

dass eine Analyse nicht ausführbar war. Doch liessen die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes keinen Zweifel, dass das Dibenzyl vorlag.

Die Siedepunktsbestimmung wurde nach der von Siwoloboff kürzlich in diesen Berichten¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt, die vollständig befriedigende Resultate ergab.

Der Schmelzpunkt wurde bei 52^o, der Siedepunkt bei 283^o gefunden.

Die zwischen der Hydrobenzoëdicarbonsäure und dem Dibenzyl liegenden Reductionsproducte zu erhalten, war nicht möglich, da selbst bei niedriger Temperatur und kürzerem Erwärmen stets die Kohlensäureabspaltung eintrat, wobei sich jedoch die Ausbeute an Dibenzyl bis auf Spuren verringerte.

Hrn. Dr. Homolka, dessen werthvoller Unterstützung ich mich auch bei dieser Arbeit zu erfreuen hatte, sage ich meinen verbindlichsten Dank.

378. Eug. Bamberger: Ueber das Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur.

[Mittheilung a. d. chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

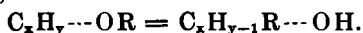
Die vor kurzem erschienene Arbeit R. Schmitt's²⁾ hat den Mechanismus des Kolbe'schen Salicylsäureprocesses vollkommen klargelegt. Den Schlüssel zum Verständniss desselben bildet die von dem genannten Forscher mit aller Schärfe nachgewiesene Thatsache der Umlagerung des phenylkohlen-sauren Natriums in salicylsaures Natrium, welche sich unter dem Einfluss gesteigerten Druckes und erhöhter Temperatur quantitativ vollzieht. Ihrem Chemismus nach schliesst sich dieselbe aufs engste der von Baumann³⁾ schon vor längerer Zeit beobachteten Umwandlung des phenylschwefelsauren Natriums in paraphenolsulfo-saures Natrium an, welche unter ähnlichen Bedingungen wie den von Schmitt gewählten ebenfalls nahezu quantitativ verläuft.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 795.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, 397.

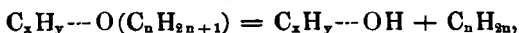
³⁾ Diese Berichte XI, 1910.

Ich suchte die Frage experimentell zu lösen, ob die angeführten beiden Reactionen nicht als specielle Fälle einer bei allen in der Hydroxylgruppe substituirtten Phenolen typisch verlaufenden intramolekularen Atomwanderung aufzufassen seien, bei welcher die den Hydroxylwasserstoff substituierende Atomgruppe mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns ihren Platz vertauscht; ein Vorgang, ganz analog den von Hofmann bei den Aminbasen beobachteten Umlagerungen und durch folgende Gleichung auszudrücken:



Die Frage nahm noch die präcisere Form an, ob nicht der »chemische Ort«, welchen der das Sauerstoffatom verlassende Atomcomplex im Benzolkern aufsucht, durch die Natur dieses Complexes in irgend welcher Weise gesetzmässig bedingt wird; auf solchen Zusammenhang schien wenigstens die Thatsache hinzudeuten, dass die Carboxylgruppe nach Schmitt's Versuchen die Orthostellung, die Sulfogruppe nach Baumann's Versuchen die Parastellung zum Hydroxyl einnimmt.

Die Anisole, welche als Versuchsobject gewählt wurden, nachdem sich verschiedene Phenoläther organischer Säuren völlig indifferent gezeigt hatten, zersetzten sich unter den Bedingungen stark erhöhten Druckes und gesteigerter Temperatur alle in dem nämlichen, und zwar in anderem, als dem erwarteten Sinne: sie zerfielen in das entsprechende Phenol einerseits und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe andererseits entsprechend der Gleichung:



welche z. B. für den speciellen Fall des Phenetols die Formel annimmt:

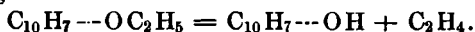


Diese Zersetzung erinnert an das Verhalten des Thymols und Carvacrols gegen Phosphorsäureanhydrid, welches Zerfall in Propylen und Meta- resp. Orthocresol bewirkt.

β -Naphtholäthyläther, $C_{10}H_7---OC_2H_5$,

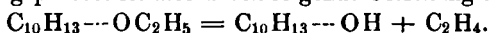
vom Schmelzpunkt 33° , durch Schütteln mit Natronlauge von etwa vorhandenem Naphthol befreit, wurde 24 Stunden auf $310-320^{\circ}$ erhitzt. Das Versuchsrohr öffnete sich unter dem starken Drucke eines mit leuchtender Flamme brennbaren Gases, welches in einem Zulkowski'schen Eudiometer, wie es für Stickstoffbestimmungen angewendet wird, gesammelt und von Brom unter Bildung eines schweren farblosen Oeles absorbirt wurde; dasselbe — an seinem charakteristischen Geruch bereits als Aethylenbromid erkennbar — wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Acetylen übergeführt und letzteres in Form seiner rothbraunen Kupferverbindung identificirt.

Der Röhreninhalt stellte eine strahlig krystallinische Masse dar, welche in Folge partieller Verkohlung geschwärzt war. Sie wurde mit Natronlauge geschüttelt und die wässrige Schicht mit Salzsäure gefällt; die dadurch ausgeschiedenen Flocken verwandelten sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in silberweisse, glänzende Blättchen, welche bei 122° schmolzen, mit Eisenchlorid eine grüne Lösung gaben, kurz alle Reactionen des β -Naphthols zeigten. — Die hohe Temperatur hatte den β -Naphtholäthyläther also zerlegt im Sinne der Gleichung:



Thymoläthyläther, $C_{10}H_{13}---OC_2H_5$,

aus Thymol, Jodäthyl und alkoholischem Kali bereitet, siedete unter einem Druck von 712 mm bei 218°. Bei 320—330° ist die Zersetzung zwar bereits nachweisbar, doch so gering, dass die Temperatur auf 360—400° gesteigert wurde. Das Gas, unter dessen Druck sich das Versuchsrohr öffnete, wurde in der beim β -Naphtholäther beschriebenen Weise durch successive Umwandlung in Aethylenbromid und Acetylen als Aethylen erkannt. Der Röhreninhalt, welcher eine bräunlich gelbe, schwach braungrün fluorescirende Flüssigkeit bildete, wurde durch Natronlauge in unveränderten Thymoläther und freies Thymol zerlegt. Der Zersetzungsprocess ist also durch folgende Gleichung auszudrücken:



Phenetol, $C_6H_5---OC_2H_5$,

unter einem Druck von 716 mm bei 266.5—267° siedend, wird bei 320—340° kaum verändert; bei 380—400° erleidet es die den vorher beschriebenen analoge Spaltung in Phenol und Aethylen; das erstere wurde ausser durch seine Farbenreactionen in Form des aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Tribromphenols nachgewiesen.

Phenolisobutyläther, $C_6H_5---OC_4H_9$,

aus Phenol, Isobutyljodid und alkoholischem Kali erhalten als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 198°, zersetzt sich bei 380—400° in Phenol und Butylen; nachdem der Verlauf des Processes bereits in mehreren Fällen studirt war, begnügte man sich mit dem Nachweis, dass neben freiem Phenol ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas entsteht, welches von Brom absorbirt wird.

Anisol, $C_6H_5---OCH_3$,

spaltet sich bei 380—400° in Phenol und Aethylen im Sinne der Gleichung:

