Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolparasulfosäure;

von

Emil Lincke.

Bei meinen Arbeiten über das Resorcin schien es mir nicht unwerth, weitere Versuche über die Bildung desselben aus Phenolparasulfosäure durch Schmelzen mit Kali anzustellen.

Kekulé, der bekanntlich diese Entstehungsweise des Resorcins entdeckt hat, sagt nämlich: ¹⁾

„Die Phenolmetasulfosäure erzeugt beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin, aus der Phenolparasulfosäure wird Resorcin gebildet. Das Brenzcatechin kann auf diesem Wege leicht dargestellt und leicht rein erhalten werden. Anders verhält es sich mit dem Resorcin. Zunächst scheint die Zersetzung der phenolparasulfosauren Salze weniger glatt zu verlaufen, als die der phenolmetasulfosauren Salze, und dann setzen auch die Eigenschaften des Resorcins der Reindarstellung beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Es ist mir in der That bis jetzt nicht gelungen, auf diesem Wege eine für die Analyse hinreichende Menge von Resorcin darzustellen, aber die Eigenschaften des Productes lassen über seine Natur wohl keinen Zweifel.“

Angesichts dieser Mittheilung entschloss ich mich, weitere Versuche nach der angegebenen Richtung hin vorzunehmen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine grössere Menge Phenolparasulfosäure nach der Vorschrift von E. Kopp dargestellt. Das aus der krystallisirten Phenolparasulfosäure dargestellte phenolparasulfosaure Kali wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren in schönen, grossen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Platten erhalten. Bei dem Schmelzen des phenolparasulfosauren Kalis mit Kalihydrat

¹⁾ Belg. Akad. 3. Aug. 1867.

44 Lincke: Einwirkung von schmelzendem Kali

ist die Dauer des Schmelzens, die Höhe der anzuwendenden Temperatur, sowie die Menge des Kalihydrats von besonderer Wichtigkeit. Deshalb wurden sehr verschiedene Versuche angestellt; bald wurde wenig, bald mehr Kalihydrat angewendet; dann trat an die Stelle der niederen Temperatur eine mittlere, oder hohe, und endlich wurde auch die Dauer des Schmelzens wesentlich modificirt.

Schon hier mag bemerkt werden, dass es auch mir nicht gelungen ist, eine für die Analyse hinreichende Menge von Resorcin rein zu erhalten; doch beabsichtige ich, nach dieser Richtung hin noch weitere Versuche anzustellen. Nur bei einer bestimmten Leitung derselben, nämlich bei Temperaturen, die über 300° liegen, also nicht mehr leicht mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können, wo überhaupt erst ein inniges Verschmelzen der Kaliverbindung der Phenolparasulfosäure mit dem Aetzkali beginnt, habe ich einen neuen Körper mit Eigenschaften erhalten, welche von denen des Resorcins sehr abweichen.

Im Folgendem werde ich daher blos die Versuche beschreiben, welche mir den fremden Körper lieferten.

Gut krystallisirtes weisses phenolparasulfosaures Kali wird mit wenigstens der doppelten Menge Aetzkali¹⁾, welchem Gemenge etwas Wasser zugegeben, erhitzt. Nach einiger Zeit beobachtet man eine ziemlich lebhaftere Reaction; die Masse fängt an zu schäumen und es entwickelt sich reichlich Wasserstoff, später auch aromatisch riechende Gase. Dabei wird die Masse Anfangs gelblich und nach und nach gelbbraunlich. Wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat und in Folge dessen an den Rändern Gefahr läuft zu verkohlen, wird das Feuer

¹⁾ Bei den weiter ausgeführten Versuchen wurde anstatt des Aetzkali's und Kalisalzes Aetznatron sowie phenolparasulfosaures Natron angewandt und dabei eine wesentlich bessere Ausbeute von dem beabsichtigten Körper erzielt. Die höhere Schmelztemperatur des Aetznatrons, sowie der Umstand, dass man das schmelzende Natron länger auf das phenolparasulfosaure Natron einwirken lassen kann, als das Aetzkali, ohne dass eine so auffallende Zerstörung der Benzolkerne eintritt, lassen sich vielleicht als Ursache hierfür angeben.

entfernt. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei findet eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure statt; ausserdem scheiden sich etwas harzige Bestandtheile ab. Durch Kochen wird die saure Lösung von den Gasen vollends befreit. Ohne nun die beim Schmelzen gebildeten harzigen Körper abzufiltriren — denn an ihnen gerade haftet eine Menge des neuen Körpers —, bringt man die ganze Lösung nach dem Erkalten in Flaschen und schüttelt dieselbe mehrmals mit Aether gehörig aus.

Die abgehobene und zuletzt mit dem Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennte, braungefärbte, ätherische Schicht wird durch Destillation vom Aether befreit. Es bleibt ein dickliches Oel zurück, das getrocknet und dann für sich destillirt wird. Die bis zu 300° übergehenden Parteen werden für sich gesammelt. Sie enthalten in wesentlicher Menge Phenol, das beim nochmaligen Rectificiren fast constant bei 183° übergeht und sofort in der Vorlage erstarrt. Schmelzpunkt und Elementaranalyse liessen darüber keinen Zweifel. Die mit dem Phenol gemengten, höher siedenden Körper, namentlich ein in feinen Blättchen krystallisirender, bedürfen noch der weiteren Untersuchung. Bei 300° geht fast nichts mehr über, das Thermometer steigt rasch und man ist genöthigt, dasselbe zu entfernen.

Von da an destillirt ein gelbes Oel über, das nach dem Abkühlen in der Vorlage äusserst zähe und fadenziehend wird und bald krystallinisch erstarrt.

Von diesem Körper erhält man ungefähr 5—6 p.C. der angewandten Phenolparasulfosäure. Die letzten Antheile des Destillats färben sich dunkler, offenbar durch bereits entstandene Zersetzungsproducte. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle.

Das gelb bis braun gefärbte, krystallinische Destillat wurde in viel kochendem Wasser gelöst, dabei blieb ein Theil der harzigen Substanzen als unlöslich zurück; die Lösung wurde so heiss und schnell als möglich in einem

46 Lincke: Einwirkung von schmelzendem Kali

Plantamour'schen Trichter filtrirt. Im Filtrat schied sich sofort ein weisser, krystallinischer Körper ab, der aber noch verunreinigt war durch harzige Körper.

Das Filtrat wurde erkalten und noch einige Zeit stehen gelassen, darauf die ausgeschiedene Masse abfiltrirt und durch mehrmaliges, gleiches Umkrystallisiren (etwa 5--6 mal) zu einem gewissen Grade der Reinheit gebracht. Obwohl der jetzt resultirende Körper nicht viel fremde Beimengungen mehr enthielt, wie die ausgeführte Elementaranalyse darthat; so zeigte er doch in seinem Aussehen und seiner Krystallform unter dem Mikroskop noch keine solche Homogenität, welche Garantie für seine Reinheit bieten konnte. Es musste deshalb an ein anderes Mittel gedacht werden, als blosses Umkrystallisiren, und dieses fand sich im Sublimiren in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Durch vorsichtiges Sublimiren bei niedriger Temperatur im Kohlensäurestrom wurde nämlich der betreffende Körper in schönen, weissen, seideglänzenden, federartigen Krystallaggregaten erhalten.

Die Analysen dieses sublimirten Productes gaben folgende Resultate:

I. 0,290 Substanz gaben 0,8220 ^o CO ₂ and 0,1420 H ₂ O.	
II. 0,3215 „ „ 0,9145 ^o CO ₂ „ 0,1595 H ₂ O,	
also	
I.	II.
C = 77,30 p.C.	77,57 p.C.
H = 5,44 „	5,51 „

Daraus berechnet sich am Nächsten die Formel C₁₂H₁₀O₂, welche verlangt

$$C = 77,4 \text{ p.C.}$$

$$H = 5,4 \text{ „}$$

und der Körper wäre demnach als ein Diphenylalkohol anzusprechen.

Die weiter gefundenen Eigenschaften dieses Alkohols sind folgende: Er löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem schwer, leicht in Alkohol und Aether; ferner löst er sich in Alkalien und wird daraus durch Zufügung einer Säure wieder abgeschieden; durch Bleiessig wird er weiss niedergeschlagen. Bei 156--158^o schmilzt er, lässt

sich sublimiren und wird beim Umkrystallisiren des sublimirten Productes in schönen, weissen Krystallen erhalten, welche zu bestimmen Hr. Prof. Siegert die Güte hatte. Diese Krystalle bilden feine Nadeln oder kleine, etwas in die Breite gezogene rhombische Prismen mit pyramidalen Endflächen. Wegen der Kleinheit der Letzteren liess sich trotz der lebhaften Spiegelung doch nur eine annähernde Messung der Winkel ausführen. Dieselbe ergab folgende Mittelzahlen:

Prismakante im brachydiagonalen Hauptschnitt:

$122^{\circ} 35'$ ($122^{\circ} 30' - 122^{\circ} 40'$),

Pyramide: Polkante im brachydiagonalen Hauptschnitt:

$154^{\circ} 50'$ ($154^{\circ} 41' - 155^{\circ} 0'$),

1) Polkante im makrodiagonalen Hauptschnitt:

$133^{\circ} 40'$ ($133^{\circ} 30' - 133^{\circ} 50'$),

2) Polkante im makrodiagonalen Hauptschnitt:

$133^{\circ} 10'$ ($133^{\circ} 0' - 133^{\circ} 20'$).

Mit der Verschiedenheit der beiden letzten Winkel im makrodiagonalen Hauptschnitt correspondirt eine verschiedene Entwicklung der zugehörigen Pyramidenflächen, so dass die Krystalle monoklinischen Habitus annehmen. Weil jedoch die Pyramidenflächen an allen Krystallen, wo überhaupt Endflächen zu entdecken waren, sich vollständig vorfanden, so wurde angenommen, bei der Unsicherheit der Messung, welche wesentlich durch die Kleinheit der Flächen bedingt war, jene Winkeldifferenz vernachlässigen zu können.

Es würde sich demnach ergeben:

Diphenylalkohol: rhombisches System;

Brachyaxe: Makroaxe: Hauptaxe = $2,256 : 4,095 : 1$;

deutliche Formen: Prisma = ∞P ; Pyramide = P .

Ausserdem tritt noch, aber undeutlich das Makropinakoid = $\infty P \bar{\infty}$ in oscillatorischer Combination mit dem Prisma auf und bedingt eine Streifung und Verbreiterung der Säulen; ferner erscheinen die Krystalle durch raue Flächen eines sehr steilen Makrodomas = $m P \bar{\infty}$ etwas keilförmig zugeschärft.

48 Lincke: Einwirkung von schmelzendem Kali

Verhalten des Diphenylalkohols gegen Brom. Giesst man in eine Lösung von Diphenylalkohol in schwachem Weingeist Brom, so scheidet sich nach dem Erwärmen im Wasserbade ein flockiges Product aus, welches abfiltrirt und nach dem Umkrystallisiren aus starkem Weingeist in kleinen mikroskopischen Spiessen erhalten wird.

Verhalten gegen Zinkstaub. Leitet man den Diphenylalkohol in einer Verbrennungsröhre nach der Baeyer'schen Methode in Dampfform über erhitzten Zinkstaub, so wird er nicht reducirt; es entsteht weder Benzol noch Diphenyl. Er zeigt gegen dieses Reagens dieselbe Beständigkeit wie der Phenyläther, welcher nach Hoffmeister's, und das Anisol, welches nach Gräbe's Angaben bei dieser Behandlung sich ebenfalls nicht verändert.

Verhalten gegen Salpetersäure. Mit starker Salpetersäure behandelt giebt der Diphenylalkohol eine gelbe Nitrosäure, deren Ammoniaksalz in schönen, langen Nadeln krystallisirt.

Verhalten gegen Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Diphenylalkohol beim Erwärmen im Wasserbade schnell auf und giebt nach einigem Schütteln eine farblose Lösung. Diese wird mit Wasser verdünnt, wobei sie sich nicht trübt, mit kohlen saurem Baryt gesättigt und die Lösung des Barytsalzes vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Beim Eindampfen der Lösung erhält man ein leicht lösliches Salz einer Sulfosäure, welches indess zu einer krümeligen Masse eintrocknet.

P. Griess¹⁾ hat durch Behandlung von salpetersaurem Tetrazodiphenyl mit Wasser bereits einen Körper mit gleicher Zusammensetzung und entsprechenden Eigenschaften erhalten. Wenn man beide auf sehr verschiedene Weise erhaltene Körper sowie deren Eigenschaften, inso weit sie Griess angegeben, vergleicht, so dürfte die Identität beider wohl nicht in Zweifel gezogen werden.

¹⁾ Journal of the Chemical Society of London [2] 5, 96.

Auch L. Barth¹⁾ hat einen gleich zusammengesetzten Körper beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhalten, der indess mit wesentlich anderen Eigenschaften begabt ist, als die oben angeführten. Barth bezeichnet ihn als ein Diphenol und giebt zugleich an, dass beim Schmelzen von Phenol mit Kali die Auslösung des Wasserstoffs aus dem Phenol und also auch die Verbindung zweier solcher eines Wasserstoffatoms beraubter Phenolmoleküle vorzüglich an der Metastelle, in geringerem Grade an der Orthostelle, geschehe; während doch beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kali die Verbindung zweier Moleküle C_6H_4HO ohne Zweifel an der Parastelle erfolgt. Der beiderseitige Unterschied dürfte vielleicht hierin zu suchen sein.

Versuchen wir nun, uns über die beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kali besprochenen Vorgänge Rechenschaft zu geben, so können wir uns etwa folgende Vorstellungen machen. Bei der hohen Schmelztemperatur wird ein Theil der Benzolringe zerstört, und diese geben so Anlass zur Bildung von Kohlensäure, Kohle und Wasserstoff. Dass wirklich Kohlensäure gebildet wird, beweist die starke Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze; deutlich tritt der als schwarze harzige Masse abgeschiedene Kohlenstoff hervor, wie nicht minder die Mengen des beim Schmelzen sich entwickelnden Wasserstoffgases.

Der Schwefelsäurerest der Phenolparasulfosäure bildet mit Kali schwefligsaures Kali, und anstatt OH ist nun in ein eines Schwefelsäurerestes beraubtes Molekül C_6H_4OH ein eben solches Molekül getreten, und daraus erklärt sich die Bildung von Diphenylalkohol. Das auftretende Phenol muss so entstanden sein, dass der Rest C_6H_4OH , anstatt sich mit einem gleichen Reste zu Diphenylalkohol zu verbinden, von dem in Menge auftretenden Wasserstoff einfach ein Atom aufgenommen hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 98.