

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.

verwandeln; dagegen werden α - und β -Naphthalin-sulfosäure bei 300° ganz glatt durch 10-prozentige Natronlauge in Naphthol verwandelt. Die entstehenden Naphthole sind sehr rein und frei von Oxydationsprodukten, wie sie bei der Schmelze oft nicht zu vermeiden sind. Es ist hier also die Reaktion leichter in der Naphthalin- als in der Benzol-Reihe zu erreichen, genau umgekehrt wie bei der Hydrolyse von Chlorbenzol und Chlornaphthalin.

Kann man also in diesen Fällen die Wirkung der Kalischmelze durch die der verdünnten Lauge ersetzen, so gelingt dies nicht bei Benzol-disulfosäure. Während sie mit Ätzkali verschmolzen in glatter Reaktion Resorcin liefert, bleibt beim Erhitzen mit Lauge die Reaktion bei der *m*-Phenol-sulfosäure stehen. Es wurde, auch bei höherer Temperatur, keine Spur Resorcin gebildet, und auch bei einem Versuch mit 60-prozentiger Lauge wurde nur eine minimale Menge Resorcin erhalten.

Eigentümlich verlief ferner die Spaltung der *p*- und *o*-Phenol-sulfosäure: Beide lieferten freies Phenol, nur bei der Orthosäure entstand eine minimale Menge Brenzcatechin.

Bei all diesen Hydrolysen konkurrieren offenbar zwei Reaktionen mit einander: Die Spaltung in Kohlenwasserstoff und Sulfat, und die in Phenol und Sulfit. In diesem Falle überwiegt trotz des Alkaliüberschusses erstere Reaktion.

Wir haben ferner viele Versuche angestellt, um festzustellen, wie weit man die Ätznatronlauge durch Erdalkalien oder Soda ersetzen kann. Beim Erhitzen mit Erdalkalien oder mit Soda im Rührautoklaven bleiben die Naphthalin-sulfosäuren größtenteils unverändert, es entsteht etwas Naphthalin und eine geringe Menge Naphthol. Natürlich kann man durch Behandeln mit einem Gemenge von Kalk und Soda eine glatte Naphtholbildung erreichen.

Auch Erhitzen mit Ammoniak verursacht eine, allerdings sehr unvollständige und langsame Umsetzung, Endprodukt ist dabei Naphthylamin.

Wir haben ferner Chlorbenzol-sulfosäure und Dichlorbenzol-sulfosäure mit Alkalilauge erhitzt, um festzustellen, welche Gruppe leichter hydrolysiert wird, die Halogen- oder die Sulfogruppe. In beiden Fällen wird das Halogen herausgenommen, und zwar in glatter Reaktion; es entstehen Phenolsulfosäure — und aus *o*-Dichlorbenzol-sulfosäure — Chlorphenol-sulfosäure.

Experimentelles.

1. Benzol-sulfosäure. 10 g Benzol-sulfosaures Natrium wurden mit 6 g Ätznatron in 50 ccm Wasser 72 Stunden lang auf 320° erhitzt. Die Lösung, die nach Schwefelverbindungen roch (Reduktion durch das Eisen der Gefäße?)

wurde angesäuert, ausgeäthert und aus dem ätherischen Auszug durch Destillieren 3 g nicht ganz reines Phenol gewonnen (60 % der Theorie).

2. *m*-Benzol-disulfosäure. 10 g benzol-disulfosaures Natrium wurden mit 6 g Ätznatron in 50 ccm Wasser 30 Stunden auf 250° erhitzt, das Reaktionsgemenge war schwach hellgelb gefärbt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entwich schweflige Säure, durch Ausäthern konnte keine Spur Resorcin erhalten werden. Die neutralisierte, zur Trockne eingedampfte Lösung wurde mit Alkohol extrahiert, wobei Sulfat, Sulfid und unverändertes disulfosaures Salz zurückbleiben; aus dem alkoholischen Auszug wurden 45 g phenol-sulfosaures Natrium (78 % der Theorie) erhalten.

Durch Erhitzen auf 300° wurde ebenfalls nur phenol-sulfosaures Salz erhalten.

Versuch mit Kalkmilch: Aus 5 g benzol-disulfosaurem Natrium wurden durch 11-stündiges Erhitzen mit Kalkmilch in Rührautoklaven nur 0.3 g phenol-sulfosaures Natrium, also 11 % der Theorie, erhalten.

3. *p*-Phenol-sulfosäure. Aus 10 g *p*-phenol-sulfosaurem Natrium wurden mit 7 g Ätznatron in 50 ccm Wasser bei 40-stündigem Erhitzen auf 300° nur 0.2 g sehr reines Phenol und gar kein Hydrochinon erhalten.

4. *o*-Phenol-sulfosäure. 5 g *o*-phenol-sulfosaures Natrium wurden mit 4 g NaOH in 30 ccm Wasser während 18 Stunden auf 800° erhitzt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern hinterblieb etwas Phenol, das anscheinend etwas Brenzcatechin enthielt, kenntlich an der grünen Eisenchloridreaktion.

5. α -Naphthalin-sulfosäure. 10 g des Natriumsalzes wurden mit 5 g Ätznatron in 50 ccm Wasser 30 Stunden auf 300° erhitzt. Beim Ansäuern der Lösung schieden sich 4.5 g farbloses und fast reines α -Naphthol aus. Ausbeute 72 %.

5 g des Natriumsalzes wurden mit 5 g Calciumhydroxyd, 4 g wasserfreier Soda und 40 ccm Wasser 18 Stunden lang im Drehautoklaven auf 300° erhitzt. Erhalten wurden 1.6 g Naphthol. (50 % Ausbeute.)

5 g des Natriumsalzes mit Kalk allein auf 300° erhitzt, ergaben beim Ansäuern nur eine geringe Trübung, die durch Kupplungsreaktion als Naphthol identifiziert wurde.

6. β -Naphthalin-sulfosäure. 10 g des Natriumsalzes ergaben mit 5 g Ätznatron in 50 ccm Wasser bei 30-stündigem Erhitzen auf 300° ganz weißes β -Naphthol zu 90 % Ausbeute (5.5 g). Auch bei 270° geht die Hydrolyse schon ziemlich rasch vor sich, so daß in 10 Stunden etwa 80–90 % umgesetzt werden. Durch Erhitzen mit Kalkmilch im Drehautoklaven auf 300° wurde das Salz nicht verändert. 10 g naphthalin-sulfosaures Natrium wurden mit 7 g Natriumcarbonat, 10 g Kalk und 60 ccm Wasser während 20 Stunden auf 300° erhitzt. Erhalten 3.7 g weißes β -Naphthol entsprechend 60 % der Theorie.

Hydrolyse mit Soda: 5 g Salz mit 20 g Soda und 50 ccm Wasser auf 330° 20 Stunden lang erhitzt ergaben nur 0.3 g Naphthol.

7. Anthracen-sulfosaures Natrium (6 g) wurden mit 4 g NaOH und 20 ccm Wasser 14 Stunden auf 260° erhitzt. Das Reaktionsgemenge war teilweise verschmiert, und es war, wie ein Kupplungsversuch zeigte, nur sehr wenig Anthrol gebildet.

8. *p*-Chlor-benzol-sulfosäure. 6 g des Natriumsalzes mit 6 g NaOH in 50 ccm Wasser 30 Stunden lang auf 300° erhitzt. Die Lösung enthält das ganze Chlor in Form von Kochsalz; beim Ausäthern wurde eine Spur Phenol gewonnen, während das Hauptprodukt, die *p*-Phenol-sulfosäure, in Lösung blieb und durch Kupplungsreaktion nachgewiesen wurde.

446. Marcel Bachstex: Über einige Thiazole und Oxazole.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November 1914.)

In seinen Arbeiten über Thiazole und Oxazole¹⁾ wies S. Gabriel nach, daß aus acylierten α -Aminoketonen,



in welchen R_1 und R_{II} Alkyl oder Aryl bedeuten, unter dem Einfluß von Phosphorsulfid resp. -chlorid Thiazole resp. Oxazole:



hervorgehen.

So wurden z. B. aus Benzamino-aceton resp. -acetophenon und aus Acetamino-aceton die entsprechenden Azole gewonnen.

Im Anschluß hieran versuchte ich, zu Körpern dieser Reihe zu gelangen, welche

1. statt eines Aryls oder Alkyls ein Wasserstoffatom oder
2. statt des Methinwasserstoffs ein Alkyl enthielten.

Die Resultate sind nachstehend kurz beschrieben:

I. Verhalten des Benzamino-acetals, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Je 2 g Benzamino-acetal und Phosphorpentasulfid werden innig gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt bis das Schäumen aufhört. Hierauf zerstört man mit etwas Wasser das überschüssige Phosphorpentasulfid, gibt ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, filtriert und fügt zum Filtrat so viel Natronlauge, daß es gerade noch sauer bleibt, bläst die Base mit Wasserdampf ab und äthert das Destillat aus. Nach dem Verdunsten des Äthers geht die Base bei 263—264° (772 mm) als Öl über, Ausbeute 0.3 g. Angesichts der geringen zur Verfügung stehenden Menge dürfte der Siedepunkt etwas zu niedrig gefunden sein; Hubacher²⁾ gibt ihn zu 267—269° bei 732 mm an.

¹⁾ B. 43, 134, 1283 [1910]; s. a. K. Rüdénburg, B. 46, 3561 [1913].

²⁾ A. 259, 234.