

Zur Kenntniss der Destillationsproducte des paraoxybenzoesauren Kalkes.

Von Dr. **Guido Goldschmidt**.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

In einer vor ungefähr einem Jahre in Gemeinschaft mit Herzig¹ publicirten Arbeit „Über das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoesäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation“ geschah einer Substanz Erwähnung, welche bei der Destillation des entwässerten paraoxybenzoesauren Kalkes als in Kalilauge unlöslicher Rückstand im Destillate sich vorfand und in Folge dieser Unlöslichkeit leicht von dem in weitaus überwiegender Menge entstandenen Phenol getrennt werden konnte. Wir beschrieben den durch Krystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigten Körper, als bei 99° schmelzende meist gekrümmte Nadeln, welchen ein an Diphenylenoxyd erinnernder Geruch eigenthümlich ist, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften wir aber damals, wegen der äusserst geringen Quantität die uns zur Verfügung stand, nicht ermitteln konnten.

Da ich im Besitze grösserer Quantitäten Anissäure war, stellte ich mir nun Paraoxybenzoesäure dar und destillirte 240 Grm. des trockenen Kalksalzes ganz in der Weise, wie ich es früher mit Herzig gethan hatte. Das Destillat wurde durch Destillation von der Hauptmenge des entstandenen Phenols, befreit und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge behandelt. Das Unlösliche wurde abfiltrirt und gewaschen. Es wog trocken 7½ Grm. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Wasserdämpfen destillirt, wobei sie sich als sehr leicht flüchtig erwies

¹ Monatshefte für Chemie III., pag. 126.

und sich in Gestalt kleiner weisser Nadelchen oder Blättchen condensirte. In der Retorte blieb nur ein geringer brauner schmieriger Rückstand zurück. Die abfiltrirten Krystalle wurden nun mit wenig siedendem Weingeist behandelt, wobei eine schwere ölige Masse, die beim Abkühlen erstarrte, zurückblieb. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten schöne quadratische, weisse Blättchen ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt $83-84^{\circ}$ zeigten. Auch nach dem Sublimiren, welches bei 100° schon leicht erfolgt, wurde derselbe Schmelzpunkt beobachtet. Wenn nun schon dieses Verhalten, sowie auch der charakteristische Geruch es wahrscheinlich machten, dass die vorliegende Substanz Diphenylenoxyd sei, so konnte darüber kein Zweifel mehr obwalten, als die Pikrinsäureverbindung daraus dargestellt wurde, deren Aussehen und Schmelztemperatur (93°) vollkommene Übereinstimmung ergab.

Auch die Analyse führte zur Formel des Diphenylenoxyds.
 0·2548 Grm. gaben 0·1089 Grm. Wasser und 0·8014 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O$
C.....	85·79	85·71
H.....	4·79	4·76

Der in Weingeist schwerer lösliche Rückstand, wurde, um ihn vollständig von Diphenylenoxyd zu trennen, auf ein grösseres Uhrglas gebracht, dieses mit zwei über einander gestülpten Trichtern bedeckt und auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, so lange noch etwas absublimirte. Das Sublimat hatte den Schmelzpunkt des Diphenylenoxydes und gab eine bei 93° flüssig werdende Pikrinsäureverbindung, während als Rückstand auf dem Uhrglase eine bei der Temperatur des siedenden Wassers fest bleibende strahlig-krystallinische Masse zurückblieb. Diese lässt sich leicht durch Sublimation reinigen, wobei sie in Gestalt feiner langer seidenglänzender Nadeln erhalten wird. Aus absolutem Alkohol schiesst der Körper in sternförmig gruppirten Nadeln an, welche in der Regel ziemlich dünn sind. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei $172^{\circ}-73^{\circ}$.

Die Analyse führte zur einfachsten Formel $C_{13}H_8O_2$.

0·2722 Grm. Substanz gaben 0·1042 Grm. Wasser und
0·7920 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$
C.	79·35	79·59
H.	4·25	4·08

Der Körper ist also dasselbe Carbonyldiphenyloxyd, von welchem in vorstehender Abhandlung die Rede ist. In der Kalischnmelze zerfällt er, wie dieses, in Salicylsäure und Phenol.

Es blieb mir nun noch übrig, an der Hand der jetzt mit grösseren Quantitäten gemachten Erfahrungen zur Untersuchung jener kleinen Menge (etwa 80—90 Mgrm.) des in Kalilauge unlöslichen Destillates zurückzukehren, welches Herzig und ich seinerzeit erhalten hatten. Ich unterwarf auch diese der Sublimation auf kochendem Wasserbade und erhielt neben bei 82° schmelzenden Blättchen einen strahlig-krystallinischen bei 100° festen Rückstand, der bei Sublimation in ein Uhrgläschen, bei 170° schmelzende Nadelchen lieferte. Es war also auch hier die Gegenwart derselben zwei Substanzen nachweisbar.

Die Zersetzung des paraoxybenzoesauren Kalkes durch Hitze liefert demnach als flüchtige Producte neben Phenol in untergeordneter Menge Diphenylenoxyd und Carbonyldiphenyloxyd. Letzteres kann als ätherartiges Anhydrid eines Dioxybenzophenons aufgefasst werden. Die Bildung eines solchen in dem vorliegenden Falle, wäre eine der allgemeinen Methode der Ketondarstellung vollkommen sich anreihende Reaction und die in Gemeinschaft mit Herzig ausgeführte Untersuchung wurde, wie aus unserer Abhandlung hervorgeht, thatsächlich mit Rücksicht auf die mögliche Vervollständigung der Reihe bekannter isomerer Dioxybenzophenone in Angriff genommen. Man könnte daher vielleicht annehmen, dass ein Theil des paraoxybenzoesauren Kalkes sich in der Weise zersetze, dass aus primär gebildetem Dioxybenzophenon durch Wasseraustritt das Ätherketon entstehe.

Dann ist aber auch die Annahme einer in irgend einem Stadium der Reaction vor sich gehenden Umlagerung aus der Para- in die Orthostellung nothwendig, da für das Carbonyldiphenyloxyd, sowohl wegen seines Entstehens aus Salicylderivaten, als wegen seiner Spaltung in Salicylsäure und Phenol, Eine Orthostellung sicher gestellt, die zweite wahrscheinlich ist. Bei der bekannten Leichtigkeit solcher Übergänge aus der Para- in die Orthoreihe, namentlich bei hoher Temperatur, würde diese Annahme keine Schwierigkeit machen.
