

Bei der Verdünnung 1:1000 opalescirt die Eiweisslösung schon in der Kälte, bei 1:200 entsteht sofort eine starke Trübung, und beide zeigen beim Kochen eine viel dichtere Gerinnung als ohne Chinolinzusatz.

Aehnliches wurde von Rossbach auch beim Chinin beobachtet.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass das Chinolin antiseptische, antizymotische und antipyretische Eigenschaften besitzt. Es verhindert in 0.2procentiger Lösung die Fäulniss des Harnes, des Leimes, die Milchsäuregährung; in 0.4procentiger Lösung hemmt es die Fäulnisse des Blutes vollständig und verzögert in hohem Grade die Gerinnung der Milch; endlich vernichtet es in 1procentiger Lösung die Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Mit Eiweiss geht es eine bei tieferer Temperatur coagulirende Verbindung ein.

Bei so zahlreichen Analogien zwischen dem Chinolin und dem Chinin darf man wohl die Hoffnung aussprechen, dass es sich auch als antiseptisches Mittel bewähren werde.

Baja, 21. Januar 1881.

42. V. Merz und W. Weith: Ueber die Aetherificirung der Phenole.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hru. Liebermann.]

Wie früher von uns beschriebene Versuche¹⁾ zeigen, sind die halogenirten aromatischen Kohlenwasserstoffe keineswegs in dem Grade indifferent, als bis dahin geglaubt wurde; sie können, wenn genügend, eventuel auf 300—350°, erhitzt wird, ähnlich reagiren wie die halogenirten Verbindungen der Fettreihe schon bei der gewöhnlichen oder einer doch nur mässig erhöhten Temperatur. Derart sind das einfach geyante Benzol, Toluol und Naphtalin aus den monohalogenirten Kohlenwasserstoffen durch Cyanmetalle erhalten worden.

Es war nun weiter von Interesse zu ermitteln, ob die einwerthigen Phenole nicht wie derartige Alkohole durch wasserentziehende Mittel condensirt bezüglich ätherificirt werden können.

Wir haben diese Versuche zusammen mit Herrn Dr. Juvalta aus Bergün, Graubündten, vorgenommen.

Diphenyläther.

Wird Phenol mit der zwei- bis dreifachen Menge an Chlorzink unter Verschluss und während 8—10 Stunden auf 350° erhitzt, so re-

¹⁾ Diese Berichte X, 740.

sultirt, abgesehen von bodensätziger, fester Substanz (in der Hauptsache Chlorzink) ein dunkles, ziemlich schwer bewegliches Oel, welches mitunter bei längerem Stehen etliche Phenolnadeln ausschied. Das Versuchsrohr enthält, wenn zu hohe Temperatur vermieden wurde, gar keinen Druck, andernfalls entweicht ein, wenn angezündet, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas; Salzsäure war nicht vorhanden. Wie übrigens spätere Versuche zeigen, ist es vortheilhaft, das Phenol und Chlorzink mit Sand zu vermischen, um derart ihrer Entmischung durch Schichtenbildung beim Erhitzen vorzubeugen.

Das Reaktionsprodukt wurde, behufs der Isolirung von allenfalls-entstandenem Diphenyläther, mit Wasser übergossen und durch eingeleiteten Dampf destillirt, wobei reichlich ein fast farbloses Oel überging. Als unflüchtig hinterblieb viel indifferentes, dunkelbraunes, unerquickliches Harz — wohl sicher ein complicirtes Condensationsprodukt des Phenols.

Wir haben das vorhin erwähnte Oel, um offenbar noch reichlich vorhandenes Phenol zu entfernen, mit Lauge geschüttelt, dann vom überstehenden Wasser entweder direkt durch einen Scheidetrichter oder aber vollständiger durch Ausäthern getrennt, worauf es, eventuell nach Verjagung des Aethers, mit festem Aetzkali digerirt, so völlig getrocknet und schliesslich destillirt wurde. Der Siedepunkt verzog sich meistens von 240—270°, ausnahmsweise in ein Paar Fällen blos um 8—10°, wurde jedoch durch wiederholte Fraktionirung für die Hauptmenge stets auf circa 252—254° zurückgeführt.

Wir haben übrigens den gleichen Körper auch noch in etwas anderer Weise dargestellt. Das bei der Phenol-Chlorzinkreaktion gebildete Oel wurde durch Abgiessen und möglichstes Abtropfen von der übrigen Masse getrennt, dann direkt destillirt. Bis 150° gingen nur ein Paar Tropfen über, welche wahrscheinlich Benzol enthielten, von da an bis 200° folgte circa die Hälfte (im Wesentlichen unverändertes Phenol), weiter bis 280° etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Flüssigkeit; oberhalb 300° fing der dunkle Rückstand an sich zu zersetzen, wobei etwas Salzsäure auftrat. Das Destillat wurde, unter Anwendung von Natronlauge sowie durch fraktionirte Destillation, weiter verarbeitet und so auch hier die bei 252—254° versiedende Flüssigkeit erhalten.

Da der Diphenyläther bei 246°, also von der vorgelegenen Flüssigkeit nicht gerade sehr abweichend, sieden soll und diese zudem den charakterischen Geraniengeruch besass, so war auf ihre Identität mit dem Aether, $C_{12}H_{10}O$, zu schliessen, was auch zwei Analysen bestätigten.

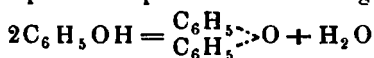
	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Kohlenstoff	84.32	84.28	84.70
Wasserstoff	6.02	6.23	5.88

Das Diphenyloxyd soll erst bei 28° schmelzen. Unser Präparat blieb jedoch bei der Zimmertemperatur, dann in einer Kältemischung, später sogar längere Zeit bei starker Winterkälte flüssig, wurde dagegen auf Zusatz von einem Stäubchen an festem Diphenyloxyd (von anderartiger Bereitung) sehr bald durch und durch so fest, dass aus der Masse durch scharfes Pressen nur ganz wenig von einer noch flüssigen Substanz zu entfernen war. Wieder geschmolzen, dann erstarrt und durch neues scharfes Pressen gereinigt, schmolz das Oxyd, wie Hofmeister¹⁾ angiebt, bei 28°; auch ging es beim Erkalten ohneweiters in den festen Zustand über.

Die Ausbeute an ganz reinem Diphenyloxyd beträgt etwa 5 bis 6 pCt. vom Gewicht des angewandten Phenols. Viel Phenol blieb unverändert, andere Partien verharzen, zwar entsteht ziemlich reichlich indifferentes Oel, aber die Darstellung des reinen Diphenyläthers gelingt nicht ohne starke Verluste.

Unsere Versuche beweisen übrigens, dass das Phenol von den gewöhnlichen einwerthigen Alkoholen bezüglich der Aetherificirung zwar graduell aber nicht generell verschieden ist.

Seiner Metamorphose entspricht die Gleichung:



Da bei der Einwirkung des Chlorzinks auf Phenol nur spärlich Diphenyläther entsteht, so erschien es angezeigt, dessen Darstellung auf einem Umwege bezüglich unter Einschaltung eines geeigneten Metallphenols, etwa der Aluminiumverbindung, zu probiren. Wir bemerken, dass diese Versuche schon vor nahezu einem Jahre abgeschlossen waren — resp. längere Zeit vor der Publikation von Gladstone und Tribe in den Chem. News 42, 3 u. a. über die Destillation des Aluminiumphenylats.

Es wurden in einer Retorte 2 Theile Phenol eingeschmolzen, hierauf 1 Theil Chloraluminium zugesetzt, wobei viel Salzsäure entw. Die Mischung unter Rückfluss erhitzt, gab eine zunächst gelbliche, dann rothgelbe, schliesslich braunrothe und nahezu klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem pulverisirbaren, braunen, kolophonumähnlichen Körper erstarrte. Als die Salzsäureentwicklung beim Erhitzen (circa 1½ Stunden) aufgehört hatte, wurde für gewöhnlich ohneweiters abdestillirt. Einige Tropfen passirten noch unter 150°,

¹⁾ Diese Berichte III, 747. — Ann. Chem. Pharm. 159, 200.

weiter erhebliche Mengen eines nahezu farblosen Oels gegen 200° (offenbar intaktes Phenol), worauf das Destillat allmählig dunkelte und schliesslich fast roth sich färbte. Es hinterblieb vorerst eine feste, röthliche Masse, welche durch hohe Temperatur nur partiell verkohlte resp. ein rothes, zähes, oft glasartiges Destillat ergab, welches viel Aluminium und direkt fällbares Chlor enthält (Phenylaluminatchlorür). Das Destillat wurde en bloc durch Schütteln mit überschüssiger Natronlauge vom Phenol befreit, dann mit Wasserdampf behandelt; zunächst ging ein bewegliches, aufschwimmendes Liquidum über, dann folgte schwach gelbliches, untersinkendes Oel, dessen zuletzt übergegangenem und nur langsam flüchtigen Theile partiell erstarrten; als Rückstand blieben geringe Mengen einer dunkelbraunen wenig beweglichen, übrigens nicht erstarrenden Flüssigkeit.

Die erste, leicht flüssige Fraktion wurde abermals vorsichtig mit Wasser destillirt, dann getrocknet und rektificirt, wobei sie zwischen 80—90° versiedete. Wie der Siedepunkt, das geringe Volumengewicht, der Geruch, überhaupt alle Eigenschaften zeigten, musste Benzol vorliegen, was durch die Ueberführung in Nitrobenzol (Siedepunkt 208°; Bittermandelgeruch), dann in Anilin (Farbenreaktionen, Phenylisocyanür) vollständig erhärtet wurde.

Bei der Destillation der zweiten Fraktion verzog sich das Sieden von etwa 250° bis 290°; weit aus die Hauptmenge ($\frac{3}{4}$) passirte bis 260°; die letzten Partien erstarrten theilweise. Durch eine systematische Fraktionirung resultirten zwei Hälften, von denen die eine zwischen 250—260°, die andere gegen 290° überging. Weitere abgestufte Destillation der ersten Partie lieferte zwischen 250—253° siedende Theile, welche bei der vorjährigen Winterkälte fest wurden und durch Contact auch die bis 260° destillirte Abtheilung wenigstens partiell zum Erstarren brachten. Durch scharfes Abpressen, Schmelzen, Erstarrenlassen und neues Pressen zwischen Filtrirpapier, bis dieses keine Flüssigkeit mehr annahm, wurde reine Substanz erhalten. Ihre Eigenschaften, Schmelzpunkt zwischen 27—28°, waren diejenigen des Diphenyläthers. Sein Vorliegen beweist zudem die folgende Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84.83	84.71
Wasserstoff	6.15	5.88

Wir können die von Hofmeister¹⁾ über den Diphenyläther gemachten Angaben im Ganzen bestätigen. Der Schmelzpunkt war derselbe, indessen der Siedepunkt nicht bei 246°, sondern bei 252—253° (Siedepunkt des Eugenols unter denselben Umständen 246—247°) gelegen; auch erstarrte der flüssige Aether beim Erkalten, wenn ganz

¹⁾ Diese Berichte III, 747.

rein, nach kurzer Zeit. Dabei bildeten sich langgestreckte, schmale, rektanguläre Tafeln, bis Prismen.

Durch Einwirkung von schwach überschüssigem Brom auf eine gut gekühlte Lösung des Diphenyloxyds in Schwefelkohlenstoff entstand das auch von Hofmeister dargestellte Dibromdiphenyloxyd, $C_{12}H_8Br_2O$.

Gefunden 48.67 pCt. Brom, berechnet 48.78 pCt.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, farblosen, glimmerartigen Blättern; ihr Schmelzpunkt wurde bei 58.5° gefunden; Hofmeister giebt $53-55^{\circ}$ an.

Auch wenig reiner bezüglich nicht erstarrender Diphenyläther, lieferte, wenn mit Brom behandelt, dann in Aether-Weingeist oder warmem Weingeist gelöst, Krystalle mit genau denselben Eigenschaften wie oben.

Da der Diphenyläther, wo er in kleineren Mengen vorkommt, als solcher nicht gerade leicht zu fassen ist, so dürfte man ihn in Form seines Dibromderivats, welches aus heissem Weingeist leicht und elegant krystallisirt, wohl am besten nachweisen.

Wie früher erwähnt, entspringt der Reaktion des Phenols und Chloraluminiums auch eine Verbindung, welche erst um 290° übergeht. Sie erstarrte rasch, wenigstens grösstentheils, zu Gruppen aus wenig deutlichen Blättchen.

Diese Substanz lieferte, wenn wiederholt aus heissem Alkohol, jeweilen bei starker Kühlung, umkrystallisirt, schliesslich gut ausgebildete, weisse Blättchen, welche constant bei 98.5° schmolzen. Der Siedepunkt lag bei $300-301^{\circ}$, corrigirt 315° , da Diphenylamin, welches bei 310° destilliren soll, hier genau c. p. bei $295-296^{\circ}$ überging. Durch Eisessig, Weingeist und Petroleumäther wird der neue Körper in der Kälte spärlich, heiss reichlich gelöst.

Seine Verbrennung führte zu der Formel: $C_{13}H_{10}O$.

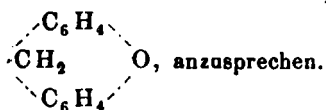
	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	85.54	85.54	85.68	85.71
Wasserstoff	5.75	5.57	5.63	5.49

Die obige Formel erschien in Anbetracht des Ausgangsmaterials, trotz der gut stimmenden Analysen, nicht ganz plausibel, aber mehrere Dampfdichtebestimmungen, welche nach der vortrefflichen Luftdeplacirungsmethode von V. Meyer ausgeführt wurden, bestätigten den impliciten Molecularbetrag.

Dampfdichte gefunden 6.11, 6.36, 6.21, berechnet 6.30.

Durch Erhitzen mit starker überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf $180-190^{\circ}$ wurde die indifferente Verbindung $C_{13}H_8O$ nicht afficirt

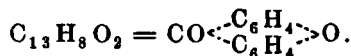
(Eigenschaften wie zuvor); sie enthielt somit wahrscheinlich aromatischen Aethersauerstoff, war dann als Methylendiphenyloxyd,



Ihre Oxydation bestätigte diese Annahme.

Wird erwähnte Substanz in Eisessiglösung mit Chromsäure vermischt (berechnete Mengen), so entsteht schon in der Kälte Chromichromat, hierauf beim gelinden Erwärmen eine klare, schön grüne Lösung, aus welcher überschüssiges Wasser sehr reichlich weisse Flocken niederschlägt. — Die gewaschene, dann abgepresste Substanz krystallisirte aus heissem Alkohol in sehr schönen, langen, strablig gestellten, weissen Nadeln, welche nach weiterem 2maligen Umkrystallisiren constant zwischen 173—174° schmolzen und bei 168° wieder zu Nadeln erstarrten.

Ihre Analyse führte zur erwarteten Aetherketonformel:



	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	79.18	79.44	79.59
Wasserstoff	4.19	4.26	4.08

Das Aetherketon schmilzt wie oben angeführt, sublimirt leicht zu feinen, weissen Nadeln von demselben Schmelzpunkt, geht oberhalb 300° unverändert über. Es löst sich reichlich in heissem, spärlich in kaltem Alkohol, wenig in Petroleumäther.

Wir erwähnen hier, dass A. Behr und W. A. von Dorp¹⁾, als sie dampfförmiges Phenol über erhitztes Bleioxyd leiteten, neben Diphenyloxyd in geringer Menge auch eine Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, offenbar das Phenylätherketon, erhielten, sie jedoch nicht genauer untersucht haben.

War die Verbindung, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, wirklich ein Aetherketon, so musste ihre Aetzkalischmelze, wenigstens im Hauptresultat, ausser Phenol eine Oxybenzoësäure liefern.

Das im Probirrohr mit kaustischem Kali und etwas Wasser erhitzte Keton schwimmt geschmolzen auf, wird intensiv fuchsroth, geht später, unter Bildung einer homogenen, grauen Masse, in der Schmelze auf. Das Schmelzen wurde noch eine kurze Zeit vorsichtig unterhalten, dann die Reaktionsmasse gelöst, übersäuert und mit Wasserdampf behandelt; im Destillat erschienen einige weisse Nadelchen, welche offenbar (Eisenchloridreaktion u. s. w.) Salicylsäure waren; auch war der charakteristische Geruch des Phenols nicht zu verkennen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 398.

Das Phenol wurde, nach Zugabe von überschüssiger Soda, ausgeäthert, dem Aether durch Lauge entzogen, wieder durch Säure liberirt und schliesslich durch überschüssiges Bromwasser gefällt. Dabei entstanden sehr feine, zu Flocken gehäufte Nadelchen, welche aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurden und nun bei 93° schmolzen statt bei 94°, wie das ganz reine Tribromphenol.

Der acide Rückstand vom abdestillirten Phenol secernirte beim Erkalten kleine, kurze, gelbe Prismen, welche in siedendem Wasser, unter Zugabe von Thierkohle, gelöst wurden und nun beim Erkalten scharfe lange weisse Nadeln lieferten. Diese Substanz schmolz zwischen 155 und 156°, verbanderte die Alkali-Kupferfällung, wurde durch Eisenchlorid intensiv violettblau gefärbt, wie denn auch die Elementaranalyse das Vorliegen von Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, ergab.

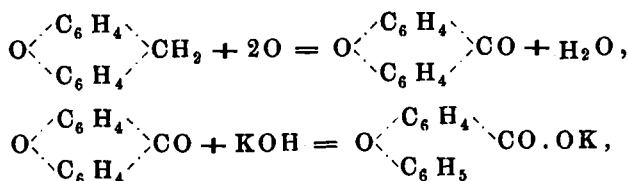
	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	60.99	60.87
Wasserstoff	4.42	4.35

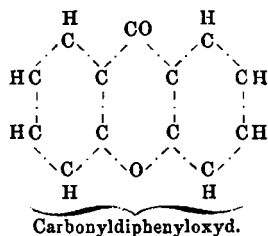
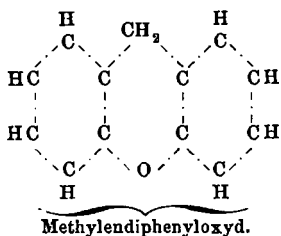
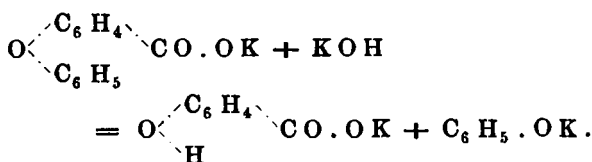
Wir erwähnen noch, dass die Spaltung des Aetherketons sehr glatt erfolgt; so lieferten 0.7 g Keton genug Salicylsäure, um ihre Eigenschaften genau zu constatiren und zudem die obige Elementaranalyse uneingeschränkt auszuführen.

Wird das Aetherketon nur so lange erhitzt, bis die Schmelze eben homogen ist, so entsteht, neben etwas Phenol und Salicylsäure, eine andere Säure, welche auch in kochendem Wasser kaum sich löst, mit Eisenchlorid nicht reagirt und aus Aether in farblosen breiten Blättern krystallisirt. Da sie bei längerer Aetzkalischmelze völlig verschwindet, wogegen mehr Phenol und Salicylsäure entsteht, so muss wohl in ihr die Phenylsalicylsäure gegeben sein.

Das Hervorgehen von Salicylsäure und Phenol aus dem Aetherketon, welches selbst dem Methylendiphenyläther entspringt, thut dar, dass die letzten zwei Substanzen jedenfalls eine Orthostellung innehaben. Ueberdies wird durch Analogiepräcedentien (Fluoren, Diphenylenketon) das Vorkommen auch einer zweiten solchen Stelle wahrscheinlich gemacht.

Wir können die vom Methylendiphenyläther an stattfindenden Metamorphosen wie folgt interpretiren:





Das Entstehen einer Methylenverbindung aus reinem Phenol ist ohne die Zerreiſſung aromatiſcher Kerne nicht denkbar; jedenfalls kommen auch Reduktionsproceſſe vor, wie die Benzolbildung dies zeigt. Da übrigenſ die Deſtillation der Phenol-Chloraluminiummischung zuletzt ein Product liefert, welches auſſer organiſcher Subſtanz und Metall auch viel Chlor führt, ſo wird offenbar nicht das normale Aluminiumphenylat präſervirt, inclusive auch zerſetzt, ſondern ein Chloraluminiumphenylat.

Weitere Deductionen ſind wohl vor der Hand noch verfrüht.

Die Ausbeute an ganz reinem Diphenyloxyd betrug bei verſchiedenen Verſuchen 10 bis 12 pCt. vom angewandten Phenol, zudem wurden gegen 2 pCt. reines Methylendiphenyloxyd erhalten.

Zweifelloſ entſtehen die beiden Körper in erheblich gröſſerer Menge; ihre Isolirung bringt jedoch ſehr groſſe Verluſte mit ſich. Erwähnung verdient, daſſ in den Mutterlaugen vom Reinkrystalliſiren der Methylenſubſtanz viel Diphenyläther vorkommt, welcher durch abermalige Fractionirung u. ſ. w. vom eingemiſchten Methylendiphenyläther getrennt werden kann.

Wir führen ſchlieſſlich an, daſſ eine Miſchung von 2 Theilen Aluminiumchlorid und 3 Theilen Phenol, abgeſehen von etwas mehr Methylendiphenyloxyd, nicht weſentlich andere Reſultate lieferte, wie daſſ Mengenverhältniſſ 1:2. Beim Verhältniſſ 1:1 fiel nur wenig Deſtillat ab, bezüglich war faſt vollſtändige Verkohlun nicht zu vermeiden.

Beträchtlich leichter wie die Aetherificirung deſſ Phenolſ erfolgt diejenige der beiden Naphtole. Dieſen gegenüber iſt, wenn genügend erhitzt wird, ſchon der Chlorwaſſerſtoff wirksam eventuell allein die höhere Temperatur.

α -Dinaphtyläther.

Erhitzt man α -Naphthol mit der doppelten Chlorzinkmenge auf 180–200°, so entweicht Wasser. Durch 8stündiges Erhitzen entstand eine dunkelrothe etwas schmierige Masse, welche mit verdünnter Salzsäure, dann Natronlauge ausgekocht (Beseitigung aller Zinkverbindung sowie des intacten Naphthols), schliesslich im Vacuum destillirt wurde. Rückstand blieb wenig. Das erkaltete Destillat war eine zähflüssige, tiefrothe, glasähnliche Masse, welche im Eisschrank nur allmählig mehr und mehr blättrige Bildungen secernirte. Da probeweise in warmem Alkohol gelöste Substanz ausser Krystallen auch Oel lieferte, so wurde die ganze Masse in Aether-Weingeist aufgenommen. Beim Eindunsten der Lösung bildeten sich gelbe Blättchen bis Täfelchen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt und nahezu entfärbt wurden. Schmelzpunkt constant 109 bis 110°.

Wie die Analyse bewies, war α -Dinaphtyloxyd (C₁₀H₇)₂O entstanden.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.94	88.88
Wasserstoff	5.35	5.18

Die letzten Mutterlaugen lieferten, ausser dem Naphthyläther und Oeltropfen, einige wenige centralgestellte bräunliche Nadeln, welche selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren, doch noch tingirt waren, übrigens bei 180–181° schmolzen. — Wie anderweitige Erfahrungen zeigten, lag hier das α -Dinaphtylenoxyd vor.

Wird durch α -Naphthol, welches unter Rückfluss siedet, trockener Chlorwasserstoff geleitet, so tritt nach einiger Zeit und zunehmend lebhaftes Knistern ein als die Folge von entstandenem und zurückgefallenem Wasser, was apparativ zu berücksichtigen ist. Beim Erkalten entsteht eine graugelbe bis dunkelgraue krystallinische Masse, welche in Lauge unlösliche Substanz enthält — um so mehr je länger erhitzt wurde. Durch wiederholte Extraction mit Lauge, unter Einleiten von Wasserdampf, wurde alle acide Substanz entfernt.

Der grobkörnige dunkelgraue Rückstand betrug für 36 g Naphthol bei 7 und 18stündigem Kochen 5 bezüglich 12.5 g. Seine Destillation in luftverdünntem Raume lieferte gelbliches Oel, welches bald erstarrte, wobei eine krystallinische zunächst gelbliche, hierauf nach kurzer Zeit durch und durch grünlichgraue Masse entstand. — Durch heisses Benzol wurde diese Substanz leicht aufgenommen, ihre gelbliche Lösung fluorescirte prononcirt blau; sie secernirte ohne weiteres Krystalle, wird jedoch besser mit überschüssigem Weingeist versetzt; fast unmittelbar erscheinen und nehmen zu dünne lange concentrisch gruppirte Nadeln. — Die nadelige Krystallisation scheint häufig nach

einiger Zeit ganz beendet; wird jetzt filtrirt, so erfolgt mitunter stark verzögert eine zweite Krystallisation — diesmal von Blättchen bis Tafelchen. Spuren des α -Dinaphtyläthers induciren diese Krystallbildung sofort. Sie ist oft ganz frei von Nadeln, nicht selten gleichfalls die erste Mutterlaugenkrystallisation; später treten wieder Nadeln auf. Doch macht rechtzeitiges Filtriren auch hier möglich, die Nadeln und Blätter wenigstens grossentheils aus einander zu halten. Andernfalls werden die Krystalle durch Abschlämmen und Auslesen der Nadeln, zum Schluss durch erneute Krystallisation getrennt. Die letzten Mutterlaugen secernirten auch ölige Partien.

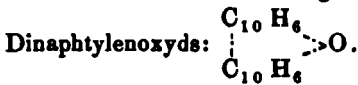
Wiederholt umkrystallisirt, schmolzen die Blättchen bei constant 110° ; sie waren ganz farblos und offenbar identisch mit dem Dinaphtyloxyd aus α -Naphtol durch Chlorzink.

Ihre Analyse führte zur erwarteten Formel.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.92	88.83
Wasserstoff	5.22	5.18

Auch die Nadeln konnten durch Umkrystallisiren, am besten aus Benzol-Weingeist, rein weiss erhalten werden; sie schmolzen constant gegen 182° .

Die nähere Untersuchung ergab das Vorliegen des schon bekannten



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	89.52	89.55
Wasserstoff	4.47	4.48

Das Entstehen einer Naphtylenverbindung unter erwähnten Verhältnissen musste befremden, war bezüglich zunächst an einen Luftgehalt des Chlorwasserstoffs zu denken.

Wir liessen, um den Einfluss des Sauerstoffs zu ermitteln, 38 g reines Naphtol in geräumiger Retorte unter Rückfluss 16 Stunden lang kochen. Reichliche Wasserbildung. Das Rohprodukt blieb auch erkaltet noch längere Zeit syrupös, und erstarrte nur ganz allmählig zu einer grauen festen krystallinischen Masse. Diese lieferte mit Lauge ausgekocht $5\frac{1}{2}$ g eines dichten, zunächst hellgelben, später grangrünen Rückstandes, welcher im Vacuum fast rückstandlos überging. Das rasch erstarrte gelbliche krystallinische Destillat schlug bald in's Dunkelgraue um.

Es wurde, wegen etwas zäher Beschaffenheit, mit Weingeist zerrieben, damit digerirt, dann gewaschen, wobei fast weisse Substanz zurückblieb. Der stark gelbe Auszug lieferte, ausser öligen Theilen, nur sehr wenig körnige bis warzige Verbindung. Das weisse Residuum haben wir in kochendem Benzol gelöst und mit heissem Alkohol ver-

setzt; sehr bald entstanden massenhaft feine etwas gefärbte Nadeln, welche wiederholt umkrystallisirt wurden, indessen schwach gelblich-grau blieben. Sie schmolzen bei 181° , ihre Pikrinsäureverbindung bei $172-173^{\circ}$, waren somit (siehe später) zweifellos α -Dinaphtylenoxyd. Den genau gleichen Körper secernirten auch die successiven Mutterlaugen von der ersten Krystallisation; zu allerletzt erschienen einige wenige nur undeutliche Blättchen, so dass Dinaphtyläther hier gar nicht oder nur spurweise entstanden ist.

Wir erwähnen, dass der alkalische Auszug des ursprünglichen Kochprodukts ausser Naphtol sehr reichlich auch andere acide, indessen vorläufig nicht näher untersuchte Substanz enthielt. Bis 340° gingen von dem beim Uebersäuern erhaltenen Niederschlag blos $\frac{2}{3}$ über, davon die Hauptmenge zwischen $278-290^{\circ}$ (Siedepunkt des α -Naphtols).

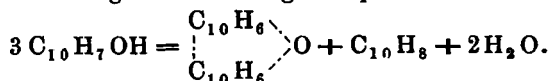
Wird das α -Naphtol in einer kleineren Retorte d. h. bei relativ beschränktem Luftzutritt erhitzt, so entsteht weniger Wasser und auch weniger in Lauge nicht lösliches Produkt.

Es hatte daher Interesse, das Verhalten des α -Naphtols beim Erhitzen unter Verschluss zu studiren. Dembezüglich wurden 15 g der α -Verbindung während 40 Stunden auf $350-400^{\circ}$ erhalten. Das Versuchsrohr hatte keinen Druck, wies viel Wasser auf, indessen als Hauptprodukt eine rothe ölige Flüssigkeit; sie wurde allmählig gelatinöser und secernirte über Nacht einige ziegelrothe Krystallwarzen. Eine Probe gab mit Natronlauge viel Rückstand.

Da, wenn Naphtylenverbindungen sich gebildet hatten, auch an Naphtalin zu denken war, so haben wir das Object mit überschüssiger Lauge versetzt, dann mit Wasserdampf behandelt; hierbei gieng ein farbloses Oel über, welches schon im Kühler blätterig krystallinisch erstarrte und offenbar Naphtalin war. Derselbe Geruch; ausgeprägt blätterige Sublimation; Schmelzpunkt 79° ; Siedepunkt wie reines Naphtalin.

Das Residuum in Natronlauge blieb ölig, erstarrte aber beim Waschen und Schütteln mit Wasser. Ausbeute 8 g. Seine Verarbeitung (wie diejenige der Reaktionsmasse beim vorigen Versuch ausgeführt) lieferte α -Dinaphtylenoxyd; auch hier war Dinaphtyläther nicht sicher nachzuweisen. Die letzten Mutterlaugen schieden Oel ab. — Das aus dem alkalischen Extract gefällte Naphtol enthielt reichlich höher siedende Substanzen.

Die Bildung von Naphtalin und Dinaphtylenoxyd aus Naphtol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:



Daneben erfolgen zweifellos noch andere Reaktionen.

Wir führen hier an, dass α -Dinaphtyläther, welcher längere Zeit unter Rückfluss erhitzt, dann destillirt worden war, keine Veränderung erfahren hatte. Unveränderte Krystallisationsverhältnisse; Schmelzpunkt 110° .

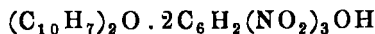
Es scheint hiernach nicht zuerst Dinaphtyläther, sondern ein Dinaphtol, daraus die Naphtylenverbindung zu entstehen. — Dianin¹⁾ erwähnt in der That wenigstens beim β -Dinaphtol, dass seine Destillation mit Phosphorsäureanhydrid ein Oxynaphtylen, $(C_{10}H_8)_2O$, liefere, d. i. wohl sicher der β -Dinaphtylenäther.

Weiter sei noch einiger Eigenschaften des α -Dinaphtyl- wie α -Dinaphtylenoxyds gedacht.

Der Dinaphtyläther krystallisirt aus heissem Alkohol in blätterigen bis fitterigen Bildungen. Ligroin liefert compactere scheinbar rhomboëdrische Formen; aus Aether-Weingeist schiessen beim langsamen Eindunsten scharf begrenzte, dicke, oft vereinzelt rhombische Tafeln an, welche lebhaften Glasglanz zeigen. Alkohol und Eisessig lösen die Substanz in der Kälte wenig, heiss reichlich auf; grösser ist ihre Löslichkeit in Benzol und Aether, namentlich in der Hitze. Die Lösungen fluoresciren nur schwach bläulich. Schmelzpunkt 110° . Ueberschmolzene Substanz kann auch bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend flüssig bleiben.

Wie schon erwähnt, geht der α -Dinaphtyläther unverändert über. Durch reine concentrirte Schwefelsäure (frisch destillirt) färbt er sich schwach gelb; zudem entsteht eine orangefarbene Lösung, welche beim Erhitzen nach einander mehr roth, dann kastanienfarben, schliesslich kaffeebraun wird.

Verdunstet eine ätherische Lösung von 1 Molekül des α -Dinaphtyloxyds mit 2 Molekülen Pikrinsäure, so entstehen schön morgenrothe zu Büschen gestellte Prismen oder aber, wie es scheint, namentlich bei rascher Krystallisation, Blättchen bis Täfelchen. Der Schmelzpunkt lag übereinstimmend zwischen 114.5 — 115° . Wie die Bestimmung der Pikrinsäure in Form ihres Ammoniumsalzes ergab, war die Verbindung:



entstanden.

Gefunden 63.49 pCt. Pikrinsäure, berechnet 62.91 pCt.

Bezüglich des α -Dinaphtylenoxyds haben wir den Angaben der HHrn. Knecht und Unzeitig²⁾ nur beizufügen, dass die ganz reine Substanz auch ganz weiss ist und bei 182 — 182.5° (statt 180°) schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 166.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1724.

Wird ihre heisse und concentrirte Lösung in Benzol mit solcher Pikrinsäurelösung vermischt, so entstehen beim Erkalten schön rothe kleine Prismen. Schmelzpunkt 173° .

Gefunden, conform der Formel, $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$,
an Pikrinsäure 62.93 pCt., berechnet 63.10 pCt.

β -Dinaphtyläther.

Eine Mischung von 1 Theil β -Naphtol und 2 Theilen Chlorzink entwickelt beim Erhitzen auf 180 — 220° ziemlich reichlich Wasser. Das nach einigen Stunden erlangte Reaktionsprodukt war eine dunkle harzige, nur partiell krystallinische Masse, welche unter Extraktion mit Salzsäure, dann Natronlauge, schliesslich durch Destillation wie der rohe α -Dinaphtyläther verarbeitet wurde. Das ölige Destillat erstarrte bald zur festen krystallinischen vorerst gelblichen später grau-grünen Masse. Sie wurde in kochendem Weingeist aufgenommen. Die gelbe Lösung lieferte beim Erkalten lockere, schwebende, kugelförmige Bildungen oder auch mehr gedrängte, körnige Absonderungen — stets aus wenig deutlichen Blättchen gebildet, welche bis zum völligen Gerinnen der Flüssigkeit sich mehrten. Durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren zuerst aus Weingeist, später aus Petroleumäther wurden lebhaft glänzende nur noch ganz schwach gelbliche Blättchen erhalten, welche zwischen 104 — 105° schmolzen.

Ihre Analyse stimmte zur Formel des β -Dinaphtyläthers, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.77	88.88 pCt.
Wasserstoff	5.20	5.18 -

Wie das α -Naphtol kann auch die β -Verbindung durch Chlorwasserstoff ätherificirt werden.

Wird dieser durch kochendes β -Naphtol geleitet, so entsteht reichlich (wesentlich mehr wie beim α -Naphtol) Wasser, auch decrescirt schliesslich das Sieden. Die erkaltete Substanz bildete eine graue krystallinische Masse, welche mit Natronlauge viel Rückstand gab. Dieser verhielt sich zum löslichen Theile nach 14stündigem Erhitzen wie $14 : 26$, ein anderes Mal wie $11 : 24$.

Wir haben die Residua so wie beim Chlorzinkversuche verarbeitet, auch waren die Erscheinungen nahezu gleich, aber der β -Dinaphtyläther wurde sofort weiss erhalten. Schmelzpunkt genau 105° .

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.91	88.88 pCt.
Wasserstoff	5.13	5.18

Das aus dem alkalischen Extract gefällte Naphtol enthielt auch hier höher siedende Theile, indessen relativ wenig.

Erwähnung verdient, dass neben dem β -Dinaphtyloxyd kein β -Dinaphtylenoxyd zu finden war. Daher hatte es besonderes Interesse zu ermitteln, wie vergleichsweise zum α -Naphtol die β -Verbindung beim Sieden unter Luftzutritt afficirt wird.

Das Kochen in geräumiger Retorte lieferte reichlich Wasser; nach 10—12 Stunden war eine, wenn kalt, dunkelgraue feste krystallinische Masse entstanden, welche wie üblich verarbeitet wurde. Der Rückstand in Natronlauge variierte erheblich nach der Siedemodalität, betrug in erwähnter Zeit für 40 g Naphtol 10 bis 15.5 g. Seine Destillation im Vacuum ergab gelbliches Oel, welches rasch in eine krystallinische, bleibend gelbe Masse überging. Wir haben sie mit wenig Alkohol zerrieben, ausgekocht und gewaschen, wobei nahezu weisse Substanz zurückblieb. Der alkoholische gelbe Auszug lieferte zuerst einzelne Blättchen, später ausser Oel weisse kuglige bis körnige Bildungen vom Habitus des noch unreinen β -Dinaphtyläthers. Auch wiederholtes Umkrystallisiren, zudem unter Einschalten der später geschilderten Pikrinsäureverbindung, brachte keinen scharfen Schmelzpunkt respective stieg er nicht über 100° . Die Analyse sprach für ein Gemisch von überwiegendem Naphtyläther mit Naphtylenoxyd.

Der weisse Alkoholrückstand wurde in heissem Benzol gelöst, Alkohol zugesetzt, worauf fast sofort massenhaft gelbliche Blättchen anschossen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren sich entfärben liessen. Uebrigens ist die völlige Entfärbung nicht bei jeder Darstellung gelungen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 160 — 161° .

Wie die Analyse zeigte, war ein β -Dinaphtylenoxyd, $\begin{matrix} C_{10}H_8 \\ | \\ C_{10}H_8 \end{matrix} \text{O}$, entstanden.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	89.60	89.55 pCt.
Wasserstoff	4.54	4.48 -

Wir erwähnen ferner, dass siedendes β -Naphtol, als reine Luft durchgeleitet wurde, etwas Kohlendioxd lieferte; seine Menge betrug für 10 g der Substanz bei 3stündigem Kochen 0.129 g. Bei α -Naphtol war c. p. Kohlendioxyd nicht wahrzunehmen.

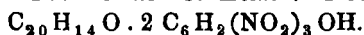
Durch 30stündiges Erhitzen auf 350 — 400° im geschlossenen Rohr wurde das β -Naphtal im Unterschied zum α -Körper nicht erheblich afficirt, resp. betrug die von Lauge ungelöste Substanz auf 10 g nur 0.8 g. Sie bestand fast ausschliesslich aus β -Naphtylenoxyd. Dieselben Eigenschaften; Schmelzpunkt 161° ; Schwefelsäurereaktion (diese siehe später).

Endlich noch einiges Nähere über die Eigenschaften des β -Dinaphtyl- sowie des β -Dinaphtylenäthers.

Das β -Dinaphtyloxyd krystallisirt aus heissem Weingeist, wenn nicht völlig rein, in kugligen bis körnigen lockeren Aggregaten aus wenig deutlichen Blättchen. Durchaus reine Substanz liefert dagegen grosse silberglänzende Blätter. Am schönsten krystallisirt eine Aetherweingeistlösung, welche langsam eindunstet. Die Lösung in Petroleumäther ist, selbst für wenig reine Substanz, durch grosse Krystallisationstendenz ausgezeichnet. Eisessig und Weingeist lösen den β -Dinaphtyläther in der Kälte nur sehr spärlich, heiss relativ reichlich auf; grösser ist seine Löslichkeit in Aether und namentlich in Benzol. Der Schmelzpunkt des β -Dinaphtyläthers liegt bei 105° . Auch längeres Rückflüsssieden sammt Destillation afficirten den Aether nicht. Schmelzpunkt wie zuvor; ungewöhnliche Krystallisationstendenz.

Durch concentrirte Schwefelsäure (frisch destillirt) färbt sich das β -Dinaphtyloxyd gelb ins Orangefarbene ziehend; die gelbe Lösung blasst bald ab, wird beim Erhitzen wieder prononcirt gelb, schliesslich braun.

Vermischt man warme ätherische Lösungen von β -Dinaphtyloxyd und Pikrinsäure, so entstehen beim Erkalten kleine orangefarbene Prismen, welche bei 122 — 122.5° schmelzen. Ihre Formel:



Gefunden 63.50 pCt. Pikrinsäure, berechnet 62.91 pCt.

Vom β -Dinaphtyloxyd sagen die HH. Knecht und Unzeitig ¹⁾, es krystallisire in gelben Prismen, welche bei 155° schmelzen. Aehnliche Substanz ist auch uns vorgekommen; sie war jedoch nicht absolut rein. Die reine Naphtylenverbindung krystallisirt in farblosen sehr lebhaft silberglänzenden Blättchen; sie schmelzen bei 161° und gehen bei höherer Temperatur unverändert über. — Von Weingeist wird das β -Naphtyloxyd selbst bei Siedehitze nur spärlich aufgenommen; auch ist es in kaltem Eisessig und Benzol nicht erheblich, dagegen in der Hitze, besonders in Benzol, relativ leicht löslich. Die concentrirte Schwefelsäure, über welche wir verfügten, gab mit dem Naphtylenkörper keine erwähnenswerthe Färbung, wohl aber abfraktionirte Säure. Durch diese entstand eine hellrothe, dann successiv prachtvoll rosenrothe, purpurfarbene, violettblaue, tief blaue, später stahlblaue und zuletzt braune Lösung. Beim Erhitzen erfolgen dieselben Farbenwandlungen, jedoch in kurzer Zeit.

Die obigen Wahrnehmungen stimmen in der Hauptsache mit den Angaben der HH. Knecht und Unzeitig überein, so dass wir sehr wahrscheinlich, trotz mehrfacher anderweitiger Divergenzen, doch den gleichen Körper in den Händen gehabt haben.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1724.

Vermischt man β -Naphthylenoxyd und Pikriusäure in concentrirter warmer Benzollösung, so fällt beim Erkalten als rothes krystallinisches Pulver nieder die Verbindung:



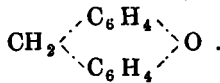
Gefunden 63.65 pCt. Pikriusäure, berechnet 63.10 pCt. Schmelzpunkt 170—171°.

Wir beabsichtigten die Versuche über die Aetherificirung der Phenole noch vor einer Veröffentlichung in diesen Berichten mehrfach zu variiren und namentlich auch auf die Dinaphtole auszudehnen, indessen veranlassen uns ähnliche Mittheilungen von anderer Seite her¹⁾ unsere Resultate nicht länger zurückzuhalten. Dieselben sind übrigens im Wesentlichen schon am 19. Juli der hiesigen chemischen Gesellschaft mitgetheilt worden und auch in die Chem. News 42, 164 (September) übergegangen.

Zusammenfassung.

Wird Phenol mit Chlorzink auf circa 350° erhitzt, so entsteht Diphenyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\text{C}_6\text{H}_5 \text{---}\text{O}$.

Die Destillation von Phenol und Chloraluminium liefert, ausser dem obigen Aether, Benzol, ferner Methyldiphenyloxyd

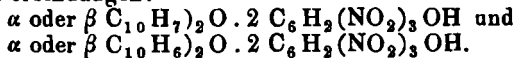


Dieses geht durch Oxydation in den Ketonäther $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O}$ über, welcher durch schmelzendes Aetzkali in Phenol und Salicylsäure zerfällt.

Die beiden Oxynaphtaline wurden durch Chlorzink, ferner durch Chlorwasserstoff in die Dinaphtyläther, α oder β $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{O}$, verwandelt. — Während die β -Verbindung unvermischt bleibt, ist dem α -Aether stets α -Dinaphtylenoxyd eingemischt.

Werden die zwei Naphtole unter Rückfluss gekocht, so entstehen Naphtylenoxyde, im β -Fall zudem der Dinaphtyläther. Wie nicht zu verkennen ist, begünstigt vorhandener freier Sauerstoff das Hervorgehen der Dinaphtylenoxyde aus den Naphtolen, aber es erfolgt bei höherer Temperatur auch in seiner Abwesenheit, bezüglich in geschlossener Röhre, weil der Sauerstoff der Naphtole dann direct eingreift.

Die beiden Dinaphtyl- wie Dinaphtylenoxyde liefern mit Pikriusäure die Verbindungen:



Zürich, Universitätslaboratorium, December 1880.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1850.