

den durch Auswaschen mit 50-proz. Alkohol annähernd gereinigten Niederschlag durch schwaches Glühen in Carbonat verwandelt und dessen Menge der Berechnung zugrunde legt, wie ich es l. c. S. 1168 für augenfällig verunreinigtes (gefärbtes) Bariumoxalat vorschlug.

93. Rudolf Lemberg: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkung der Alkalien. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Heidelberg.]

(Eingegangen am 24. Januar 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung kommt G. Lock¹⁾ zu der Überzeugung, daß es sich bei den Alkali-Schmelzen vielfach nicht um Oxydationen, sondern um Dehydrierungen unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch den Rest OK handele, und kündigt Ausdehnung seiner Untersuchungen auch auf die direkte Hydroxylierung aromatischer Verbindungen an. Dadurch sehe ich mich genötigt, kurz über Versuche zu berichten, die bereits vor einiger Zeit angestellt wurden und äußerer Umstände halber bisher nicht wieder aufgenommen werden konnten.

Phenol liefert nach L. Barth²⁾ in der Natron-Schmelze Di- und Triphenole: Phloroglucin, Resorcin und Brenzcatechin, daneben Dioxy-diphenyle (insbesondere 3,3'-Dioxy-diphenyl) und beträchtliche Mengen dunkler, höhermolekularer, phenol-artiger Produkte, die nach F. Hofmann³⁾ die Formel $[C_6H_5O.C]_x$ besitzen. Obwohl Barth bereits Wasserstoff-Entwicklung feststellte, galt die Reaktion doch als eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft.

Schmilzt man jedoch z. B. Natriumphenolat mit wasserhaltigem Alkali im Stickstoffstrom in einer geschlossenen Nickel-Apparatur unter Rühren, so entstehen dieselben Produkte. Dabei tritt bei einer bestimmten Temperatur ganz plötzlich eine starke Wasserstoff-Entwicklung auf. Dem Dehydrierungs-Charakter der Reaktion entspricht, daß der Nickel-Katalysator, dessen dehydrierende Wirkungen bekannt sind, die Reaktions-Temperatur erheblich herabsetzt, ohne daß sich die Bildung der dunklen, wasser-unlöslichen, aber größtenteils alkali-löslichen Stoffe verringern ließe.

Für die Dehydrierung erscheint das H-Atom in Metastellung zur Hydroxylgruppe besonders geeignet. Die Dehydrierung mit NaOH wetteifert mit der zwischen zwei Phenol-Molekülen. Zu dem Körper $[C_7H_5O]_x$ von Hofmann führt, außer Verknüpfung von Phenolresten durch Dehydrierung, Verknüpfung unter Abspaltung von NaOH. Es dürften dann weitere Dehydrierungen und NaOH-Abspaltungen unter Bildung neuer Sechsringe bis hinauf zu graphit-ähnlich gebauten Stoffen erfolgen. Dagegen ist die Bildung von Salicylsäure der oxydierenden Wirkung des Luft-Sauerstoffs zuzuschreiben.

Die Alkali-Schmelze der Phenole im indifferenten Gasstrom soll nach dieser Richtung hin weiter untersucht werden. Die Feststellung, daß es sich hier um Dehydrierungen handelt, bietet in Hinsicht auf die Wirkung der Phenol-Oxydasen auch biologisches Interesse.

¹⁾ B. **61**, 2234 [1928].

²⁾ B. **11**, 1332 [1878]; A. **156**, 93 [1870].

³⁾ Brennstoff-Chem. **1**, 2 [1920].