

Über die Destillation von o-Kresol mit Bleioxyd

von

Dr. Berthold Jeiteles.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1896.)

Bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd hat Graebe¹ einen Körper erhalten, der sich als Diphenylenoxyd erwies. Trotz Anwendung wechselnder Mengen Bleioxyds konnte er, neben einer grossen Menge unveränderten Phenols bloss 3 bis 4% Ausbeute der neuen Substanz erzielen. Gleichzeitig mit Graebe haben Behr und van Dorp² solche Destillationen vorgenommen und dabei das Diphenylenoxyd, das von Lesimple³ und Hofmeister⁴ nach anderen, viel umständlicheren Methoden zuerst dargestellt worden war, genauer studirt. Auch Goldschmiedt⁵ hat, gelegentlich der Untersuchung des Stuppfetts, eine Destillation von Phenol mit Bleioxyd vorgenommen, konnte jedoch eine Ausbeute von 10% Phenylenoxyd constatiren. Einen noch höheren Procentsatz erzielte Galewsky⁶ dadurch, dass er das Gemenge beider Substanzen vor der Destillation 7—8 Stunden lang erhitzte. Sowohl Graebe als Behr und van Dorp fanden im Destillat auch noch einen anderen Körper, dem die Formel $C_{13}H_8O_2$ zukommt, vor. Derselbe wurde mit Xanthon identificirt. Die Quantität, in der er auftrat, war nur ganz unbedeutend.

¹ Annalen, 174, 190.

² Berliner Berichte, VII, 398.

³ Annalen, 138, 375.

⁴ Ebenda, 159, 211.

⁵ Monatshefte für Chemie. 2, 15.

⁶ Annalen, 264, 179.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, ein Homologes des Phenols, das *o*-Kresol, einer Destillation mit Bleioxyd zu unterziehen, wobei ich das Entstehen eines Dimethyldiphenylenoxydes erwartete, das ich dann weiter untersuchen wollte. Allein es stellte sich heraus, dass die Reaction nicht in der angegebenen Weise verläuft.

Es wurden je 50 g *o*-Kresol mit wechselnden Mengen Bleioxyds (75—100 g) aus einer Glasretorte destillirt, nachdem das Gemenge durch längere Zeit bei aufsteigendem Retortenhals in Verbindung mit einem Rückflussskühler erhitzt worden war. Nachdem die Masse sich dunkel gefärbt und in halbflüssigen Zustand gerathen war, wurde abdestillirt, wobei zuerst unverändertes Kresol überging. Bei gesteigerter Hitze färbte sich das anfangs farblose Destillat röthlich, während in der Retorte selbst ein heftiges Schäumen und Gasentwicklung beobachtet wurde. Endlich ging ein blutrothes Öl über, das selbst bei -4° nicht erstarrte. Daneben traten scharf süsslich schmeckende Dämpfe auf, deren Condensirung nur sehr unvollständig gelang. Das gesammte Destillat wurde mit starker Kalilauge geschüttelt. Das unveränderte Kresol löste sich vollständig, und ein röthlich gefärbter Körper schied sich in Flocken aus. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die rothe Farbe in schwaches Gelb überging. Durch Sublimation, die sehr schnell und theilweise schon vor der Schmelztemperatur vor sich ging, wurden rein weisse, lange Nadeln erhalten, die in der Capillare bei etwa 150° zu sublimiren begannen und bei $162-163^{\circ}$ sich verflüssigten. Dieser Schmelzpunkt konnte selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht erhöht werden.

Die sublimirte Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen:

- I. 0·1316 g gaben 0·0522 g H_2O und 0·3847 g CO_2 .
- II. 0·1434 g gaben 0·0560 g H_2O und 0·4176 g CO_2 .
- ¹III. 0·1304 g gaben 0·0594 g H_2O und 0·3798 g CO_2 .
- IV. 0·1806 g gaben 0·0942 g H_2O und 0·5297 g CO_2 .

¹ Diese Analysen wurden im Bajonettrohr ausgeführt, daher wohl die höheren Wasserstoffzahlen.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
C	79·72	79·42	79·43	79·99	79·64
H	4·40	4·33	5·11	5·79	4·91

Aus diesen Analysen geht mit Sicherheit hervor, dass die Reaction nicht in Analogie mit der beim Destilliren von Phenol mit Bleioxyd beobachteten vor sich geht. Denn das erwartete Dimethyldiphenylenoxyd hätte Zahlen von C und H ergeben, die von den gefundenen in augenfälliger Weise verschieden sind.

In 100 Theilen:

Gefunden im Mittel	Berechnet für
C	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{O} \end{array} $
H	
	85·71
	6·12

In besserer Übereinstimmung stehen jedoch diese Zahlen mit den für Xanthon und seine nächst höheren Homologen berechneten:

Gefunden im Mittel	Berechnet für		
	Xanthon	Monomethylxanthon	Dimethylxanthon
C	79·59	80·00	80·35
H	4·08	4·76	5·35

Dafür, dass ein xanthonartiger Körper entstanden, spricht auch das Verhalten der Substanz gegen concentrirte Schwefelsäure. Die gelbe Lösung fluorescirt nämlich grün-blau, eine Erscheinung, die als charakteristische Reaction auf Xanthon und seine Derivate angegeben wird. Xanthon selbst hat den Schmelzpunkt 173—174°, nach Galewsky 176°, differirt also um 13° gegen den von mir beobachteten, der sich nach wiederholten Sublimationen und Umkrystallisiren nicht erhöhen liess. Es ist demnach ausgeschlossen, dass das Reactionsproduct Xanthon selbst darstellt. Allein die xanthonartige Beschaffen-

heit des Körpers glaube ich mit ziemlicher Sicherheit constatiren zu können auf Grund einiger Versuche, die ich mit der Substanz vorgenommen habe. Es standen mir jedoch nur wenige Gramme zur Verfügung, da schon die Ausbeuten an Rohproduct sehr gering waren und durch Sublimation sich stets weitere, nicht unbeträchtliche Verluste einstellten.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

2 g der Substanz wurden mit 8 cm^3 starker Jodwasserstoffsäure und 0.8 g Phosphor 2 Stunden lang bei 160° im Kanonenofen erhitzt. Nach dem Vertreiben der gebildeten Jodphosphoniumkrystalle wurde der Röhreninhalt in verdünnte Natronlauge gegossen, schwach erwärmt, um Phosphorwasserstoff zu verjagen und hierauf im Dampfstrom destillirt. Es gingen gelblich gefärbte Öltropfen über, die bald krystallinisch erstarrten. Nach einigen Stunden hatte sich das wässrige Destillat so ziemlich geklärt, so dass von den Krystallen abfiltrirt werden konnte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich rein weisse, schuppenförmige Krystalle, die bei 93° schmolzen (der Schmelzpunkt des Methylendiphenylenoxyds liegt nach Grache bei 100.5°). Auch diese Substanz zeigte, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, prachtvolle grüne Fluorescenz.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0.1329 g gaben 0.0691 g Wasser und 0.4168 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Reductionsproduct des		
		Xanthon	Methylxanthon	Dimethylxanthon
C	85.53	85.71	85.71	85.71
H	5.77	5.49	6.12	6.66

Die gefundenen Zahlen würden wohl am besten mit denen übereinstimmen, die das Reductionsproduct des Xanthons verlangt, allein die grosse Differenz im Schmelzpunkte, sowohl zwischen der ursprünglichen Substanz und Xanthon, als auch zwischen den Reductionsproducten beider, gestattet es mir nicht,

die Substanzen für Xanthon, respective Diphenylenoxydmethan anzusprechen.

Behandlung mit alkoholischem Kali.

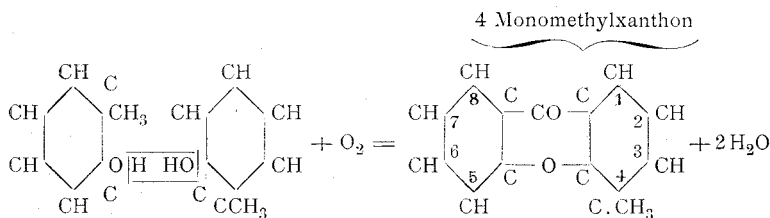
1 g Substanz wurde mit 3 g Ätzkali und 3 g Alkohol 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf 180° erhitzt, ganz analog der beim Xanthon von Graebe und Fer¹ gegebenen Vorschrift. Es entstand eine gelbrothe Lösung, in der auch ausgeschiedene Krystalle (wahrscheinlich des schwer in Alkohol löslichen Kalisalzes) beobachtet wurden. Der Rohrinhalt wurde mit heissem Wasser ausgespült und von der sich bildenden geringen röthlichen Trübung abfiltrirt. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde mit Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdunsten gelb gefärbte Öltropfen hinterliess. In Alkohol waren dieselben sehr leicht löslich und gaben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, was für den phenolartigen Charakter des gebildeten Körpers spricht (Methyl- oder Dimethyldioxybenzophenon), wofür übrigens auch die Löslichkeit in Alkali beweisend ist. Es wurde ein Hydrazon des gebildeten Körpers darzustellen versucht. Nach längerem Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin wurde dieselbe in Wasser gegossen, wobei sich roth gefärbte, syrupöse Tropfen abschieden. Nach dem Entfernen des freien Phenylhydrazins (durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure) wurde abfiltrirt, gewaschen und in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten desselben wurde nur ein sehr geringer Theil fest, die überwiegende Menge behielt die syrupartige Consistenz. Bei der geringen Quantität musste von einer Analyse abgesehen werden, doch konnte Stickstoff qualitativ nachgewiesen werden.

Kalischmelze.

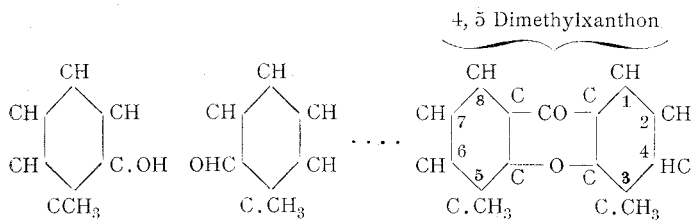
Als geeignetes Mittel zur Entscheidung der Frage, ob Monomethyl- oder Dimethylxanthon vorlag, erschien das Verhalten der Substanz in der Kalischmelze. Bei günstigem Verlauf derselben wurden folgende Fälle vorausgesehen. Da in der

¹ Berliner Berichte, XIX, 2, 2607.

angewandten Substanz, *o*-Kresol, das Hydroxyl in *o*-Stellung zum Methyl sich befindet, konnte das entstandene Homologe des Xanthons wohl nur 4 Methylxanthon oder 4, 5 Dimethylxanthon sein, entsprechend folgendem Reaktionsverlaufe:¹

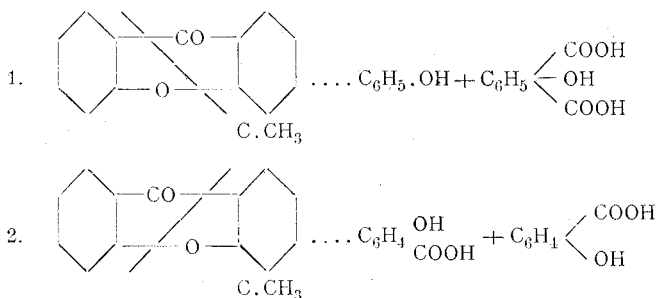


oder, in Analogie zum Vorgang der Xanthonbildung bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd, wo das bindende Carbo-nyl durch völlige Zerstörung eines Phenolringes entsteht:



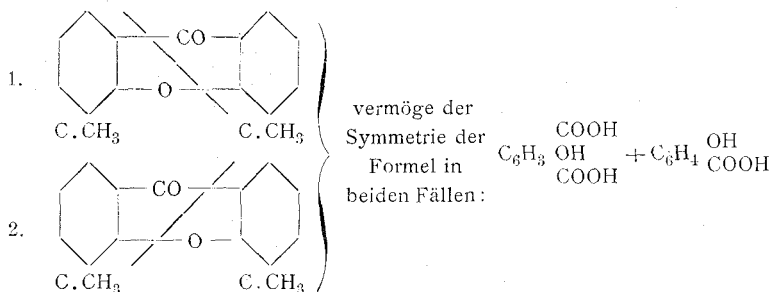
Als Endproduct der Schmelze mit Ätzkali konnte ich demnach folgendes erwarten.

a) wenn Monomethylxanthon vorlag:



¹ Die Zahlenbezeichnungen 1—8 sind nach dem Graebe'schen Xanthon-schema, Annalen, 254, 265 gewählt.

b) Wenn Dimethylxanthon vorlag:



Es wäre demnach das Entstehen von Phenol entscheidend gewesen für das Vorhandensein von Monomethylxanthon, während Salicylsäure oder α -Oxyisophtalsäure in allen Fällen entstehen konnten.

Trotzdem es bei der geringen Menge Substanz, die ich für die Kalischmelze verwenden konnte (2.5 g), bereits im Vorhinein fast aussichtslos erschien, zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen, habe ich nichtsdestoweniger dieselbe ausgeführt, als einziges Mittel, das zum Ziele führen konnte. Nach dem Ansäuern der Schmelze wurde sie mit Äther ausgeschüttelt, um sowohl Phenole, als Säuren in Lösung zu bringen. Der ätherische Extract wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dicker, braun gefärbter Syrup, der Phenolgeruch zeigte. Er war sehr schwer und nur zum Theil in Wasser löslich, zeigte mit Eisenchlorid eine äusserst schwache violette Färbung und gab mit Bromwasser eine geringe Fällung — Eigenschaften, die auf das Vorhandensein von kleinen Spuren Phenols hindeuten. Die geringe Menge machte jedoch eine genauere Untersuchung unmöglich. Aus der Sodalösung fällte Schwefelsäure einen geringen Niederschlag, der in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieb ein braunes Öl, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse Nadeln darstellte, die leicht im Dampfströme übergangen und mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (Salicylsäure-reaction) gaben.

Wenn es mir daher, nach dem Vorangegangenen, nur mit bedingter Wahrscheinlichkeit gestattet ist, die von mir erhaltene

Substanz für Monomethylxanthon zu halten, findet anderseits leider keine Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denen der bereits bekannten Methylxanthone statt.

Von den nach der Theorie möglichen vier Isomeren sind drei bekannt, und zwar:

1. das 3-Methylxanthon, mit dem Schmelzpunkte 176° , dargestellt von Weber;¹

2. das 2-Methylxanthon, mit dem Schmelzpunkte 105° , dargestellt von Graebe und Fer;²

3. das 4-Methylxanthon, mit dem Schmelzpunkte 105° , dargestellt von Schöpff³ aus *o*-Kresotinsäure-Phenylester.

Auch mit dem eventuell in Betracht kommenden 4—5-Dimethylxanthon konnte die Substanz nicht identificirt werden, da dasselbe nach Schöpff,⁴ der es aus *o*-Kresotinsäure-*o*-Kresylester gewonnen, den Schmelzpunkt $171\text{—}172^{\circ}$ zeigt, während der Verflüssigungspunkt der neuen Substanz nicht über $162\text{—}163^{\circ}$ gebracht werden konnte.

¹ Berliner Berichte, XXV, 1, 1745.

² Ebenda, XIX, 2, 2607.

³ Ebenda, XXV, 2, 3643.

⁴ Ebenda, XXV, 3643.