

### 403. Ad. Liebmann: Einige Nachträge zur Kenntniss des Isobutyl- und Amylphenols.

(Eingegangen am 11. August.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> habe ich des eigenthümlichen Verhaltens des Isobutylphenols gegenüber concentrirter Schwefelsäure gedacht und ein genaueres Studium desselben in Aussicht gestellt. Mischt man 1 Theil Isobutylphenol mit 2 Theilen Schwefelsäure von 66° B. und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei dem Sieden des letzteren eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung ein; das entweichende Gas wird von Brom absorbirt und ist, wie schon Studer<sup>2)</sup> voraussetzt, Isobutylene. Es entsteht indess nur in sehr geringen Mengen, selbst wenn man grössere Quantitäten des Phenols anwendet, denn schon nach wenigen Minuten verschwindet der charakteristische Geruch des Kohlenwasserstoffes und es entweicht nur mehr schweflige Säure. Sobald dieser Punkt erreicht ist, hört man mit Erwärmen auf, giesst den Kolbeninhalt in kaltes Wasser und neutralisirt mit Baryumcarbonat. Es fiel dabei eine relativ geringe Menge eines harzartigen Körpers aus, der in Alkalien vollständig unlöslich war und nicht näher untersucht wurde. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft, aus dem sich nach einigen Tagen reichliche Mengen von Krystallen ausschieden. Die Analysen derselben ergaben folgende Zahlen:

I. 1.137 g wogen nach dem Trocknen bei 100° 1.068 g. Verlust 0.069 g = 6 pCt. H<sub>2</sub>O und lieferten 0.410 g BaSO<sub>4</sub> gleich 36.05 pCt. BaSO<sub>4</sub> = 21.2 pCt. Ba.

II. 1.297 g wogen nach dem Trocknen bei 100° 1.218 g. Verlust 0.079 g = 6.1 pCt. H<sub>2</sub>O und lieferten 0.468 g BaSO<sub>4</sub> gleich 36.07 pCt. BaSO<sub>4</sub> = 21.2 pCt. Ba.

$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right]_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  enthält 5.7 pCt. H<sub>2</sub>O und 21.7 pCt. Ba.

Gefunden wurden:

6.1 pCt. H <sub>2</sub> O	21.2 pCt. Ba
6.0 »	21.2 »

welche Zahlen noch genügend mit den berechneten übereinstimmen. Vielleicht hat das Auftreten von Butylen seinen Grund in einer geringen Verunreinigung des Phenols; jedenfalls beweisen obige Zahlen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Isobutylphenol auch in der Wärme hauptsächlich die Sulfosäure gebildet wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV.

<sup>2)</sup> Studer, Inaugural-Dissertation.

Ich habe ferner nochmals den Isobutylphenyläthyläther dargestellt und muss einen früher angegebenen Siedepunkt corrigiren. Derselbe siedet nicht bei 234—236°, sondern bei 241—242° (uncorrigirt). Trägt man diesen in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.456 ein, die stark gekühlt ist, so scheidet sich nach dem Verdünnen der Nitroäther, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, aus. Die Ausbeute ist bei vorsichtigem Arbeiten quantitativ. Er siedet unter Zersetzung bei 300° ungefähr. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure geht er in den Amidoäther über, der ebenfalls mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, mit Säuren Salze bildet, auf seine sonstigen Eigenschaften aber nicht näher untersucht wurde. Der Aethyläther des Isoamylphenols siedet bei 259—261°, giebt beim Nitriren in der angegebenen Weise ebenfalls den Mononitroäther, flüssig und über 300° unter Zersetzung siedend, und bei der Reduktion des letzteren den Amidoäther.

Die Erfahrung, die Goldschmidt<sup>1)</sup> bei der Darstellung der homologen Benzole mittheilt, dass man möglichst schnell bis zu dem Punkte erhitzen muss, bei dem die Condensation eintritt, habo ich ebenfalls gemacht und in meiner letzten Abhandlung<sup>2)</sup> besonders betont, auch der Zersetzungsprodukte des Amylalkohols durch Zinkchlorid, die Wurtz so eingehend studirt hat, gedacht.

Ich habe mich bisher aller theoretischen Betrachtungen enthalten. Einige Mittheilungen, die ich als irrthümliche Auffassung des Reaktionsverlaufes erkannt habe, theils als solche betrachte, möchte ich indessen zu berichtigen suchen. Die Versuche von Goldschmidt<sup>3)</sup>, Darstellung der homologen Benzole, erlauben durchaus nicht die Schlüsse, die derselbe zieht, wären vielmehr nach meiner Ansicht ein Beleg dafür, dass der Hydroxylgruppe eine wichtige Rolle in dieser Synthese zufällt. Denn während der Aufbau der Phenole innerhalb 45 Minuten und bei einer Temperatur von 180° sich spielend vollzieht, vorzügliche Ausbeuten ergiebt, erhitzt Goldschmidt mehrere Tage lang auf 260—270°. Allerdings sagt derselbe ferner: Butylalkohol wirkt auch auf Benzol ein, wenn man ein Gemenge beider am Rückflusskühler kocht. Jedenfalls geht aus der Arbeit von Goldschmidt deutlich hervor, dass der Eintritt von Alkylresten in Benzol viel schwieriger erfolgt als der Eintritt von Alkylresten in Phenol, wodurch sicher erwiesen ist, dass die Hydroxylgruppe irgend welchen Einfluss ausübt, dass sie unzweifelhaft ein Wasserstoffatom besonders beweglich macht, was übrigens schon durch eine Menge anderer Syn-

1) Diese Berichte XV, 1425.

2) Diese Berichte XV, 150 u. 151.

3) Diese Berichte XV, 1068.

thesen hinlänglich erwiesen ist. Indessen sagt Goldschmidt richtig, dass die Annahme von Aetherbildung nicht nöthig ist, sondern die Substitution direkt an einem Kernkohlenstoffatome stattfindet und es ist ein Irrthum von G. Schulz, wenn er in seinem ausgezeichneten Werke, die Chemie des Steinkohlentheers, behauptet: »Diese Reaktionen sind den besonders von A. W. Hofmann studirten Umwandlungen secundärer, gemischter Basen in primäre, homologe Basen an die Seite zu stellen.« Diese Möglichkeit des Reaktionsverlaufes hatte ich sofort in Erwägung gezogen; die experimentellen Beweise dafür, die sehr leicht beizubringen waren, sprechen jedoch gegen diese Annahme. Erhitzt man Anisol längere Zeit mit Zinkchlorid, so erhält man neben unverändertem Produkt nur zwischen 100—140° siedende Kohlenwasserstoffe; Phenol konnte ich nicht nachweisen. Es hätte sich nach der Annahme von Schulz Kresol bilden müssen. Ferner kochte ich Anisol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid am Rückflusskühler und erhielt neben den angewandten Produkten Kohlenwasserstoffe und sehr geringe Mengen von Isobutylphenol, das durch seinen Schmelzpunkt erkannt wurde. Diese Versuche beweisen direkt, dass das Alkoholradikal ein Wasserstoffatom im Kern ersetzt, ohne dass Aetherbildung als Zwischenprodukt eintritt. Damit ist indessen durchaus nicht die Annahme intermediärer Produkte ausgeschlossen und ich halte dafür, dass der Bildung der homologen Phenole die Bildung von Zinkradikalen vorausgeht. Vielleicht liesse sich dies dadurch entscheiden, dass man auf Phenol Alkyljodide bei Gegenwart von Zink einwirken lässt. Die Zincke'schen Synthesen mittelst Benzylchlorid und Zinkstaub sprechen für einen solchen Reaktionsverlauf.

Manchester, 6. August 1882.

#### 404. S. Gabriel: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Phenyl-essigsäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXXI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Den in diesem Jahrgang<sup>1)</sup> mitgetheilten Versuchen zufolge wird durch Einwirkung der salpetrigen Säure (respektive deren Aether) auf *p*-Amido-*m*-nitrophenylessigsäure (Schmelzpunkt 143.5—144.5°) ein Nitrosoprodukt, das Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-Diazobenzolchlorid,  $C_6H_3 \cdot (NO_2)(NNCl)(CH_2NO)$ , gebildet. Aus der *p*-Amido-*m*-bromphenylessigsäure konnte dagegen bei analoger Behandlung keine Nitrosover-

<sup>1)</sup> Gabriel. Diese Berichte XV, 834 ff.