

leicht in Äther, ziemlich schwer in Methylalkohol. Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung.

0.1731 g Sbst.: 0.4424 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₂₀H₂₆O₄S₂. Ber. C 69.99, H 5.10.

Gef. » 69.70, » 5.42.

0.6448 g Sbst. in 13.56 g Benzol gaben 0.24° Siedepunktserhöhung¹⁾.

Ber. M 514. Gef. M 529.

Wir haben bereits eine Reihe weiterer Abkömmlinge der Additionsprodukte von Benzilsäure an aromatische Senföle dargestellt, worüber wir später berichten werden.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

444. Kurt H. Meyer und Friedrich Bergius: Über die Darstellung von Phenol aus Chlorbenzol.

(Eingegangen am 6. November 1914.)

Die Versuche über den Austausch aromatisch gebundenen Halogens sind älter als die Erkenntnis vom ringförmigen Bau der Benzol-derivate. Bald nach der Entdeckung der Halogenbenzole fand man ihre hohe Widerstandsfähigkeit gegen hydrolysierende Mittel und sah darin einen merkwürdigen Gegensatz zu anderen Halogenderivaten. Die ersten Versuche in dieser Richtung rühren wohl von Couper²⁾ her, dem Entdecker des Brombenzols, der seine neue Verbindung auf keine Weise in den zugehörigen Alkohol verwandeln konnte. Kurz darauf fand Riche³⁾ die gleiche Reaktionsträgheit beim Chlorbenzol auf; er konnte es, obwohl er es aus Phenol erhalten hatte, nicht wieder in Phenol verwandeln und änderte deshalb den bis dahin bestehenden Namen »Phenylchlorür« in Chlorbenzol um. Spätere Versuche von Fittig⁴⁾ bestätigten dies. Auch Kekulé geht in seiner berühmten Arbeit über die aromatischen Verbindungen⁵⁾ auf diese Tatsachen ein, die ihm vom Standpunkte seiner neuen Benzoltheorie aus geradezu selbstverständlich erschienen. Er fügte noch Versuche über das Jodbenzol hinzu, das er ebenfalls weder durch Lauge noch durch schmelzendes Ätzkali hydrolysieren konnte.

Alle späteren Untersucher bestätigten diese Angaben; nur in einer längeren Arbeit über Diphenylamin von Dusart und Bardy⁶⁾ findet

¹⁾ Nach dem Verfahren von Landsberger, B. 31, 458 [1898].

²⁾ A. 104, 225 [1857].

³⁾ A. 121, 358 [1862].

⁴⁾ A. 133, 49 [1865].

⁵⁾ A. 137, 162 [1866].

⁶⁾ C. r. 74, 1051 [1872].

sich die kurze Notiz, daß Chlorbenzol bei 300° von Natronlauge glatt in Phenol überführt wird. Diese Angabe wurde aber so wenig geglaubt, daß die französische Akademie der Wissenschaften eine Kommission zur Nachprüfung ernannte und der Referent der »Berichte«¹⁾, Henninger, sich ebenfalls sehr ungläubig äußerte.

Späterhin wurde von Blau²⁾ gefunden, daß Brombenzol beim Erhitzen mit Kaliummethylat teilweise Anisol und Phenol liefert; weitere Versuche über den Ersatz des Halogens durch Hydroxyl fehlen.

Wir haben nun systematisch den Austausch des Chlors im Chlorbenzol gegen Hydroxyl untersucht und dabei die verseifende Wirkung des Wassers, der Alkalien, Erdalkalien und Carbonate studiert. Tatsächlich läßt sich Chlorbenzol durch verdünnte Natronlauge bei 300° glatt zu Phenol hydrolysieren. Bei Anwendung von wenig Natronlauge entsteht außerdem in beträchtlicher Menge Phenyläther.

Die Versuche wurden in Hochdruck-Autoklaven³⁾ ausgeführt, viele davon in drehbaren Autoklaven.

1. Wirkung des Wassers.

Wenn man Chlorbenzol mit Wasser 10–20 Stunden auf 300° erhitzt, so findet man beim Aufarbeiten das Chlorbenzol etwas bräunlich gefärbt, aber fast ganz unverändert. Das Wasser enthält, wie die Trübung mit Bromwasser anzeigt, eine sehr geringe Spur Phenol gelöst.

2. Verseifung mit verdünnter Alkalilauge.

Beim Erhitzen auf 200° mit überschüssiger verdünnter Natronlauge wird das Chlorbenzol nicht verändert, dagegen geht es bei 300° glatt in Phenol über. Die Versuche wurden in stehenden Autoklaven von 200 ccm Inhalt ausgeführt. Arbeitet man mit 4 Molen 15–20-prozentiger Lauge, so erhält man glatt 96% Ausbeute an Phenol; das Phenol ist ganz weiß, die Flüssigkeit ganz schwach hellrosa gefärbt. Polymerisations- oder Nebenprodukte entstehen hierbei nicht.

Wendet man weniger Alkalilauge an, so entsteht stets in beträchtlicher Menge Diphenyläther, und zwar vermehrt sich die Menge des Diphenyläthers, wenn man bis zu 1–1½ Molen Alkali heruntergeht.

Folgende Versuchstabellen illustrieren dies.

¹⁾ Henninger, B. 5, 389. [1872].

²⁾ M. 7, 626 [1886]. ³⁾ Bergius, Nernst-Festschrift.

Die Reaktionsmasse wurde, falls sie nicht alkalisch war, deutlich alkalisch gemacht, ausgeäthert und der ätherische Rückstand durch Destillieren in Chlorbenzol und Phenyläther getrennt; das Phenol wurde aus dem alkalischen Teil durch Ansäuern, Ausäthern und Destillieren gewonnen.

Einfluß der Temperatur.

Bombe	Chlorbenzol in g	ccm NaOH	Konz. in % der Lauge	Dauer	Temp.	erhalten		
						Chlorbenzol	Phenol	Phenyläther
dr ¹⁾	20.47	120	15	1 Std.	300°	—	67.23	26.39
dr	20.15	100	15	2 Stdn.	250°	89.5	4.85	Spuren
dr	21.8	120 ²⁾	18	8 »	200°	91	8.77	—

Einfluß der Menge der angewandten NaOH.

Temperatur stets = 300°.

Bombe	Chlorbenzol in g	ccm NaOH	Konz. in %	Mole NaOH	Dauer in Stdn.	erhalten		
						Chlorbenzol in %	Phenol in %	Phenyläther in %
dr	40.27	96	15	1	2	29.83	36.33	29.84
dr	20.6	99	15	2	2	—	66.34	30.83
dr	20.2	120	16	2.4	2	—	69.01	25.11
st ³⁾	26.67	37	15	0.6	20	—	60	25
st	21.60	105	15	2.1	20	—	77.9	16.2
st	20.17	150	15	2.88	20	—	91.2	5
st	5.0	50	15	4	20	—	92	Spnr
	5.0	62	15	5	20	—	94	—

Die Reaktion verläuft anscheinend so, daß zuerst durch Hydrolyse des Chlorbenzols mit Natronlauge etwas Natriumphenolat entsteht, das dann rasch mit dem überschüssigen Chlorbenzol weiter reagiert und Phenyläther und Kochsalz bildet. Der Phenyläther wird dann sehr langsam durch weiteres Alkali gespalten, doch ist diese Spaltung nur durch viel überschüssiges Alkali, mindestens vier Mole, vollständig zu erreichen. Dieser Reaktionsverlauf, nämlich die intermediäre Bildung des Phenyläthers, geht am besten aus den folgenden Versuchen hervor, die den Einfluß der Versuchsdauer bei 300° zeigen sollen. Es entsteht zunächst ein Gemenge von Phenol und Phenyläther; der Äther verschwindet bei längerer Versuchsdauer wieder. Zur Erzielung gleichmäßiger Durchmischung sind alle Versuche im Drehautoklaven ausgeführt.

¹⁾ dr = Drehbombe.²⁾ Kupferchlorid als Katalysator zugesetzt.³⁾ st = Stehbombe.

Einfluß der Versuchsdauer. Temperatur = 300°.

Bombe	Chlorbenzol in g	NaOH in ccm	%o-Gehalt d. NaOH	Mole NaOH	Dauer in Stdn.	erhalten		
						Chlorbenzol	Phenol	Phenyläther
dr	20.36	120	15	2.4	0.25	45.87	40.97	10.0
dr	20.6	120	15	2.4	0.5	21.55	54.88	21.4
dr	20.47	120	15	2.4	1	—	67.83	26.4
dr	20.2	120	15	2.4	2	—	69.01	25.1
dr	20.5	120	15	2.4	4	—	67.71	23.5
dr	21.19	120	15	2.3	6	—	74.00	19.9
dr	20.08	120	15	2.5	26	—	90.85	4.7

Spaltung des Phenyläthers.

Wie man hieraus sieht, ist die Menge des gebildeten Phenyläthers bei mittlerer Versuchsdauer am größten, bei längerer wird er anscheinend gespalten. Tatsächlich wird reiner Phenyläther durch Alkalien gespalten, allerdings langsam und erst bei 300°. Auch ist die Spaltung erst bei Anwendung von etwas mehr als 3 Molen Natronlauge vollständig, durch Wasser allein wird er überhaupt nicht verseift. Im Gegenteil, aus Phenol bildet sich beim Erhitzen mit Wasser und etwas Natronlauge synthetisch eine geringe Menge Phenyläther. Dadurch erklärt es sich auch, warum zu einer glatten Darstellung von Phenol aus Chlorbenzol ein verhältnismäßig großer Überschuß von Alkali notwendig ist und warum man bei wenig Alkali auch bei langer Dauer stets Phenyläther erhält.

Wirkung anderer Basen.

Während somit durch Alkalilauge ein glatter Ersatz des Chlors durch Hydroxyl bewirkt wird, sind andere Basen, Kalk, Soda usw. fast wirkungslos.

Soda führt zur Bildung geringer Mengen Phenol; Kalkmilch bewirkt auch bei intensiver Durchmischung im Drehautoklaven bei 300° während 24 Stunden nur spurenweise Hydrolyse; dagegen wirkt ein Gemisch von Kalk und Soda ebenso wie Natronlauge. Mit Ammoniak wurde 30% Anilin neben Phenol und Phenyläther erhalten.

Wirkung anderer Basen.

Je 20 g Chlorbenzol in der Drehbombe.

	I.	Dauer in Stdn.	erhalten in %o der theor. Menge		
			Chlorbenzol	Phenol	Phenyläther
Kalkmilch	300°	9	84	Spur	—
»	330°	9	81	nichts	—
Sodalösung	300°	8	64	15	—
»	305°	8	—	34.6	13.7
Borax	297°	9	44	15	—
CaO + Soda	300°	7	—	69.7	17.7
NH ₃ -Lösung	300°	8	30% Anilin	7	10

Beschleunigung der Hydrolyse durch Katalysatoren.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wird in geringem Grade durch Kupfersalze oder metallisches Kupfer erhöht.

Bombe	Chlorbenzol	ccm NaOH 15-proz.	Dauer	Temp.	Cu ₂ Cl ₂ in g	erhalten		
						Chlorb.	Phenol	Äther
dr	20.57	120	2	300°	—	84.4	11.6	—
dr	20.38	120	2	300°	0.5	6.75	62.06	27.5
dr	19.58	120	2	300°	2.5	—	84.58	8.2
dr	20.6	120	2	300°	5	—	74.9	19.2
dr	21.05	120	8	250°	—	89.53	4.85	Spur
dr	20.3	100	8	250°	0.5	29.11	66.96	—
dr	20.05	100	8	250°	0.5	59.3	37.04	—
dr	20.15	100	2	250°	0.1	89.0	7.7	—
dr	19.7	100	2	250°	0.5	91.0	3.8	—
dr	20.2	100	2	250°	1.0	79.1	17.9	—

Wirkung konzentrierten Alkalis.

Wie oben gesagt, wird eine glatte Verseifung nur durch verdünnte Lauge erzielt. Konzentrierte Laugen haben kompliziertere Wirkungen. Im Stehautoklaven wird Chlorbenzol fast gar nicht von 50-prozentiger Lauge angegriffen, im Rührautoklaven dagegen wird merkwürdigerweise Wasserstoff daraus abgespalten. Auch entstand bei einem Versuche eine beträchtliche Menge Naphthalin.

Hydrolyse anderer Halogenverbindungen.

Selbstverständlich läßt sich auch Brombenzol glatt durch Natronlauge hydrolysieren; Chlor-toluol ließ sich glatt zu *p*-Kresol verseifen, α -Chlor-naphthalin in einer Ausbeute von 46% zu α -Naphthol. Bei dieser letzten Reaktion muß man recht lange die Lauge zur Einwirkung bringen und oberhalb 300° arbeiten, da sonst das Chlor-naphthalin größtenteils nicht angegriffen wird. Nebenbei entstehen immer braune Schmierer, so daß das Naphthol erst durch Destillation gereinigt werden mußte. (Aus 25 g α -Chlor-naphthalin mit 150 ccm 15-prozentiger Natronlauge wurden in 12 Stunden bei 300° 8 g α -Naphthol erhalten).

Hydrolyse dampfförmigen Chlorbenzols mit überhitztem Wasserdampf.

Es wurden im Anschluß daran Versuche angestellt, Chlorbenzol durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen zu spalten. In einem Kolben wurden 20 g Chlorbenzol mit 100 g 10-prozentiger Natronlauge

gekocht und die Dämpfe durch ein 2.5 cm weites Eisenrohr, welches elektrisch auf 600° geheizt wurde, geleitet. Die Dämpfe wurden kondensiert und flossen in den Kolben zurück, um von neuem durch das Rohr geschickt zu werden. Das gebildete Phenol wurde durch die Lauge im Kolben zurückgehalten; Kontrollversuche hatten ergeben, daß tagelanges Kochen des Chlorbenzols mit Natronlauge keine Spur Phenol erzeugt. Nach mehrstündigem Kochen war das Chlorbenzol zum großen Teil verschwunden; die wäßrige alkalische Lösung enthielt ca. 2 g Phenol; der Rest des Chlorbenzols fand sich als kohlige Masse an den Wänden des Eisenrohres. Bei 500° wurde Chlorbenzoldampf von Wasserdampf nicht angegriffen, bei 700° dagegen sehr rasch vollständig zu teerigen Produkten zersetzt.

Viele Versuche, die Ausbeute durch einen Katalysator zu erhöhen, der es erlaubte, bei tieferer Temperatur und unter geringerer Zersetzung zu arbeiten, schlugen fehl. Es wurde z. B. das Eisenrohr durch ein Quarzrohr ersetzt und dieses leer und gefüllt mit Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Eisenoxyd, Thoroxyd verwendet. Am besten scheint noch Aluminiumoxyd zu sein, doch sind auch hier die Ausbeuten wechselnd und übersteigen nie 20%. Ist einmal das Rohr, was sehr schnell der Fall ist, mit kohligten Produkten verunreinigt, so sinkt die Ausbeute, weil anscheinend diese Kohle den völligen Zerfall des Chlorbenzols beschleunigt.

Ein großer Teil der Versuche dieser Arbeit ist von Hrn. Kalnin ausgeführt worden, dem wir für seine vorzügliche Mitarbeit bestens danken.

445. Francis Willson¹⁾ und Kurt H. Meyer: Die Überführung aromatischer Sulfosäuren in Phenole.

(Eingegangen am 6. November 1914.)

Wir haben im Anschluß an die vorige Untersuchung die Spaltung der aromatischen Sulfosäuren in Phenole und Sulfite mit Hilfe von verdünnten Laugen bei hohen Temperaturen studiert. Bekanntlich kann man ganz allgemein die Sulfosäuren durch Schmelzen mit Ätzalkalien hydrolysieren; aber nur in Fällen, in denen die Sulfo-Gruppe recht locker sitzt; z. B. in den Anthrachinon-sulfosäuren kann man die entsprechenden Phenole schon durch Erhitzen mit verdünnten Laugen oder sogar schon mit Kalkmilch darstellen.

Benzol-sulfosäure konnten wir erst bei sehr hoher Temperatur, oberhalb 300°, und auch dann nur in mäßiger Ausbeute in Phenol

¹⁾ 1851 Exhibition Scholar.