

geringer Menge. In Aether aufgenommen, wird es nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als braun gefärbte, weiche Masse erhalten, die aus Alkohol leicht farblos krystallisiert.

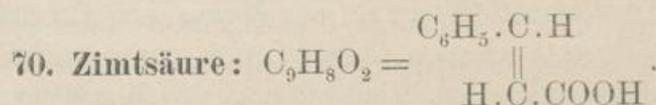
Das durch einmaliges Destillieren gereinigte Benzalacetone bildet ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel, das alsbald unter merklicher Erwärmung zu einer Krystallmasse erstarrt. — 15 g Benzaldehyd liefern fast regelmässig 13 g einmal destilliertes Benzalacetone, d. h. durchschnittlich 85 Prozent vom Gewichte des angewandten Aldehyds.

Eigenschaften:

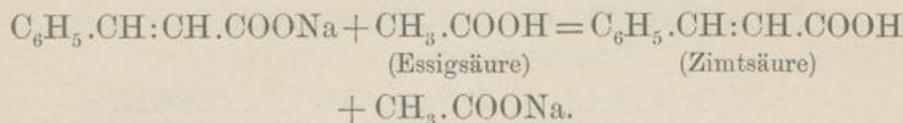
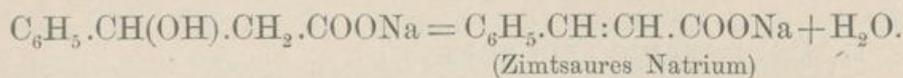
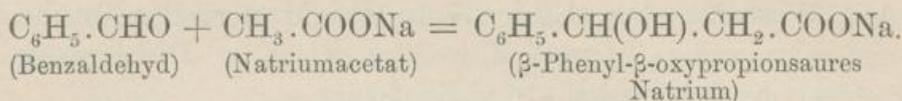
Monobenzalacetone: Dicke, glänzende, quadratische Tafeln von cumarinartigem Geruche. Schmelzpunkt 41—42°, Siedepunkt 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin und in Wasser. Ruft auf empfindlichen Hautstellen Brennen hervor.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel-orangeroter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. Liefert, in geschmolzenem Zustande mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, eine krystallinische Doppelverbindung. Addiert leicht 2 Atome Brom unter Bildung von Benzylidenacetone-dibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$, vom Schmelzpunkt 124—125°. Mit Hydroxylamin entsteht das bei 115—116° schmelzende Benzylidenacetoxim, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : NOH$, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gelbes Benzylidenacetonephenylhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 156—157°.

Dibenzalacetone: Blättchen. Schmelzpunkt 112°. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Chloroform, viel schwerer in Aether und in Alkohol. Färbt sich, mit rauchender Salzsäure übergossen, dunkelrot, ohne sich zu lösen.



Litteratur: Perkin, Ber. (1875) 8, 1599; Jahresb. f. 1877, 739; Tiemann, Herzfeld, Ber. (1877) 10, 68; Edeleano, Budistheano, Bull. (1890) [3] 3, 191. D.R.-P. 21162; vergl. Ber. (1883) 16, 449.

I. Chemischer Vorgang ¹⁾:

Das Essigsäureanhydrid wirkt als wasserentziehendes Mittel (zweite Gleichung).

Darstellung:

25 g Benzaldehyd,
12,5 g wasserfreies essigsäures Natrium,
37,5 g Essigsäureanhydrid.

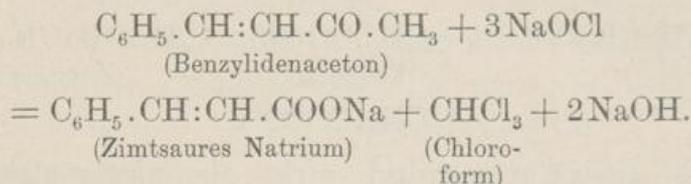
25 g Benzaldehyd, 12,5 g entwässertes und fein gepulvertes essigsäures Natrium (S. 30) und 37,5 g Essigsäureanhydrid werden miteinander gemischt und in einem kleinen Rundkolben am Rückflusskühler im Oelbade (180°) während 8 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Die noch heisse Masse wird dann mit etwa dem vierfachen Volumen heissen Wassers versetzt und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis der unveränderte Benzaldehyd völlig abgetrieben ist; überschüssiges Essigsäureanhydrid wird hierbei in Essigsäure verwandelt.

Der rückständigen Flüssigkeit, die ein braun gefärbtes Oel suspendiert enthält, entzieht man die gebildete Zimtsäure durch Behandeln mit gepulverter Soda in der Wärme, filtriert die heisse, alkalische Flüssigkeit von ungelösten, öligen Verunreinigungen durch ein nasses Faltenfilter ab und scheidet aus dem Filtrate die Zimtsäure mit Salzsäure aus. Sie wird nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, mit

¹⁾ Vergl. die lichtvolle Erläuterung der Perkinschen Reaktion in Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig (1889) I, 215.

kaltem Wasser etwas ausgewaschen und 1—2mal aus siedendem Wasser umkrystallisiert. In den Mutterlaugen bleiben nur sehr geringe Mengen Zimtsäure gelöst. — Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 16 g Zimtsäure.

II. Chemischer Vorgang:



Darstellung:

*2,5 g Benzylidenaceton,
etwa 12 g Chlorkalk,
etwa 40 g krystallisierte Soda.*

Zu einer aus 12 g Chlorkalk (31 Prozent Chlor) und 40 g krystallisierter Soda frisch bereiteten, filtrierten Lösung von Natriumhypochlorit giebt man 2,5 g Benzylidenaceton und erwärmt in einer Kochflasche auf 80—90°, wobei das Keton schmilzt. Um dasselbe recht fein zu verteilen, verschliesst man das Gefäss mit einem Stopfen und schüttelt das Gemisch kräftig durch. Oeffnet man nun, so entweichen Dämpfe, die an ihrem Geruche leicht als Chloroform erkannt werden können. Die weitere Verarbeitung geschieht in der Art, dass man abwechselnd den Kolben schliesst, rasch durchschüttelt und wieder öffnet und damit so lange fortfährt, bis der Geruch nach Chloroform nicht mehr hervortritt. Schon nach kurzer Zeit ist das erreicht, und alle Substanz ist dann in Lösung gegangen. Man kühlt nun rasch ab und versetzt die filtrierte Lösung, welche die gebildete Zimtsäure in Form des Natriumsalzes enthält, mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Säure sogleich farblos ausfällt. Sie wird wie oben beschrieben gereinigt.

Eigenschaften:

Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 133°; destilliert bei raschem Erhitzen grösstenteils unzersetzt bei

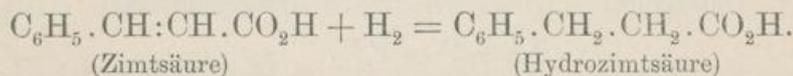
300°. Löslich in 3500 Teilen Wasser von 17°, fast unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

Entfärbt Bromwasser unter Bildung von Zimtsäuredibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$, und wird in verdünnter alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zunächst zu Benzaldehyd, dann zu Benzoesäure oxydiert (Versuche!).

71. Hydrozimtsäure: $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$,
β-Phenylpropionsäure.

Litteratur: Erlenmeyer, Alexejew, Ann. (1862) **121**,³⁷⁵, (1866) **137**,³²⁷;
Popow, Zeitschr., N. F. (1865) **1**,¹¹¹; Gabriel, Zimmermann,
Ber. (1880) **13**,¹⁶⁸⁰.

I. Chemischer Vorgang:



Darstellung:

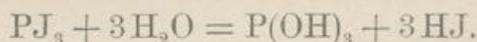
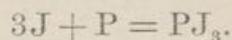
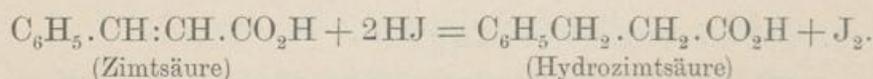
10 g Zimtsäure,
80 ccm Wasser,
etwa 135 g Natriumamalgam.

In einer starkwandigen Stöpselflasche von etwa $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt übergiesst man 10 g Zimtsäure mit etwa 80 ccm Wasser, fügt Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und trägt dann nach und nach in die Lösung unter häufigem Umschütteln etwa 135 g 3prozentiges Natriumamalgam¹⁾ ein. Die Flüssigkeit bleibt hierbei klar und erwärmt

¹⁾ Zur Bereitung von Natriumamalgam trägt man in 485 g reines, trockenes Quecksilber, das sich in einem geräumigen, eisernen Tiegel befindet, 15 g zwischen Fliesspapier wohl abgepresstes Natrium ziemlich rasch hintereinander ein, indem man das in Scheiben von der Grösse eines Markstückes geschnittene Natrium auf einen spitz ausgezogenen, gebogenen Glasstab aufspiesst und damit bis auf den Boden des Tiegels drückt, welcher, wenn sein Inhalt zu fest wird, gelinde zu erhitzen ist. Die Bildung des Amalgams erfolgt unter starker Erwärmung der Masse. Die Operation muss der entweichenden giftigen Quecksilberdämpfe wegen unter einem gut ziehenden Abzuge vorgenommen werden.

sich nur schwach; merkliche Wasserstoffentwicklung tritt nicht ein. Gegen Ende der Einwirkung lässt man das Ganze noch einige Zeit bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade stehen, giesst die alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber ab, wäscht mit wenig Wasser nach und fällt die Hydrozimtsäure mit Salzsäure. Der grösste Teil der Säure scheidet sich hierbei anfangs ölig ab und erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Kuchen, ein anderer scheidet sich beim Stehen aus der darüber stehenden Lösung in langen Nadeln aus. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man die Hydrosäure in feinen, farblosen Nadeln. — 10 g Zimtsäure geben ungefähr 9 g Hydrosäure.

II. Chemischer Vorgang:



Darstellung:

10 g Zimtsäure,
40 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°,
3,3 g roter Phosphor.

10 g Zimtsäure werden mit 40 g wässriger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (spez. Gew. 1,7) und 3,3 g rotem Phosphor etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt; die Zimtsäure verflüssigt sich nach und nach, und

Da das eingetragene Natrium sich oft entzündet und brennend umherspritzt, sind die Hände durch lederne Handschuhe und das Gesicht durch die heruntergezogene vordere Scheibe des Abzuges zu schützen. Das noch warme Amalgam wird in eine eiserne Schale gegossen, nach dem völligen Erkalten zerkleinert und in einem trockenen, dickwandigen, gut schliessenden Stöpselcylinder mit weitem Halse aufbewahrt. — Vergl. auch Graebe, Chem.-Ztg. (1894) 18,366.

Das zur Herstellung von Natriumamalgam verwendete Quecksilber muss möglichst rein sein, da sonst das Amalgam sehr erheblich an Wirksamkeit einbüsst. Vergl. Ber. (1891) 24,1865, Anm.; (1892) 25,1255, Anm.

Darstellung:

40 g *p*-Toluidin,
300 ccm Wasser,
75 g rohe Salzsäure,
27,5 g Natriumnitrit.

Zu einer durch Eis und Kochsalz gut abgekühlten Lösung von 40 g käuflichem *p*-Toluidin in 300 ccm Wasser und 75 g roher Salzsäure giebt man allmählich unter häufigem Umschütteln eine kalte, konzentrierte Lösung von 27,5 g Natriumnitrit in etwa 150 ccm Wasser und hält dabei die Temperatur des Gemisches stets auf etwa 0°. Die so bereitete Diazoflüssigkeit lässt man dann im Digestorium möglichst schnell, am besten aus einem Hahntrichter, in eine kurz vorher bereitete und auf 90° erhitzte Cuprokaliumcyanidlösung¹⁾, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befindet, unter tüchtigem Schütteln einfließen, wobei man Sorge trägt, sich den Dämpfen der frei werdenden Blausäure nicht auszusetzen. Hierbei scheidet sich das Nitril, verunreinigt mit harzigen Nebenprodukten, als gelbbraunes Oel ab, und Stickstoff entweicht. Nachdem die ganze Diazolösung eingetragen, wird noch einige Zeit erwärmt und das Tolunitril aus dem Reaktionsprodukt mit einem kräftigen Wasserdampfstrom im Digestorium abgetrieben; es erstarrt gewöhnlich in der gekühlten Vorlage zu einer aus gelblichweissen Nadeln bestehenden Masse, die sich häufig auch schon im Kühlrohr (bei nicht kräftigem Dampfstrom) absetzt. Auf dem Filter gesammelt und auf porösem Porzellan getrocknet, dient es direkt zur Darstellung von Toluylsäure.

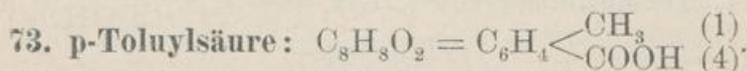
Erstarrt das übergetriebene Tolunitril nicht, so nimmt man es in Aether auf, schüttelt diese ätherische Lösung —

¹⁾ Dieselbe wird erhalten, wenn man in einem ungefähr 2,5 Liter fassenden Rundkolben 95 g krystallisierten Kupfervitriol in 563 ccm Wasser löst, auf 90° erwärmt und unter einem vorzüglich ziehenden Digestorium vorsichtig, unter fortwährendem Umschütteln, 105 g reines, grob gepulvertes Kaliumcyanid einträgt. Unter reichlicher Entwicklung von höchst giftigem Cyangas (nichts davon einatmen!!) entsteht anfangs ein weisser Niederschlag, der wieder in Lösung geht.

zur Entfernung des beigemengten p-Kresols — mit sehr verdünnter Natronlauge, trennt diese von der ätherischen Schicht und destilliert den Aether aus letzterer ab. Der Rückstand erstarrt dann beim Abkühlen. — Die Ausbeute an rohem Tolunitril beträgt etwa 75 Prozent der theoretisch berechneten. Will man es weiter reinigen, so rektifiziert man es.

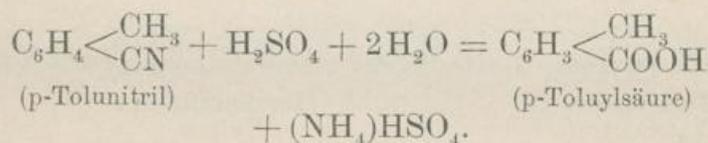
Eigenschaften:

Gelblichweisse Krystalle. Schmelzpunkt 38° , Siedepunkt 218° .



Litteratur: Weith, Ber. (1873) 6,421; Baeyer, Tutein, Ber. (1889) 22,2173; Herb, Ann. (1890) 258,10.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

25 g p-Tolunitril,
50 ccm Wasser,
150 ccm rohe Schwefelsäure.

In einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Rundkolben von 300 ccm Inhalt wird ein Gemisch von 25 g p-Tolunitril, 50 ccm Wasser und 150 ccm roher Schwefelsäure so lange auf dem Sandbade erhitzt, bis die entstandene p-Toluylsäure in Form feiner, weisser Nadeln in den Kolbenhals zu sublimieren anfängt. Beim Erkalten krystallisiert die Säure aus; man trennt sie von der Mutterlauge und wäscht gut mit kaltem Wasser nach. Ohne erst weiter gereinigt zu werden, lässt sie sich schon in diesem Zustand zur Verarbeitung auf Terephtalsäure verwenden.

Ganz rein und schön krystallisiert erhält man sie durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol

als weisser, pulveriger Niederschlag ausfällt. — Die Ausbeute an roher Säure beträgt 85—90 Prozent der theoretisch berechneten.

Da die so dargestellte Terephtalsäure noch etwas unveränderte p-Toluylsäure enthält, wird sie, wenn erforderlich, mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol esterifiziert, der Ester durch zweimalige Krystallisation aus 93prozentigem Alkohol gereinigt und mit Natronlauge verseift¹⁾.

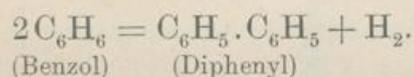
Eigenschaften:

Leicht erkennbar an ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, Sublimation ohne vorhergehende Schmelzung (ohne Anhydridbildung) und dem Schmelzpunkt (140°) ihres gut krystallisierenden Methylesters.

75. Diphenyl: $C_{12}H_{10} = C_6H_5 \cdot C_6H_5$.

Litteratur: Berthelot, Ann. (1867) **142**,₂₅₁; G. Schultz, Ann. (1874) **174**,₂₀₁; Hübner, Ann. (1881) **209**,₃₃₉; La Coste, Sorger, Ann. (1885) **230**,₅.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

210 g Benzol.

In eine etwa 80 cm lange und 4 cm weite, schmiedeeiserne Röhre, die in einem schräg gestellten Verbrennungsofen oder am besten in einem sogen. Mermetschen²⁾ Ofen

¹⁾ Genauere Vorschrift: Baeyer, Ann. (1888) **245**,₁₄₀, (1889) **251**,₃₉₁. — Handelt es sich um die Reindarstellung von Estern, so thut man im allgemeinen gut, sie aus demselben Alkohol umzukrystallisieren, aus dem sie entstanden sind, da mehrfach ein Austausch des Ester-Alkylradikals gegen ein anderes Alkylradikal eines Alkohols (beim Erhitzen) beobachtet worden ist. — Vergl. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, III. Aufl., **1**,₃₁₉, **320**.

²⁾ Der Ofen von Mermet ist nach Art der Perrotschen Oefen konstruiert (vergl. Fremy, Encyc. chim. I, Fig. 204).

zur schwachen Rotglut erhitzt ist (Fig. 33), lässt man langsam und in gleichmässigem Strome 210 g Benzol tropfen.

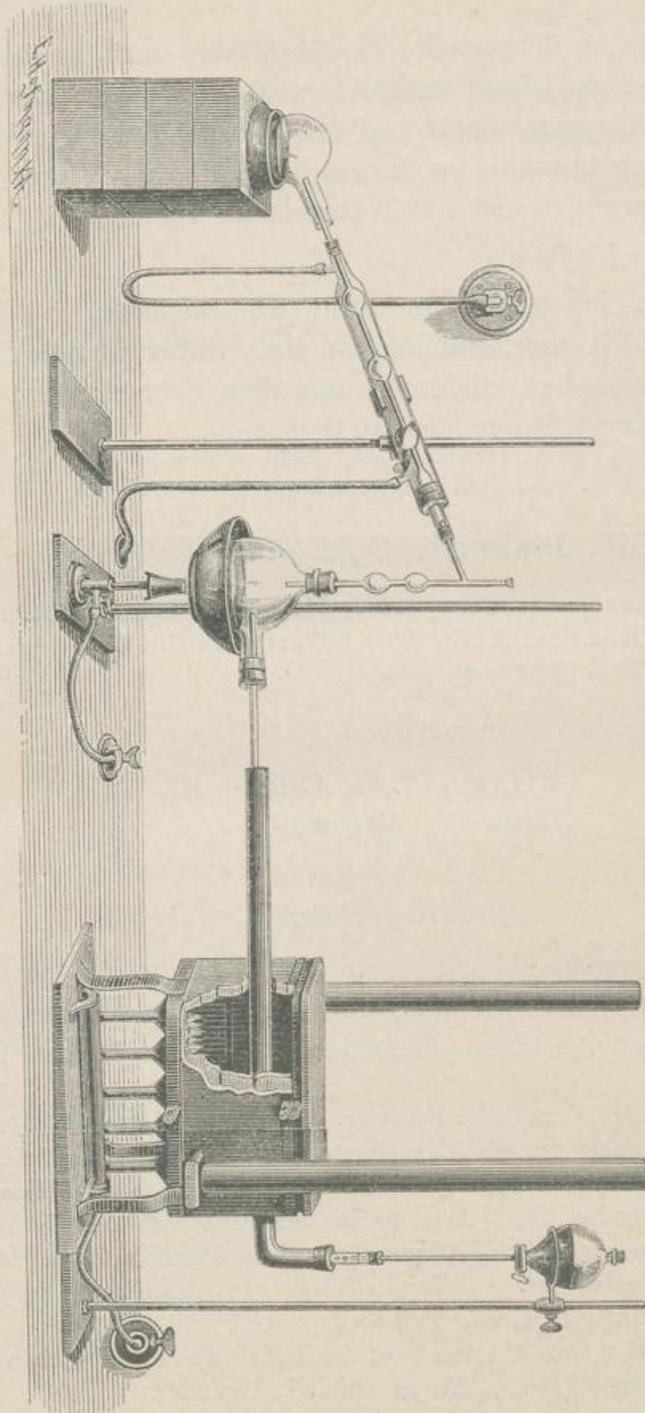


Fig. 33.

Das Rohr befindet sich auf ungefähr 40 cm seiner Länge im Glühen und ragt etwa 20 cm zu beiden Seiten des Ofens heraus. Am oberen Ende ist es knieförmig gebogen und in die Oeffnung ein Tropftrichter, der zugleich als Sicherheitsvorrichtung¹⁾ dient, mittelst eines Vorstosses luftdicht eingesetzt. Die Verbindung zwischen dem Vorstosse und dem Rohre kann mit Hilfe von Asbestschnur und Gips hergestellt werden. Es lässt sich so die Geschwindigkeit, mit welcher die Benzoldämpfe durch das Rohr gehen, leicht regulieren. Das untere Ende der eisernen Röhre mündet in eine tubulierte, mit Kühlvorrichtung versehene Vorlage.

In der Rotglühhitze erfahren die Benzoldämpfe partielle Zersetzung; es entweichen Wasserstoff und andere Gase, Kohle scheidet sich ab, und neben unverändertem Benzol treten hauptsächlich Diphenyl und höhere Kohlenwasserstoffe (Diphenylbenzol u. s. w.) auf, die sich in der Vorlage als dunkel gefärbte Flüssigkeit ansammeln.

Zur Wiedergewinnung des unveränderten Benzols, das in dem Masse, als es sich kondensiert, von neuem zur Umwandlung in Diphenyl dienen kann, wird die Vorlage während der Dauer der Operation im siedenden Kochsalzbade erhitzt. Sobald alles Benzol durch die glühende Röhre getrieben, giebt man das zurückgewonnene, mittelst einer geeigneten Kühlvorrichtung verdichtete Benzol in den Tropftrichter zurück und wiederholt das Durchleiten der Dämpfe noch einige Male in gleicher Art.

Aus den in der ersten Vorlage angesammelten Zersetzungsprodukten lässt sich das gebildete Diphenyl leicht vom unveränderten Benzol und den höher siedenden Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Destillation trennen.

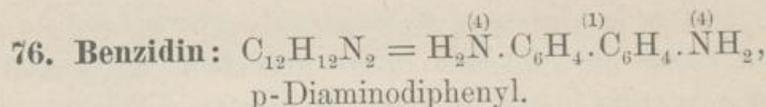
Nach dem Abdestillieren des Benzols steigt das Quecksilber rasch auf 240°, und bis 300° ist alles Diphenyl übergegangen. Nahezu rein erstarrt es in der Vorlage sogleich und bedarf zur völligen Reinigung nur noch einer einmaligen Krystallisation aus Alkohol.

¹⁾ Der Korken, mit welchem der Tropftrichter verschlossen wird, ist angefeilt, so dass er nicht luftdicht schliesst.

Die Ausbeute an Diphenyl hängt wesentlich von dem Temperaturgrade des Ofens und von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Benzol zutropft. Das günstigste Resultat wird erzielt, wenn man das Rohr zur mässigen Rotglut erhitzt und bei Anwendung des obigen Ofens 120—150 ccm Benzol in der Stunde die Röhre passieren. Bei zu starker Hitze ist die Menge des gebildeten Diphenyls nur gering, dagegen tritt viel Kohle auf, die sich im Rohre festsetzt und dasselbe verstopfen kann; bei zu niedriger Temperatur entgeht der grösste Teil des angewandten Benzols der Zersetzung. 210 g Benzol, in 3 Stunden durchgeleitet (alle 4 Sekunden 1 Tropfen), liefern 141 g unverändertes Benzol und 41,5 g rohes Diphenyl; die Menge der höher siedenden Produkte beträgt etwa 17 g.

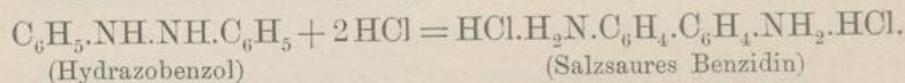
Eigenschaften:

Farblose, monokline Krystallblätter. Schmelzpunkt 70,5°, Siedepunkt 254°. Bei 19,5° lösen 10 Teile Alkohol 1 Teil Diphenyl. Leicht löslich in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Benzoesäure.



Litteratur: Zinin, J. pr. Ch. (1845) **36**,₉₃; Hofmann, Jahresb. f. 1863, **424**; Schmidt, Schultz, Ann. (1881) **207**,₃₃₀; Teichmann, Z. f. angew. Ch. (1893) **6**,₆₇; E. Erdmann, ebenda, **163**; Täuber, Privatmitteilung.

Chemischer Vorgang:



Das hinzugesetzte Stannochlorid dient nur zur Reduktion des dem Hydrazobenzol gewöhnlich beigemengten Azobenzols.

Darstellung:

18,4 g Hydrazobenzol,
55 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12),
3,5 g krystallisiertes Zinnchlorür.

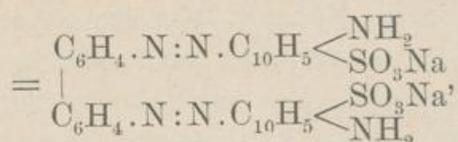
In eine in einem Kölbchen von 200 ccm Inhalt befindliche, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Lösung von 3,5 g käuflichem Zinnsalz (Stannochlorid) in 55 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12) trägt man 18,4 g Hydrazobenzol (S. 122) in der Kälte ein, schüttelt gut um und erwärmt unter Umschütteln noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Dann setzt man noch ungefähr $\frac{1}{3}$ des Volumens der ganzen Mischung Salzsäure (1,12) hinzu, kühlt, saugt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit der gleichen Salzsäure aus. (In den Mutterlaugen bleibt das isomere salzsaure Diphenylin = o-p-Diaminodiphenyl.) Das abgesaugte, rohe salzsaure Benzidin löst man in kochendem Wasser, filtriert und fügt zu dem heissen Filtrat $\frac{1}{4}$ seines Volumens Salzsäure (1,12). Beim Erkalten scheidet sich reines salzsaures Benzidin (zum folgenden Präparat verwendbar) in grossen, blätterigen Krystallen ab. — Die Ausbeute ist gut.

Zur Darstellung der freien Base löst man das reine salzsaure Benzidin in siedendem Wasser und fügt zu der heissen Lösung Natronlauge in geringem Ueberschuss. Das sich ausscheidende Benzidin wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und unter möglichst stark vermindertem Druck destilliert. (Vergl. Fig. 19.)

Eigenschaften:

Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt 122° . Siedet bei gewöhnlichem Druck weit oberhalb 360° unter teilweiser Zersetzung. In etwa 2000 Teilen kaltem und 106,5 Teilen siedendem Wasser löslich. Leicht in Alkohol und in Aether löslich.

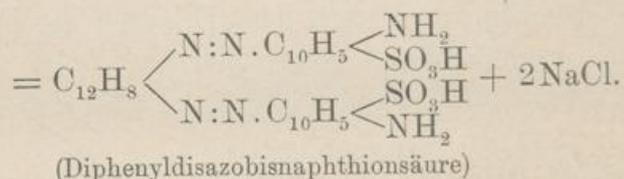
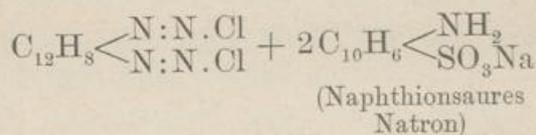
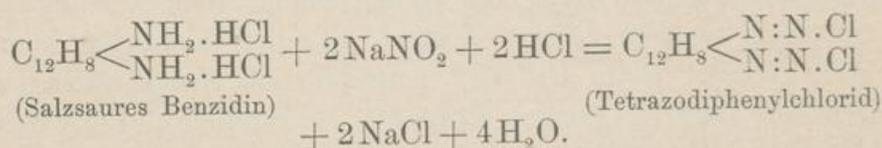
Giebt selbst in stark verdünnter, wässriger Lösung mit Kaliumbichromatlösung sehr bald einen voluminösen, tief blauen Niederschlag, der aus dem Chromat, $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2CrO_4$, besteht. — (Dieselbe Reaktion zeigt auch das isomere Diphenylin.) Durch Zusatz von Schwefelsäure zu wässrigen Lösungen von Benzidin oder dessen Salzen wird das in siedendem Wasser und Alkohol fast unlösliche Benzidinsulfat, $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, in glänzenden, kleinen Schuppen abgeschieden. (Diphenylinsulfat ist leicht löslich.)

77. Congorot: $C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Na_2$ 

Diphenyldisazobisnaphthionsaures Natrium.

Litteratur: P. Böttiger, D.R.-P. 28753, vergl. Ber. (1884) 17c,453;
H. Erdmann, Organische Präparate (Stuttgart 1894, Enke), 585;
Täuber, Privatmitteilung.

Chemischer Vorgang:



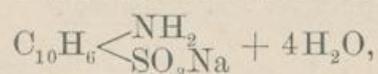
Darstellung:

5,14 g salzsaures Benzidin,
6 ccm Salzsäure (25prozentig),
3 g Natriumnitrit,
13 g krystallisiertes naphthionsaures Natrium,
8 g krystallisiertes Natriumacetat,
6,5 g Soda.

5,14 g salzsaures Benzidin werden in etwa 50 ccm heissem Wasser gelöst. Die heisse Lösung wird mit 6 ccm 25prozentiger Salzsäure versetzt und rasch mit Wasser abgekühlt, damit das salzsaure Benzidin in möglichst fein verteilter Form abgeschieden wird; denn nur in dieser Form ist das feste Salz zum Diazotieren geeignet.

Die erhaltene Mischung, die wenig gelöstes und viel suspendiertes salzsaures Benzidin enthält, wird in einer Schale durch eingetragene Eisstücke auf etwa 5° abgekühlt und bei dieser Temperatur durch langsame Zugabe einer kalten Lösung von 3 g Natriumnitrit in etwa 15 ccm Wasser unter Umrühren diazotiert.

Die so dargestellte, hellgelbe Lösung von Tetrazodiphenylchlorid wird in eine kalte Lösung von 13 g (naphthylaminfreiem) krystallisiertem naphthionsauren Natrium,



und 8 g krystallisiertem Natriumacetat in ungefähr 75 ccm Wasser eingerührt. Man lässt die sich dunkel färbende Mischung unter häufigem (oder besser dauerndem) Umrühren einige Stunden stehen, setzt dann zu der fast schwarzen Masse 6,5 g gepulverte Soda und erwärmt langsam im Wasserbade bis 85°, wobei der Farbstoff mit tief roter Farbe in Lösung geht. Die heisse Lösung filtriert man durch ein grosses Faltenfilter und salzt im Filtrate den Farbstoff aus, indem man ungefähr $\frac{1}{5}$ des Gewichtes der Lösung an reinem, festen Kochsalz zufügt und umrührt, bis es sich gelöst hat.

Das ausgeschiedene Congorot wird am besten auf einem Leinwandfilter gesammelt, mit etwa 10prozentiger Kochsalzlösung gewaschen und auf porösem Thon getrocknet.

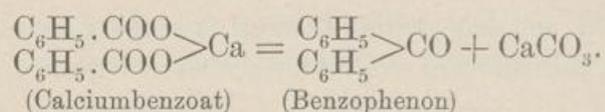
Eigenschaften:

Rotes Pulver; durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es mit roter Farbe löslich ist, kann es in grün glänzenden Krystallen erhalten werden. Aus selbst stark verdünnten, wässrigen Lösungen des Farbstoffes fällen Mineralsäuren die freie Sulfosäure als blauen Niederschlag. Kocht man die Lösung des Farbstoffes mit Baumwollengarn oder -zeug unter Zusatz von etwas Soda und Glaubersalz, so wird die Baumwolle rasch angefärbt („substantiver Farbstoff“), und die Lösung wird, wenn genügend Baumwolle vorhanden ist, fast völlig entfärbt.

78. Benzophenon: $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2CO$,
Diphenylketon.

Litteratur: Peligot, Ann. (1834) 12,36; Chancel, Ann. (1849) 72,279;
Behr, Ber. (1870) 3,752; Kekulé, Franchimont, Ber. (1872) 5,409.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

110 g Calciumbenzoat.

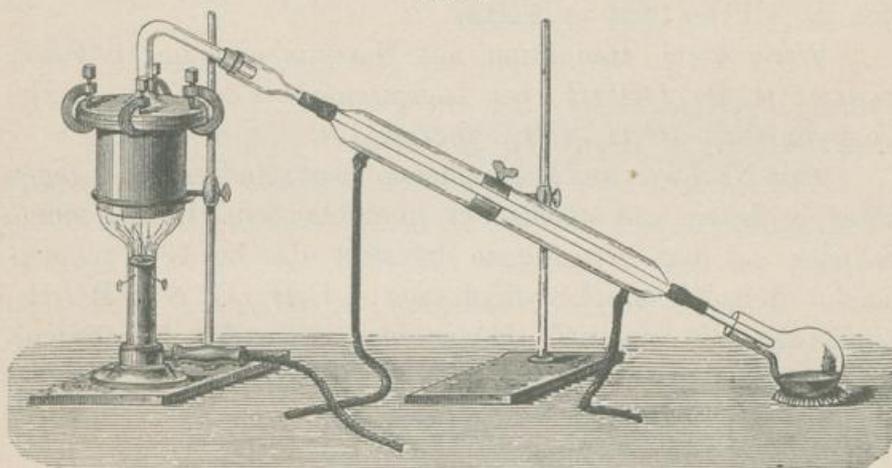
Eine starkwandige, kupferne Retorte wird zu $\frac{2}{3}$ mit vollkommen entwässertem Calciumbenzoat¹⁾ (110 g) angefüllt, mit tubuliertem Deckel und Klemmschrauben unter Zuhilfenahme einer Dichtung aus Asbestpappe luftdicht verschlossen, dann durch ein weites, knieförmig gebogenes Rohr mit einem Liebigschen Kühler verbunden und ihr Inhalt mit einem grossen Brenner möglichst rasch destilliert (Fig. 34).

Anfangs geht eine hellbraune, gegen Ende der Operation eine dunkelbraune, zähe Flüssigkeit in die Vorlage über. Man erhitzt so lange, bis nichts mehr destilliert. Aus dem Destillat, welches neben Benzophenon hauptsächlich noch Benzol und etwas Anthrachinon enthält, wird das Benzophenon durch Fraktionieren abgeschieden. Man wähle hierzu ein Destillierkölbchen, dessen Abflussrohr nicht hoch über der Kugel sitzt.

¹⁾ Zur Darstellung des Calciumbenzoats werden 100 g gepulverte Benzoesäure in siedende Kalkmilch eingetragen, welche in einer Porzellanschale aus etwa 50 g gebranntem Kalk durch (anfänglich ganz allmählichen) Zusatz von 1 Liter Wasser hergestellt worden ist. Das Gemisch wird unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis die Säure vollständig in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein grosser Teil des Calciumbenzoats ab. Die abgesaugte Mutterlauge liefert nach dem Einengen weitere Mengen von Benzoat. Das abgesaugte und abgepresste Salz, $(C_6H_5CO_2)_2Ca + 3H_2O$, wird in Metallschalen am besten auf dem Volhardschen Ofen (S. 82) unter häufigem Umrühren vollständig entwässert (vergl. S. 153).

Das bis 110° Uebergehende besteht aus zwei Schichten (aus Wasser und nicht unbeträchtlichen Mengen Benzol). Von 110 — 270° destilliert nur wenig (etwa 18 g); die von 270 bis 315° siedende Fraktion (etwa 35 g) ist intensiv gelb gefärbt und erstarrt beim Hineinlegen eines Benzophenonkryställchens sogleich und fast vollständig. Durch Abpressen auf porösen Thonplatten werden die Krystalle von der geringen Menge ölgiger Mutterlauge befreit und durch Destillation oder

Fig. 34.



Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin gereinigt. — 110 g Calciumbenzoat geben ungefähr 25 g durch einmalige Destillation gereinigtes Benzophenon, entsprechend etwa 40 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute.

Aus den höher als 315° siedenden Anteilen, die bei der Destillation des Benzophenons auftreten, lassen sich geringe Mengen von Anthrachinon isolieren.

Statt in einer kupfernen Retorte kann man das Calciumbenzoat auch in einem weiten, eisernen Rohr auf einem Verbrennungsofen erhitzen. Um eine leichtere Reinigung des Rohres zu ermöglichen, ist es nicht an einem Ende zugeschweisst, sondern wird durch ein Stückchen einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohrs geschlossen, das in ein Ende des eisernen Rohres eingepipst wird, und nach Beendigung der Operation leicht wieder entfernt werden kann.

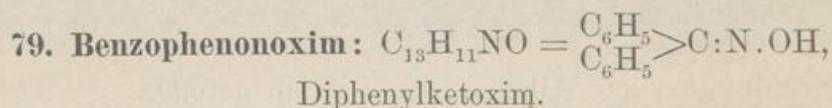
In dem eingefüllten Salz stellt man durch Klopfen eine weite Rinne her.

Eigenschaften:

Gewöhnlich farblose, rhombische Säulen vom Schmelzpunkt 49° ; krystallisiert aus dem flüssigen Zustande unter gewissen Bedingungen (R. Meyer, Ber. [1889], **22**,550) in monoklinen Prismen, die bei 26° schmelzen und beim Aufbewahren allmählich in die bei 49° schmelzende Modifikation übergehen. Siedepunkt 306° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

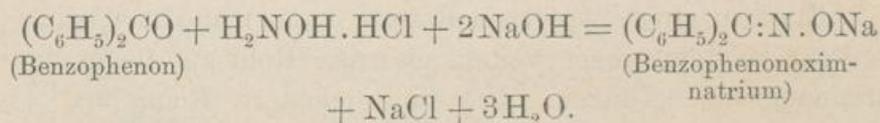
Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHOH$, bei energischerer Reduktion in Diphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH_2$, übergeführt.

Zum Nachweis von Benzophenon dient sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem es, in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert, das bei 137° schmelzende Benzophenonphenylhydrazon, $(C_6H_5)_2C:N.NHC_6H_5$, bildet (Nadeln, ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich).



Litteratur: Janny, Ber. (1882) **15**,2782; Goldschmidt, Ber. (1883) **16**,823; Spiegler, Monatsh. (1884) **5**,203; Beckmann, Ber. (1886) **19**,939; V. Meyer, Auwers, Ber. (1889) **22**,549; Hollemann, Rec. (1894) **13**,429.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

2 g Benzophenon,
2,4 g salzsaures Hydroxylamin,
4 g Natriumhydroxyd.

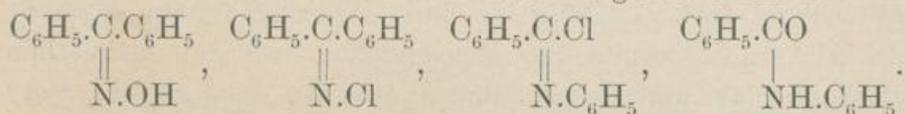
2 g Benzophenon werden mit 2,4 g salzsaurem Hydroxylamin und 4 g Aetznatron in verdünnter, alkoholisch-wässriger Lösung während einer Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digeriert oder bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen; alles Benzophenon ist dann glatt in die Natriumverbindung des Oxims umgewandelt. Man verdünnt mit Wasser und säuert die klare Flüssigkeit an; sogleich entsteht ein aus feinen, weissen Nadelchen bestehender Niederschlag, welcher ohne jede weitere Reinigung bei 140° schmilzt und reines Benzophenonoxim darstellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Eigenschaften:

Farblose Nadelchen. Schmelzpunkt 140°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Aether und Aceton. Löslich in konzentrierter Salzsäure, daraus durch Wasserzusatz wieder ausfällbar.

Wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin zersetzt; das Hydroxylamin kann durch die übliche Reaktion (die neutralisierte Lösung reduziert Fehlingsche Lösung) nachgewiesen werden. Wird durch feuchte Luft langsam in Benzophenon und Salpetersäure übergeführt. — Liefert bei der „Beckmannschen Umlagerung“ Benzanilid.

Zur Ausführung dieser Reaktion fügt man 1 g gepulvertes Phosphorpentachlorid allmählich zu einer kalten Lösung von 0,7 g Benzophenonoxim in absolutem Aether, destilliert diesen dann ab und setzt zu dem Rückstande unter Kühlung Wasser hinzu. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag besteht aus Benzanilid (vergl. S. 157), das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Reaktion durchläuft dabei folgende Phasen:



Dieselbe Umwandlung des Benzophenonoxims bewirken auch salzsäurehaltiger Eisessig, Acetylchlorid bei 100°, sowie Essigsäureanhydrid und Eisessig bei höherer Temperatur unter Druck.