, dass Bleioxyd in einer Glasröhre auf dem Verbrennungssofen erhitzt und der Dampf der zu untersuchenden Substanz darüber geleitet wurde. Wir hielten die Temperatur stets unter Rothgluth; bei den meisten Substanzen genügte eine weit schwächere Hitze. Hierbei wird das Bleioxyd theilweise bis zu metallischem Blei reducirt. Sehr glatt verläuft die Reaction bei dem Acenaphten

$$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \\ | \\ \text{C}_{10} \text{H}_6 \\ | \\ \text{--- CH}^2 \end{array} \quad \text{Dasselbe liefert bei schwacher Hitze einen bei}$$

92—93° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in grossen glänzenden Blättern von goldgelber Farbe krystallisirt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass Letztere dem Körper eigenthümlich ist; bis jetzt aber war bei mehrmaligem Umkrystallisiren eine Abnahme der Färbung nicht zu bemerken. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{12} \text{H}_8$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	94.79	94.74
H	5.45	5.26

Es wäre demnach Acetylnaphtalin: $\text{C}_{10} \text{H}_6 \begin{array}{c} \text{--- CH} \\ || \\ \text{--- CH} \end{array}$. Bei der

Oxydation liefert es Naphtalsäure. Die Pikrinsäureverbindung kry-

stallisirt in gelben Nadeln, ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei $201 - 202^{\circ}$.

Dibenzyl liefert sehr erhebliche Mengen von Stilben, das an seinem Schmelzpunkt, seiner Krystallform und dem charakteristischen, bei 230° schmelzenden Bibromid leicht erkannt wurde. Daneben entstehen geringe Mengen eines andern Kohlenwasserstoffs, den wir noch nicht isolirt haben.

Benzyltoluol giebt viel Anthracen.

In allen diesen Fällen geht die Reaction in einem Molekül vor sich; nicht so leicht trifft sie ein, wenn sich zwei Moleküle zur Bildung der neuen Verbindung zusammenlagern müssen. Als Beispiele dieser Art führen wir die Bildung von immerhin nicht unerheblichen Mengen Diphenyl aus Benzol, und Stilben aus Toluol an — bei Temperaturen, bei denen diese Körper, für sich erhitzt, unverändert bleiben. Das Diphenyl wurde durch seine Krystallform, seinen Schmelzpunkt und das bei 164° schmelzende Dibromdiphenol identificirt. Das Stilben stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Dibenzyl erhaltenen überein.

Doch nicht nur die Kohlenwasserstoffe unterliegen der Wirkung des erhitzten Bleioxyds. Von sauerstoffhaltigen Körpern schien uns das Tolyphenylketon wegen seiner Beziehung zum Benzyltoluol und dadurch zum Anthracen von besonderem Interesse. Wir stellten dasselbe nach der Methode von Kollarits und Merz (d. Ber. VI. 538) dar und untersuchten die von genannten Herren beschriebene flüssige und feste Modifikation gesondert. Es zeigte sich das merkwürdige Resultat, dass das flüssige Keton über mässig erhitztes Pb O geleitet reichliche Mengen Anthrachinon lieferte, während das feste Tolyphenylketon keine Spur davon gab. Im Einklang mit diesen Versuchen fanden wir, dass beim Ueberleiten dieser Ketone über erhitzten Zinkstaub das flüssige Anthracen in grosser Menge, das feste dagegen keines lieferte.

Diese Resultate bestätigen zunächst, was schon Kollarits und Merz andeuten, dass die beiden Modifikationen des Tolyphenylketons als zwei isomere Biderivate des Benzols aufzufassen sind; sie berühren die Frage nach der Constitution des Anthracens, das man auch als ein Biderivat des Benzols betrachten kann; endlich legen sie die Vermuthung nahe, dass das Zinke'sche Benzyltoluol doch aus zwei isomeren Modifikationen besteht. Wir enthalten uns weiterer Spekulation hierüber, bis wir diese Verhältnisse genauer studirt und namentlich das Produkt der Zinkstaubreaction des festen Ketons näher untersucht haben; es scheint Benzyltoluol zu sein.

Aus Anilin erhielten wir mit Pb O in geringer Menge eine in Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Base; Phenol, Benzylchlorid lieferten ebenfalls krystallinische Produkte, und es scheint uns

überhaupt die Reaction einer ausgedehnten Anwendung fähig. Wir hoffen darüber in nächster Zeit berichten zu können.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

214. W. H. Pike: Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

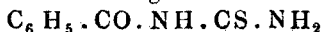
Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXLVII.

(Eingegangen am 16. Juni).

Durch die in Nr. 9 der Berichte veröffentlichte Notiz des Herrn Nencki über Derivate des Sulfoharnstoffs sehe ich mich veranlasst, einige von mir angestellte Versuche über denselben Gegenstand hier zur vorläufigen Kenntniss zu bringen.

In der Absicht, die Entschwefelungsprodukte von Schwefelharnstoffen zu untersuchen, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms Säureradiale enthalten, habe ich den Benzoylsulfoharnstoff dargestellt. Derselbe bildet sich beim Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Benzoylchlorid im offenen Kolben auf 120° in ruhiger glatter Reaction. 2 Moleküle Sulfoharnstoff lösen sich beim allmählichen Erwärmen in 1 Mol. Benzoylchlorid zu einem gelben Brei, welcher bei der oben angegebenen Temperatur erstarrt. Das Reactionsprodukt bildet, aus Alkohol krystallisirt, schön glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 169° — 170° (uncorr.)

Bei der Analyse wurden folgende mit der Formel



stimmende Zahlen gewonnen:

Theorie.		Versuch.	
C	53.33	C	53.06
H	4.22	H	4.45

In seinen weiteren Eigenschaften schliesst sich der Körper an die übrigen bekannten Schwefelharnstoffe an. Er besitzt einen ausserordentlich bittern Geschmack und bildet ein in Wasser unlösliches, krystallinisches Platinsalz. Seine Löslichkeit in Aether und Alkohol ist bedeutend, in Wasser dagegen löst er sich nur schwierig.

Durch Entschwefelung mittelst Bleioxyds allein oder bei Gegenwart von Ammoniak hoffe ich Benzoylguanidin und Benzoyldicyanamid zu erhalten. In der That habe ich durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd eine Substanz erhalten, welche durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ein wohlkrystallisirtes salzsaures Salz und Platinsalz liefert, ausgezeichnet ist. Binnen Kurzem hoffe ich die Untersuchungsergebnisse hierüber mittheilen zu können.