

phorpentoxyd die Ausbeute an Toluolsulfochlorid vermehrte, aber auch hierfür lässt sich eine Erklärung geben, welche mit der Ansicht, Toluolsulfochlorid sei das secundäre Produkt, im Einklang steht.

Bei der Bildung von Toluolsulfosäure wird entsprechend der Gleichung, $C_7H_8 + ClSO_3H = C_7H_7SO_3H + HCl$, Chlorwasserstoff gebildet; geht nun ein Theil der so entstandenen Toluolsulfosulfosäure durch die Einwirkung der Chlorsulfosäure in Sulfochlorid über, so muss der Gleichung $C_7H_7SO_3H + ClSO_3H = C_7H_7SO_2Cl + H_2SO_4$ zufolge auch Schwefelsäure entstehen. Bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd wird letztere in Pyroschwefelsäure übergeführt, welche mit Chlorwasserstoff sofort Chlorsulfosäure erzeugt. Das zugefügte Phosphorpentoxyd regenerirt also Chlorsulfosäure und die Wirkung ist die nämliche, als wenn gleich anfangs ein Ueberschuss an Chlorsulfosäure angewandt worden wäre. Dass ein solcher Ueberschuss einen grösseren Theil der Toluolsulfosäure in Sulfochlorid überführt, wurde oben nachgewiesen.

Vielleicht könnte erwartet werden, dass im Fall das Sulfochlorid ein secundäres Produkt ist, bei Anwendung von gleich viel Molekülen Toluol und Chlorsulfosäure ein nicht unbedeutender Theil des Toluols unangegriffen bleiben müsste; dass dies der Beobachtung der Hrn. Beckurts und Otto nach nicht der Fall ist, steht aber mit der Ansicht, das Sulfochlorid sei ein secundäres Produkt, nicht im Widerspruch, da bei der Erzeugung des Toluolsulfochlorids der zuletzt erwähnten Gleichung nach auch gleichzeitig Schwefelsäure entsteht, welche das übrige Toluol in Sulfosäure überführen wird.

Es ist indess sehr wohl denkbar, dass Sulfochloride auch durch direkte Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorsulfosäure entstehen können, wenn auch in vielen Fällen, insbesondere bei einem Ueberschuss an Chlorsulfosäure, die Sulfochloride als Produkte der weiteren Einwirkung jenes Reagenzes auf die zuerst entstehenden aromatischen Sulfosäuren anzusehen sind.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

219. Heinrich v. Niederhäusern: Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger aromatischer Aether.

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Untersuchungen von Merz und Weith zeigen, dass das Benzolphenol¹⁾, ferner das α - und β -Naphthol²⁾ beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen in die correspondirenden Aether übergehen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1925; XIV, 188.

²⁾ Chem. News 42, 164. — Diese Berichte XIV, 195.

Auch ist Gräbe¹⁾ bezüglich der beiden Naphtole zu demselben Ergebnisse gelangt.

Bei der Destillation des gewöhnlichen Phenols und anderer Phenole — ob nun einzeln oder zu je zweien — mit Bleioxyd entstehen, nach den Angaben Gräbe's²⁾ und seiner Schüler, nicht die normalen Aether, sondern condensirte Abkömmlinge, so das Diphenyloxyd, das α - und β -Dinaphtyloxyd sowie das α - und β -Naphtylenphenyloxyd.

Anderseits theilen Merz und Weith mit, dass Phenol und Aluminiumchlorid ein Phenylaluminatchlorid bilden, welches bei seiner Destillation in erheblicher Menge Diphenyläther³⁾ liefert.

Auf Veranlassung der beiden Herren habe ich untersucht, ob die Verbindungen der Phenole mit Calcium bei der trockenen Destillation, weil auch hier kein reducirbares Metalloxyd entsteht, nicht wie jene Aluminiumverbindung sich verhalten und also gleichfalls uncondensirte Aether liefern.

Allerdings war zu berücksichtigen, dass Hofmeister⁴⁾ bei der Destillation des Triphenylphosphats mit Calciumoxyd nicht Diphenyl-, sondern Diphenyläther erhalten hatte, aber die Condensation konnte wohl durch den in sehr grossem Ueberschusse angewandten gebrannten Kalk veranlasst worden sein.

Um die Calciumverbindungen der verschiedenen Phenole zu bereiten, habe ich nach einigen Versuchen für vortheilhaft erachtet, das jeweiligen benutzte Phenol in geringem Ueberschusse und zwar in Aether gelöst auf fein pulverig gelöschten Kalk (aus käuflichem gebrannten Kalk) einwirken zu lassen.

Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und dann der Aether soweit abdestillirt, dass der Rückstand eine teigige Beschaffenheit angenommen hatte. Man bringt ihn jetzt, weil er später an die Kolbenwandungen stark anbacken würde, in eine Schale und dampft, um körnige Substanz zu erhalten, unter fortwährendem Umrühren bis zur völligen Trockne ein.

Die so bereiteten Calciumverbindungen lösten sich im Wasser nahezu vollständig auf. Ich habe sie in Beträgen von 25—30 g aus kleinen, schwer schmelzbaren Retorten der Destillation unterworfen.

Calciumphenylat.

Das schwach graue, etwas in's rosafarbene ziehende Präparat schmolz beim Erhitzen theilweise, dann ging Phenol über, hierauf

¹⁾ Diese Berichte XII, 1850. — Ann. Chem. Pharm. 209, 147.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 190; 209, 134 und 141; ferner Behr und v. Dorp, diese Berichte VII, 398.

³⁾ S. a. Gladstone und Tribe, Chem. News 42, 3.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 211.

schwärzte sich der Retorteninhalte und destillierte eine braune Flüssigkeit. — Ich habe das gesammte Destillat, nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, in welcher es grossentheils sich löste, und bei vorgelegtem Kühler mit Wasserdampf behandelt. Bald sammelte sich im Kühlrohr ein weisser, krystallinischer Körper an, welcher schliesslich, nach vorheriger Entfernung des Kühlwassers, durch weiter eingeleiteten Dampf geschmolzen und in die Vorlage übergeführt wurde. Behufs der Reinigung habe ich ihn in heissem Alkohol gelöst und daraus beim Erkalten in weissen, zu Büscheln gruppirten Blättern erhalten. Die Krystalle zeigten alle Eigenthümlichkeiten des Diphenylenoxyds; sie schmolzen bei 80° , während Hofmeister für jenes Oxyd $80-81^{\circ}$ angibt.

Auch lieferte eine Verbrennung die für das Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ verlangten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.54 pCt.
H	4.76	4.78 »

Ausser dem Diphenylenoxyd entsteht auch etwas Benzol. Man erhält es in den allerersten Theilen des wässrigen Destillats in Form einiger weniger aufschwimmender Oeltropfen, deren Identität mit Benzol durch die Erlangung von Nitrobenzol (Bittermandelölgeruch) sowie von Anilin (charakteristische Farbenerscheinung durch Chlorcalcium) sicher gestellt wurde.

Das Calciumphenylat liefert also bei seiner trockenen Destillation nicht, wie erwartet wurde, den Diphenyläther, sondern, abgesehen von etwas Benzol, Diphenylenoxyd. Uebrigens ist die Ausbeute an dieser Verbindung nur gering.

Das Ergebniss stimmt im Wesentlichen überein mit demjenigen bei der Destillation von Phenol und Bleioxyd.

Calcium- α -naphthylat.

Bei der Erhitzung dieser Substanz ging zuerst Naphtol über, später schwärzte sich der Retorteninhalte und nun folgten braune Oeltropfen, sie erstarrten grossentheils schon im Retortenhalse; auch erschienen in der Vorlage blätterige Krystalle, welche offenbar Naphtalin waren.

Das im Retortenhalse befindliche Hauptdestillat bildete eine feste braune Masse von fettigem Anfühlen. Ich habe sie, nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, mit Wasserdampf behandelt, wobei reichlich Naphtalin überging. Die rückständige Lösung enthielt viel unverändertes Naphtol; andererseits war eine schwarze, zähe Masse ausgeschieden, welche erst bei niedriger Temperatur fest und brüchig wurde.

Der für Naphtalin angesehene Körper schmolz in der That bei 79° , versiedete bei $216-217^{\circ}$, sublimirte leicht zu grossen, farblosen Blättern und hatte auch sonst alle Eigenschaften des Naphtalins, so dass an seiner Identität mit diesem Kohlenwasserstoff nicht zu zweifeln ist.

Wie erwähnt, war überdies eine in Natronlauge unlösliche Masse entstanden. Durch die Destillation im luftverdünnten Raume erlangte sie eine festere Consistenz, sowie eine hellere etwas gelbbraune Farbe. Sie löste sich in vielem Aether. Ich habe die Lösung, nach Zugabe von Alkohol, abdunsten lassen; zunächst schossen feine, lange Nadeln, später auch einige wenige Blättchen an. Diese könnten wohl der normale Dinaphtyläther sein.

Die nadligen Bildungen habe ich selbst durch öfteres Umkrystallisiren nicht farblos erhalten können, immer stachen sie noch etwas in's Gelbliche. Sie schmolzen bei 180° , während der Schmelzpunkt des reinen α -Dinaphtylenäthers bei $182-184^{\circ}$ angegeben wird.

Dass in der That dieser Aether sich gebildet hatte, zeigt auch die folgende Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	89.47 pCt.
H	4.48	4.50 »

Calcium- β -naphtalat.

Die Destillation verlief ähnlich wie beim entsprechenden α -Naphtylat. Sie lieferte, abgesehen von Naphtol, Naphtalin, sowie unter Auftreten von gelblichem Dampf eine feste, braune Substanz. Ich habe dieselbe, um eingemischtes Naphtol zu binden, mit Natronlauge versetzt, dann der Einwirkung von Wasserdampf unterzogen, wobei Naphtalin überging. Ungelöst blieb eine dunkle Masse von ähnlicher Beschaffenheit wie c. p. beim α -Naphtol. Bei der Destillation im Vacuum erlangte sie bessere Eigenschaften — auch eine hellere Farbe. Um ihr schmierige Theile zu entziehen, habe ich sie mit etwas Alkohol ausgekocht, wobei eine schwefelgelbe Substanz zurückblieb, die von nicht allzuviel siedendem Benzol bis auf geringe Mengen eines weisslichen Körpers gelöst wurde. Auf Zugabe von heissem Alkohol zur Benzollösung schossen bräunliche, blätterige Bildungen an, welche beim wiederholten Umkrystallisiren aus Benzolweingeist in grössere, glänzende, aber noch immer schwach gelblich gefärbte Blättchen übergingen. Diese Krystalle schienen das β -Dinaphtylenoxyd zu sein. Ihr Schmelzpunkt lag bei 159° , während Merz und Weith für die absolut reine Verbindung 161° angeben. Auch löste sich der Körper in concentrirter Schwefelsäure zunächst rosafarben auf, welche Farbe später in's Violette, Schönblaue, dann Stahlblaue überging, ganz so wie bei β -Dinaphtylenoxyd von anderer Darstellung.

Dass sich dieses Oxyd gebildet hatte, ist auch aus dem folgenden Analysenergebnisse zu ersehen:

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	89.63 pCt.
H	4.48	4.49 »

Aus 150 g β -Naphthol (zunächst in Calciumverbindung übergeführt) bekam ich (abgesehen von Naphthol) 34 g Naphtalin, 11 g Dinaphtylenoxyd, aber nur 0.17 des in Benzol wenig löslichen Körpers.

Um einen für etliche Versuche ausreichenden Vorrath an dieser Verbindung zu erhalten, habe ich gegen 800 g Calcium- β -naphtylat destilliren müssen. Das Destillat wurde, behufs der Wegnahme von Naphthol, Naphtalin und Dinaphtylenoxyd mit vielem Alkohol ausgekocht, dann der Rückstand in einer sehr grossen Menge von siedendem Benzol gelöst. Die Lösung fluorescirte grün. Sie lieferte beim Erkalten lange, feine, hellgelbe Nadeln, welche später zu blätterigen Bildungen sich an einander reihten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich schliesslich nahezu farblose Nadeln oder aber perlmutterglänzende Blätter mit schwach grünlichem Schimmer. Diese Krystalle waren selbst in kochendem Alkohol fast unlöslich, nur sehr wenig löslich in heissem Eisessig (schön blau fluorescirende Lösung), offenbar etwas mehr löslich in siedendem Benzol. Sie schmolzen erst bei 300—305°.

Ihre Analyse ergab Werthe, welche noch am ehesten für die Formel, $C_{21}H_{14}O$, sprechen.

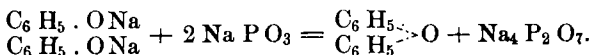
	Berechnet	Gefunden	
C	89.36	89.46	89.39 89.45 pCt.
H	4.90	4.72	4.83 4.92 »

Der Versuch die Dampfdichte dieser Substanz bei der Siedetemperatur des Schwefels zu ermitteln, führte nicht zum Ziele, weil sie nicht ohne theilweise Zersetzung sich verflüchtigte. Auch war eine Verbindung mit Pikrinsäure nicht zu erhalten; ferner hatten Oxydationsversuche mit Chromsäure keinen Erfolg.

Unter solchen Umständen wäre es verfrüht, sich über die Natur der Verbindung, $C_{21}H_{14}O$, eine bestimmtere Vorstellung bilden zu wollen.

Schliesslich erwähne ich noch eines Versuches, um durch die Destillation von

Natriumphenylat und Natriummetaphosphat den Diphenyläther zu erhalten, nämlich im Sinne der Gleichung:



Die Destillation einer Mischung aus gleichen Molekülen des Phenylats und Phosphats gab ein dunkles öliges Liquidum, welches mit überschüssiger Lauge versetzt, dann mit Wasserdampf behandelt wurde. Derart ging ein noch gelbes Oel und namentlich später auch ein weisser krystallinischer Körper über, welcher hauptsächlich im Kühlrohr sich ansammelte.

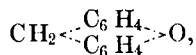
Das Oel roch ganz so wie der Diphenyläther nach Geranien und versiedete nach mehrfacher Fraktionirung wie dieser bei 253° , wollte aber selbst bei starker Abkühlung nicht erstarren. Dies ist jedoch, wenigstens in häufigen Fällen, eine Eigenthümlichkeit des noch nicht völlig reinen Aethers. — Der Diphenyläther lässt sich nun, wie bekannt, leicht in Form seines gut krystallisirenden Dibromderivats, $C_{12}H_8Br_2O$, nachweisen.

Durch Einwirkung von Brom auf mein Präparat in Schwefelkohlenstofflösung (Bromwasserstoffentwicklung), späteres Abdunstenlassen der Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus warmem Alkohol erhielt ich glänzende, farblose Blätter bis verflachte Nadeln, welche bei 58° , d. h. so wie der zweifach gebromte Diphenyläther schmolzen. Auch gab eine Verbrennung die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	43.90	43.69 pCt.
H	2.44	2.54 »

Auf 250 g Natriumphenylat erhielt ich nahezu 28 g Diphenyloxyd.

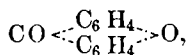
Der schon im Kühler abgelagerte feste Körper krystallisirte aus warmem Alkohol in feinen, weissen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98.5° und hatten sie auch sonst alle Eigenschaften des Methylendiphenyloxyd,



Dafür, dass dieser Körper entstanden war, spricht ferner die folgende Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.25 pCt.
H	5.49	5.62 »

Durch Einwirkung von Chromsäure auf die Lösung meines Präparats in Eisessig, Fällern mit Wasser, dann Krystallisiren des Niederschlages aus warmem Weingeist erhielt ich zu Büscheln gestellte, lange Nadeln, welche bei 173° schmolzen und nach diesen Eigenschaften nur der Ketonäther,



sein konnten.

Hiernach steht auch die Bildung des Methylendiphenyläthers ausser allem Zweifel.

Wahrscheinlich wird die Natriumverbindung des α - und β -Naphtols dem Natriummetaphosphat gegenüber sich nicht anders verhalten wie das Natriumphenylat. Doch bin ich durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert worden, Versuche in dieser Richtung vorzunehmen.

Zusammenfassung.

Das Calciumphenylat liefert bei seiner trockenen Destillation Diphenylenoxyd und etwas Benzol.

Aus den Calciumverbindungen der beiden Naphtole erhält man c. p. die correspondirenden Dinaphtylenoxyde und ferner Naphtalin. — Dem β -Naphtylat entspringt überdies eine durch geringe Löslichkeit und hohen Schmelzpunkt ausgezeichnete Verbindung, welcher sehr wahrscheinlich die Formel, $C_{21}H_{14}O$, zukommt.

Destillirt man eine Mischung von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat, so entsteht, abgesehen von Phenol, ziemlich viel Diphenyläther (über 10 pCt.) und in geringer Menge Methylendiphenyläther.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

220. Fr. Graeff: Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe.

II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ angedeutet wurde, sind in Folge der dort beschriebenen, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ($\alpha + \beta$) Naphtonitril beobachteten Resultate, eingehendere Untersuchungen sowohl des Verlaufes genannter Reaktion als auch besonders der dabei entstehenden isomeren Mononitronaphtonitrile unternommen worden.

Wenn sich auch in der Folge eine Trennung aller dabei entstehenden Isomere bei Weitem schwieriger, d. h. mit grösseren Opfern an Zeit und Material, durchführbar gestaltete als es zuerst den Anschein gehabt hatte, so schienen mir doch die zu erwartenden Resultate dieser Opfer nicht ganz unwerth zu sein. Denn wenn man erwägt, von welcher wesentlicher Bedeutung das vergleichende Studium isomerer Biderivate für unsere heutigen Ansichten über die Constitution des

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1062.