

Wasser versetzt. Das Dichinon, das schon in der Hitze auskrystallisiert, wird mit Wasser vollständig ausgefällt und gewaschen. Es enthält wahrscheinlich noch etwas Monochinon und bildet in siedendem Eisessig mit *o*-Phenylendiamin ein in gelben Nadeln krystallisierendes Phenazin, das sich in konz. Schwefelsäure braun löst und mit alkalischem Hydrosulfit eine rotviolette Küpe gibt. Es wurde nicht weiter untersucht.

### 3.4-Benz-naphtho-[2'.1':8.9]-6.7-diaza-pyren-chinon-(5.10) (IX).

Das rohe Dichinon wird in siedendem Pyridin mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt. Das Kondensationsprodukt wird beim Einleiten von Luft als violettbrauner Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol glänzende dunkle Krystalle bildet, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern langsam verkohlen. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettrote Lösung und mit alkalischem Hydrosulfit eine grünblaue Küpe, aus der mit Luft ein violetter Niederschlag ausfällt.

3.938 mg Subst.: 0.250 ccn N<sub>2</sub> (20°, 766 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (384.38). Ber. N 7.29. Gef. N 7.45.

## 21. Vinzenz Prey: Die Spaltung von Phenoläthern mit Pyridiniumverbindungen, V. Mitteil.: Die Spaltung von Diaryläthern mit Pyridinalkali.

[Aus d. Institut für Techn. Chemie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule in Wien.  
(Eingegangen am 9. November 1942.)

Die meisten Alkyl- und Alkylaryläther werden auf verschiedenste Weise<sup>1)</sup> (in der Regel aber durch konz. Jodwasserstoffsäure), die Diaryläther hingegen nur nach den im folgenden beschriebenen Verfahren gespalten.

Wasserstoff<sup>2)</sup> unter Druck (100 atü) und bei höherer Temperatur (200° bis 500°) spaltet die Diaryläther, je nach Anwendung und Auswahl von Hydrierkatalysatoren, in Phenol und Benzol oder Cyclohexanol und Cyclohexen sowie deren Homologe.

Auch die Alkalimetalle<sup>3)</sup> werden zur Spaltung von Alkylaryl- und Diaryläthern verwendet. P. Schorigin nimmt an, daß dabei vorübergehend Anlagerungsverbindungen des Alkalimetalls an der Ätherbrücke entstehen, die über intermediär gebildetes Alkaliäthyl oder Alkaliaryl in Alkaliphenolat und Kohlenwasserstoffe zerfallen. Diphenyläther wird zu 60% in Phenol übergeführt, daneben bilden sich Diphenyl, sowie pechartige und verkohlte Massen. Phenetol wird zu 10—15% gespalten, Isoamyläther nur unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Außerdem wirken die Alkalimetalle auch umlagernd, so daß bei der Spaltung des Benzylphenyläthers nur 50% d. Th.

<sup>1)</sup> A. Lüttringhaus u. G. v. Säef, *Angew. Chem.* **51**, 915 [1938]; vergl. auch V. Prey, *B.* **74**, 1219 [1941], **75**, 537 [1942].

<sup>2)</sup> T. Ogawa, *Bull. chem. Soc. Japan* **6**, 174 [1931]; S. Komatsu u. M. Masumoto, *Bull. chem. Soc. Japan* **5**, 241 [1930]; E. M. v. Duzee u. H. Adkius, *Journ. Amer. chem. Soc.* **57**, 147 [1935].

<sup>3)</sup> P. Schorigin, *B.* **56**, 176 [1923], **57**, 1627 [1924], **58**, 2028 [1925].

Phenol entstehen, während der Rest in Benzhydrol umgelagert wird. Läßt man die Alkalimetalle in Gegenwart eines Lösungsmittels z. B. Xylol auf die Äther einwirken, so tritt nur geringfügige Spaltung ein. Die Spaltung mit Alkalimetallen wurde verschiedentlich abgeändert, so von K. Ziegler und Mitarbb.<sup>4)</sup>, welche flüssige Kaliumnatrium-Legierung bei Zimmertemperatur anwenden, wodurch komplizierte Äther glatt zerlegt werden. Über die Spaltung des reinen Diphenyläthers mit Kaliumnatrium-Legierung berichten E. Müller und W. Bunge<sup>5)</sup>; sie konnten durch 10-tägiges Schütteln des Äthers mit der Legierung vollständige Spaltung erzielen. Auch die Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak wurde als Spaltungsmittel angewendet und damit Diphenyläther zu 50% d. Th. in Phenol übergeführt<sup>6)</sup>. Zur partiellen Spaltung eignen sich besonders Kalium und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak<sup>7)</sup>.

Als dritte Gruppe sind die Spaltungen mit metallorganischen Verbindungen zu erwähnen, wobei hauptsächlich Alkylmagnesiumhalogenide<sup>8)</sup>, Natriumalkyl<sup>9)</sup> und Lithiumphenyl<sup>1)</sup> zur Anwendung gelangen. Neben oder vor der Spaltung der Ätherbrücke ist aber der Austausch von Wasserstoff gegen Metall möglich, der dann erfolgt, wenn genügend bewegliche Wasserstoffatome vorhanden sind<sup>1)</sup><sup>10)</sup>. Bei der Spaltung des Diphenyläthers bekommt man neben Phenol auch seine Homologen, wie z. B. *o*-Oxy-diphenyl; bei Anwendung von Lithiumphenyl als Spaltungsmittel erhält man nur Spuren alkalilöslicher Substanzen, aber kein Phenol. Kürzlich wurde ein Verfahren der Rütgerswerke A.-G. Berlin (Patentanmeldung 12q 14/02. R. 105.949) bekannt, nach welchem Diaryläther durch KOH in Gegenwart von solchen cyclischen Stoffen gespalten werden, die an C oder N gebundenen H enthalten, der gegen Kalium austauschbar ist; an Stelle der freien cyclischen Verbindungen können auch ihre Kaliumverbindungen benutzt werden.

Bei dem im folgenden beschriebenen neuen Verfahren wird zur Spaltung von Phenoläthern Alkalimetall in Gegenwart von Pyridin angewendet. Läßt man trocknes Pyridin auf Natrium einwirken, so färbt sich das Pyridin zuerst gelbrot, dann braun, um schließlich in eine dunkelgrüne bis schwarze undurchsichtige Masse überzugehen. Es bildet sich dabei Dipyridinnatrium, welches in Pyridin teilweise gelöst und teilweise suspendiert ist. Das Dipyridinnatrium gibt im Vak. 1 Mol. Pyridin ab und geht in Monopyridinnatrium über, von dem angenommen wird, daß das Natrium durch Nebervalenzen an den Pyridinern gebunden ist. Durch Wasser wird es in Tetrahydro- $\gamma,\gamma$ -dipyridyl und Tetrahydro- $\alpha,\alpha$ -dipyridyl übergeführt. Die Pyridinnatriumverbindungen können noch Pyridin anlagern und bilden dabei unter Rotfärbung echte Lösungen in Pyridin<sup>11)</sup>.

<sup>4)</sup> B. **56**, 1740 [1923]; A. **437**, 227 [1924], **479**, 150 [1930].

<sup>5)</sup> B. **69**, 2171 [1936].

<sup>6)</sup> P. Schorigin u. S. A. Skoblinskaya, C. **1937** II, 1993.

<sup>7)</sup> K. Freudenberg, B. **71**, 1810 [1938].

<sup>8)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. **35**, 319 [1914].

<sup>9)</sup> P. Schorigin, B. **43**, 1931 [1910].

<sup>10)</sup> G. Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1903 [1938].

<sup>11)</sup> B. Emmert, B. **47**, 2598 [1914], B. **49**, 1060 [1916], **50**, 31 [1917]; B. Emmert u. R. Buchert, B. **54**, 204 [1921].

Erhitzt man trocknes Pyridin mit Natrium am Rückflußkühler so lange, bis eine einheitliche grünscharze dickflüssige Masse entstanden ist, gibt dann Diphenyläther dazu und kocht 4—6 Stdn., so erhält man unter Spaltung des Äthers bis zu 92% reines Phenol. Ebenso verläuft die Reaktion, wenn man den Diphenyläther in Pyridin löst, Natrium einträgt und dann 4—6 Stdn. am Rückflußkühler kocht. Es tritt über Gelb-, Rot-, Braunfärbung Bildung einer dunkelgrünscharzen Masse ein, und nach 4—6 Stdn. ist der Diphenyläther vollständig gespalten. Dieselben Ergebnisse werden erzielt, wenn man an Stelle von Natrium Kalium oder Lithium anwendet. Außer dem reinen Diphenyläther werden auch seine Homologen und Derivate wie z. B. *m*- und *p*-Tolylphenyläther sowie *o*-Oxy-diphenyläther gespalten; in allen Fällen werden Ausbeuten bis zu 95% der entsprechenden Phenole ohne Nebenprodukte erhalten. Auch Benzylphenyläther kann zu 90% in reines Phenol übergeführt werden, ohne daß dabei die unerwünschte Umlagerung zu Benzhydrol eintritt<sup>3)</sup>. Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden auch Anisol und Phenetol unter Normaldruck mit Ausbeuten bis zu 95% gespalten; Isoamyläther ließ sich nicht spalten.

Wie die Versuche zeigen, treten bei diesem Verfahren weder Umlagerungen ein, noch kommt es zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten. Der Nachteil der Anwendung der Alkalimetalle besteht in den hohen örtlichen Konzentrationen der Alkalimetalle, wodurch bei höheren Temperaturen leicht Kondensationen eintreten können. Wendet man Lösungen in flüssigem Ammoniak an, so verhindert die mäßige Temperatur oft das Eintreten einer Reaktion. Bei Anwendung von metallorganischen Verbindungen können bewegliche Wasserstoffatome leicht durch Metall ersetzt werden, was zur Bildung von Nebenprodukten führt. Wendet man dagegen Alkalimetalle in Gegenwart von Pyridin an, so sind diese als Pyridinalkalien in Pyridin teilweise gelöst und teilweise suspendiert, wodurch das Auftreten höherer örtlicher Konzentrationen an freiem Alkalimetall vermieden wird; auch können Mindestreaktionstemperaturen von über 115° erreicht werden. Das in den Pyridinalkaliverbindungen nur nebervalenzartig gebundene Natrium ist zu Austauschreaktionen gegenüber beweglichen Wasserstoffatomen nicht fähig, wahrscheinlich aber zur Ausbildung ähnlicher Anlagerungsverbindungen, wie sie P. Schorigin und K. Ziegler bei der Ätherspaltung mit Alkalimetall annehmen.

Pyridinalkaliverbindungen sind an der Luft selbstentzündlich, und es ist daher notwendig, unter Stickstoff zu arbeiten. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische zeigt sich, daß auch nicht umgesetztes Alkalimetall vorhanden ist; man muß daher zuerst mit Pyridin verdünnen und erst nach und nach Wasser zugeben. Hält man sich an diese Vorsichtsmaßregel, so ist die Reaktion vollkommen gefahrlos durchzuführen.

Über die Spaltung von Furan, Cumaron, Diphenylenoxyd und ähnlichen Verbindungen mit heterocyclischen oder inneren Sauerstoffbrücken mit Pyridinalkali werde ich später berichten.

### Beschreibung der Versuche.

In einem Zweihalsschliffkolben mit Rückflußkühler und Feuchtigkeitsabschluß wird der Phenoläther (1 Mol.) und vollkommen trocknes Pyridin (4—6 Mol.) unter Zugabe der entsprechenden Menge Alkalimetall (2—3 Mol.) 4—6 Stdn. zum Sieden erhitzt; gleichzeitig wird über die Reaktionsmasse

ein langsamer Stickstoffstrom geleitet. Nach beendeter Reaktion wird tropfenweise zuerst Pyridin, dann Pyridin-Wasser (1:1) und schließlich Wasser unter Umschütteln einfließen gelassen, bis kein metallisches Natrium mehr vorhanden ist. Die wäbr. Lösung von Pyridin, Tetrahydrodipyridyl<sup>11)</sup>, Natriumphenolat und Natronlauge, welcher noch u. U. ungespaltener Phenoläther und Harze beigemischt sind, wird durch Ausschütteln mit Äther von den ungespaltenen Anteilen befreit; dann wird die wäbr. Lösung mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei sorgfältigem Waschen und Trocknen erhält man die Phenole fast schmelzpunktrein.

Je 10 g Diphenyläther und 40 g Pyridin wurden mit je 5 g Na, 8 g K und 3 g Li 4—6 Stdn. am Rückflußkühler auf etwa 200° erhitzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Angew. Alkalimetall	freies Phenol in g (% Ausbeute)	Schmelzpunkt
Na	5 (90) Phenol	42°
K	5 (90) Phenol	43°
Li	4.1 (74) Phenol	43°

Weitere Spaltungsergebnisse.

Reaktionsgemisch	Erhalten: Freies Phenol in g (% Ausb.)	Schmp.
10 g <i>p</i> -Tolylphenyläther 50 g Pyridin 10 g Na	4,6 (~90) Gemisch von Phenol u. Kresol	
10 g <i>m</i> -Tolylphenyläther 50 g Pyridin 10 g Na	4,8 (~94) Gemisch von Phenol u. Kresol	
4 g <i>o</i> -Oxy-diphenyläther 50 g Pyridin 10 g Na	3,0 --- Gemisch von Phenol u. Brenz- catechin	
10 g Benzylphenyläther 50 g Pyridin 10 g Na	4,5 (90) Phenol	43°
10 g Anisol 50 g Pyridin 10 g Na	8,2 (94) Phenol	43°
10 g Phenetol 50 g Pyridin 10 g Na	7,3 (95) Phenol	43°