

n y l]-arsenoxyd verhielten sich dem Leitvermögen gegenüber im wesentlichen normal, und ergeben, soweit untersucht, wie aus der hier mitgeteilten Tabelle hervorgeht, auch normale Molekulargewichte.

Tabelle I. Molekulargewichte.

| | Ber. | Gef. | Korr. | γ |
|-------------------------------------------|------|----------------------------|-------------------|----------|
| Arsanilsäure | 217 | 215 204 214 | 217 206 216 | 0.0103 |
| <i>o</i> -Toluidin-arsinsäure | 231 | 220 | 221.2 | 0.0101 |
| Resorcin-arsinsäure | 234 | 212 200 | 217 205 | 0.025 |
| [3-Nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure . | 260 | 230 | 244 | 0.060 |
| [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure . | 263 | 228 | 237 | 0.0399 |
| [3-Nitro-phenyl]-arsinsäure | 250 | 212 | 223 | 0.051 |
| <i>p</i> -Phenylen-diarsinsäure | 326 | 291 | 319 | 0.097 |
| <i>o</i> -Phenyldiamin-arsinsäure | 232 | I. Präparat: 426 420 | — | — |
| | | II. Präparat: 354.6 | | |

23. Paul Schorin: Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

In ihrem chemischen Verhalten sind die einfachen Äther bekanntlich durch ziemlich große Beständigkeit ausgezeichnet. Am leichtesten werden sie noch von Jodwasserstoffsäure gespalten; auf Diphenyläther wirkt jedoch auch dieses Reagens nicht ein. Bamberger¹⁾ hat gefunden, daß die fett-aromatischen Äther durch 24-stündiges starkes Erhitzen bis auf 300—400° in zugeschmolzenen Röhren zersetzt werden; Phenetol z. B. nach folgender Gleichung:



Infolge ihrer Beständigkeit und chemischen Passivität wandte man deshalb die einfachen Äther unbedenklich als bequemes Lösungsmittel bei der Darstellung verschiedener metallorganischer Verbindungen an;

¹⁾ Bamberger, B. 19, 1819 [1886].

andererseits benutzte man die Destillation mit metallischem Natrium als gewöhnliches Reinigungsmittel, um die Äther von den letzten Spuren beigemengter Alkohole oder Phenole zu befreien.

Vor einigen Jahren habe ich aber gezeigt¹⁾, daß die einfachen Äther mit Natriumalkylen sogar bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch reagieren. Bald nachher beobachtete Grignard²⁾ die Zersetzung von einigen Phenol-äthern bei der Einwirkung von R.MgX — eine Reaktion, die von E. Späth³⁾ eingehender verfolgt wurde.

Inzwischen habe ich die Beobachtung gemacht, daß die aromatischen und fett-aromatischen Äther nicht nur durch Natriumalkyle, sondern auch durch metallisches Natrium unter gewissen Bedingungen ziemlich energisch zersetzt werden. Es wurden diesbezüglich folgende Äther eingehender untersucht: Als Vertreter der Klasse der rein aromatischen Äther der Diphenyläther, der fett-aromatischen Äther das Phenetol, sowie der α - und β -Naphthol-äthyläther, der fetten Äther der Diisoamyläther. Es erwies sich zunächst, daß aromatische und fett-aromatische Äther, deren Siedepunkt oberhalb 200° liegt (z. B. Diphenyläther und die beiden Naphthol-äther), durch Natrium ziemlich leicht und vollständig beim Erhitzen in offenen Gefäßen zersetzt werden; niedriger siedende Äther (Phenetol) erfordern ein Erhitzen unter Druck (im zugeschmolzenen Rohr). Bei rein fettem Äther (Diisoamyläther) wurde auch bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr nur eine Andeutung der Zersetzung beobachtet⁴⁾. Außerdem wurde eine sehr leichte Zersetzung von Benzyläthyläther konstatiert.

1. Auf Diphenyläther beginnt metallisches Natrium bei einer Temperatur von 180° einzuwirken; die Reaktion ist mit einer Wärmeentwicklung verbunden: die Temperatur des Reaktionsgemisches übersteigt die des Metallbades um 20—30°. Als Reaktionsprodukte wurden dabei isoliert: Phenol (Ausbeute 60—75 % der theoretischen), Benzol (30 % der Theorie) und eine kleine Menge Diphenyl; außerdem wurden hochsiedende phenol-artige Produkte und verkohlte Substanzen erhalten. Auch bei Verwendung von neutralen Lösungsmitteln findet die Reaktion statt, und zwar mit größerer oder minderer Vollständigkeit je nach deren Siedepunkten; in Xylol-Lösung (Temperatur des

¹⁾ P. Schorin, B. 43, 1931 [1910].

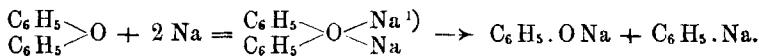
²⁾ Grignard, C. r. 151, 322.

³⁾ E. Späth, M. 35, 1563 [1914].

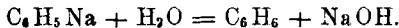
⁴⁾ Wohl infolge ungenügend hoher Erwärmung: die Temperatur des Bombenofens konnte bei meinen Versuchen, des ungenügenden Gasdruckes in der Leitung wegen, 275° nicht überschreiten.

Reaktionsgemisches $> 160^\circ$) ist die Ausbeute an Phenol ziemlich klein, die größte Menge vom angewandten Diphenyläther wird unverändert zurückgewonnen, in Diisoamyl-Lösung ($t^\circ > 180^\circ$) ist die Ausbeute etwas besser, und in Naphthalin-Lösung ($t^\circ > 220^\circ$) erfolgt die Zersetzung ebenso leicht und vollständig wie ohne Lösungsmittel.

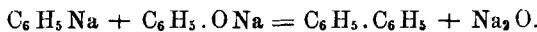
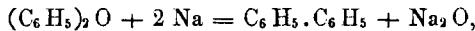
Der Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich folgender: Zuerst wird Natrium an Sauerstoff addiert, und dieses (nicht isolierte) Zwischenprodukt zersetzt sich dann sofort unter Bildung von Natriumphenolat und Natriumphenyl:



Das Natriumphenyl reagiert sogleich mit Wasser, welches wahrscheinlich bei der Zersetzung von Diphenyläther unter Bildung von hochmolekularen pechartigen Kondensationsprodukten ausgeschieden wird:



Die Bildung von Diphenyl kann man durch die sauerstoffentziehende Wirkung des Natriums, oder durch Einwirkung von Natriumphenyl auf Natriumphenolat erklären:

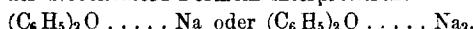


Um die intermediäre Bildung von metallorganischen Natriumverbindungen nachzuweisen, wurde durch das Reaktionsgemisch während der Zersetzung ein trockner (P_2O_5) Luftstrom geleitet; dabei wurde eine sehr energische Einwirkung von Sauerstoff unter Feuer-Erscheinung beobachtet; als Reaktionsprodukte wurden dabei wieder Phenol und Benzol isoliert.

Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd konnte man die Bildung von Benzoesäure — als Reaktionsprodukt zwischen CO_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}^{\text{I}}$ — erwarten. Es erwies sich aber, daß dabei nicht die Benzoe-, sondern die Salicylsäure (und Benzol), offenbar infolge der bekannten Einwirkung von CO_2 auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \text{Na}$, entsteht.

Die Reaktion mit Luft(-Sauerstoff) und die Bildung von Benzol kann man zugunsten der intermediären Bildung von Natriumphenyl, das Fehlen von Benzoesäure jedoch scheinbar als Widerspruch gegen eine solche Annahme interpretieren; bei der Lösung dieser Frage

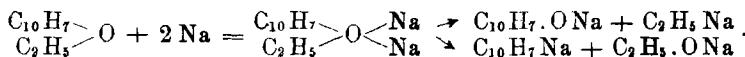
¹⁾ Selbstverständlich kann man dieses hypothetische Anlagerungsprodukt auch im Sinne der Nebervalenz-Formeln interpretieren:



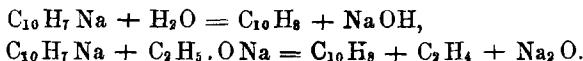
²⁾ P. Schorlin, B. 41, 2723 [1908]; 43, 1938 [1910].

muß man allerdings die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit metallorganischer Natriumverbindungen¹⁾ genügend beachten; darum scheint es ganz plausibel zu sein, ihre intermediäre Bildung bei diesen Reaktionen anzunehmen; im Entstehungsmoment mußten sie sofort mit sauerstoff-haltigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches nach obigen Gleichungen reagieren bzw. sich zersetzen. Noch einleuchtender ist ihre Bildung beim Phenetol (s. unten).

2. α -Naphthol-äthyläther reagiert mit Natriumdraht energisch bei 230—270°; es entstehen dabei: Naphthalin, α -Naphthol, verkohlte und pechartige Substanzen, sowie Gase: Äthylen, Äthan, Wasserstoff. Das Volumen des entstandenen Äthylens ist größer als das des Äthans; die Bildung von Butan oder Butylen wurde nicht konstatiert:



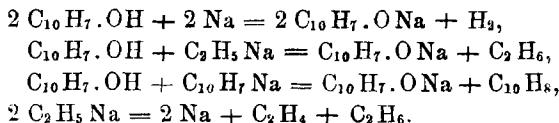
Infolge des unsymmetrischen Baues des betreffenden Äthers kann der Zerfall offenbar nach zwei Richtungen erfolgen. Das Natrium- α -naphthyl reagiert sofort mit Wasser (s. oben bei Diphenyläther), vielleicht auch mit Natriumalkoholat, unter Bildung von Naphthalin:



Durch die zweite Reaktion wäre vielleicht der beobachtete Überschuß an Äthylen zu erklären. Dieselbe Tatsache läßt sich übrigens auch durch die oben erwähnte Zersetzung von Phenol-äthern durch Hitze genügend erklären; nach Bamberger zersetzt sich z. B. der β -Naphthol-äthyläther beim 24-stündigen Erwärmen bis auf 310—320°. Vielleicht tritt die Zersetzung unter den von mir benutzten Reaktionsbedingungen bei etwas niedrigerer Temperatur (250—280°) ein und verläuft parallel mit der Hauptreaktion:



Nebenbei müßten dann folgende Reaktionen stattfinden:

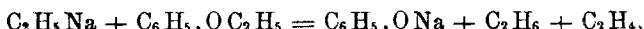
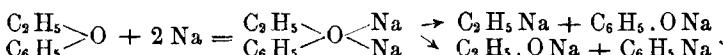


¹⁾ Acree, C. 1903, II 195; B. 37, 2753 [1904]; P. Schorin, B. 40, 3111 [1907]; 41, 2711, 2717 [1908]; W. Schlenk und J. Holtz, B. 50, 262 [1917].

Dadurch wäre auch die Bildung von Wasserstoff und von Naphthalin erklärt. Bei beständigeren Äthern (z. B. Phenol) beobachtet man dementsprechend keinen Überschuß an Äthylen.

3. Auf den β -Naphthol-äthyläther wirkt Natrium noch energetischer als auf das α -Isomere ein, unter Bildung der entsprechenden Reaktionsprodukte: β -Naphthol, Naphthalin, Äthylen, Äthan und Wasserstoff. Der Reaktionsmechanismus muß dabei der gleiche sein.

4. Phenol: Sorgfältig gereinigtes Phenol wird auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumdraht bis zum Siedepunkt in offenen Gefäßen nicht merklich verändert; offenbar tritt die Zersetzung mit genügender Geschwindigkeit erst bei höherer Temperatur ein¹⁾. Tatsächlich haben die weiteren Versuche gezeigt, daß die Einwirkung von Natrium auf Phenol beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur oberhalb 200° beginnt; die völlige Zersetzung findet beim Erhitzen während einiger Stunden bis auf 260° statt. Als Reaktionsprodukte bekommt man dabei: Phenol, Äthan, Äthylen, Wasserstoff, hochsiedende Produkte, verkohlte Substanz und eine sehr geringe Menge von Äthylalkohol:



Die intermediäre Bildung von metallorganischen Verbindungen wird durch folgende Beobachtungen bestätigt:

Wird z. B. das Reaktionsprodukt (ein Gemisch von Natriumkugelchen mit weißen, gelben und grauen Krusten) aus einem geöffneten Rohr in ein Becherglas geschüttet, so erwärmt sich die Masse allmählich an der Luft, bisweilen bis zur Entzündung — ein charakteristisches Merkmal für die metallorganischen Natriumverbindungen. Leitet man andererseits durch das Reaktionsprodukt einen Strom von trocknem CO₂, so gelingt es schließlich, einige Tropfen von Propionsäure zu erhalten: C₂H₅Na + CO₂ = C₂H₅.COONa. Die geringe

¹⁾ Die Reaktion findet wahrscheinlich auch bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch mit sehr geringer Geschwindigkeit, statt; ich habe z. B. beobachtet, daß, wenn man reines Phenol und Natriumdraht in einer sorgfältig verschlossenen Flasche mehrere Jahre stehen läßt, sich das Metall mit Krusten bedeckt. Dafür spricht auch die folgende Tatsache: Wird ein mit Phenol und Natrium beschicktes, erhitztes und dann geöffnetes Rohr von neuem zugeschmolzen, so findet man nach einigen Monaten beim Öffnen wieder einen bedeutenden Druck.

Ausbeute an dieser Säure ist leicht begreiflich: Nach energischem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr können im günstigsten Falle nur Spuren von unzersetzttem Natriumäthyl übrig bleiben.

Aus allen mitgeteilten Tatsachen muß man unter anderem den praktischen Schluß ziehen, daß die so häufig verwandte Reinigung der einfachen Äther durch Destillation mit Natrium etwas bedenklich und für hochsiedende fett-aromatische und aromatische Äther ganz unzulässig ist. Will man jedoch auch hier Natrium verwenden, so muß dies unter etwas milderden Bedingungen geschehen; man kann z. B. so verfahren, daß man den betreffenden Äther mit Natriumdraht 1—2 Stdn. auf 100—120° erwärmt, den Äther von Natrium abgießt und erst dann destilliert.

Ich beabsichtige, auch die Zersetzung von einigen anderen Äthern zu verfolgen und die Einwirkung von weiteren Metallen (K, Li, Ca, Mg usw.) zu prüfen.

Beschreibung der Versuche.

1. Diphenyläther und Natrium.

Man erwärmt 20 g Diphenyläther¹⁾ mit 6.5 g Natriumdraht²⁾ in einem langhalsigen Kolben mit Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem CaCl_2 -Rohr verbunden ist, in einem Metallbade. Bei 180—200° tritt die Reaktion ein: Der Natriumdraht schmilzt zu kleinen Kugelchen zusammen und bedeckt sich mit braunen Krusten, im Halse des Kolbens kondensieren sich die Benzol-Dämpfe; die Temperatur des Reaktionsgemisches³⁾ steigt bis auf 235°, sinkt aber rasch, wenn man das Metallbad auf einige Zeit entfernt, und übersteigt am Schluß der Reaktion 105° nicht, selbst wenn das Metallbad

¹⁾ Der Diphenyläther wurde nach dem Verfahren von Ullmann und Sponagel (B. 38, 2211 [1905]) dargestellt und sorgfältig gereinigt; schließlich wurde er 1 Stde. mit Na-Draht bis auf 100° erwärmt und im Vakuum destilliert; Sdp._{10} 127°, Schmp. 28°. Nebenbei sei bemerkt, daß flüssiger Diphenyläther, ohne zu erstarren, bis auf Zimmertemperatur abgekühlt werden darf und dabei sehr lange Zeit flüssig bleiben kann; beim Impfen krystallisiert er aber sofort mit leicht verfolgbarer Geschwindigkeit; diese Erscheinung kann als ein schöner Vorlesungsversuch zum Demonstrieren von unterkühlten Flüssigkeiten und ihrer Krystallisation beim Impfen dienen.

²⁾ Auf 1 Mol. Diphenyläther 2.4 g-At. Na.

³⁾ Zur näheren Untersuchung der Reaktionsbedingungen wurde in das Innere des Kolbens ein Thermometer eingeführt, dessen Kugel sich im Reaktionsgemisch befand.

immer bis auf 200—210° erwärmt wird¹⁾. Nach 2—3 Stdn. lässt man erkalten, verbindet den Kolben mit einem absteigenden Kühler und destilliert das entstandene Benzol ab. Ausbeute 2—3 g; es wurde durch seinen Geruch, den Sdp. 81° und den Schmp. 5 $\frac{1}{2}$ —6° identifiziert. Nun verbindet man den Kolben wieder mit einem Rückflußkühler und setzt der Reihenfolge nach Äther, Alkohol und Wasser hinzu. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mit NaOH-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert; man bekommt dabei ca. 1.5 g einer ölichen Substanz, welche bei 135—140° (b = 16 mm) übergeht und beim Erkalten Krystalle ausscheidet. Diese Fraktion besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von unverändertem Diphenyläther und Diphenyl (zufälligerweise haben die beiden Substanzen denselben Siedepunkt); nach dem Abpressen am Tonteller erhält man ca. 0.7 g farbloser Krystalle, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 66—69° zeigen und im Aussehen dem Diphenyl (Schmp. 70°) vollkommen gleichen.

Aus der wäßrigen alkalischen Schicht erhält man nach geeigneten Operationen (Ansäuern, Wasserdampf-Destillation, Ausschütteln des Destillates mit Äther usw.) schließlich eine farblose Hauptfraktion vom Sdp. 180—185°²⁾, welche phenol-artig riecht und sofort krystallinisch erstarrt; die Ausbeute beträgt 6—8 g; bei erneuter Destillation geht das Produkt bei 181 $\frac{1}{2}$ —183° über; sein Schmp. liegt bei 39—40°. Das sind die Konstanten, welche Phenol charakterisieren; auch gibt diese Substanz in wäßriger Lösung die für Phenol charakteristische Färbung mit FeCl₃, liefert einen Niederschlag mit Bromwasser usw.

Als Mittelwerte wurden bei den verschiedenen Versuchen aus je 20 g Diphenyläther folgende Mengen erhalten: 2—3 g Benzol, 6—8 g Phenol, 0.7 g Diphenyl, 2 g pechartige Massen, 3 g verkohlte Substanz, ca. 0.8 g höhere Phenole(?), insgesamt 14.5—17.5 g; der Verlust beträgt also 5.5—2.5 g, oder 27—12 %. Bei den Versuchen mit Lösungsmitteln blieben die Versuchsanordnung und die jedesmal angewandte Menge von Diphenyläther dieselben, wie soeben beschrieben. Mit Xylol (30 ccm; Erwärmen 4 Stdn., Temperatur

¹⁾ Bei einem Versuche wurde der Kolben mit einem Dephlegmator (statt des Rückflußkühlers) verbunden; das gebildete Benzol destillierte kontinuierlich ab, und in diesem Falle stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 200°.

²⁾ Oberhalb 185° und bis zu 280° erhält man ca. 0.5 g einer gelben, ölichen Flüssigkeit, und im Kolben hinterbleibt als Rückstand eine braune, zähflüssige Masse, welche in NaOH löslich ist; beim Ansäuern scheidet diese Lösung eine braune Emulsion aus, welche schließlich einen teerartigen Niederschlag bildet; das sind wahrscheinlich hochmolekulare Reaktionsprodukte von phenol-artigem Charakter.

im Innern 145—160°, außen 185°) wurden nur Spuren von Phenol erhalten mit Diisoamyl (30 ccm, 4 Stdn., 165—170° bzw. 180—200°) 1 g Phenol mit Naphthalin (25 g, 4 Stdn., 220°) 3.5 g Benzol und 6.5 g Phenol.

Beim Durchleiten von trockner Luft wurden 2.7 g Benzol (kondensierte sich krystallinisch in einem **U**-Rohr, das mit dem oberen Ende des Rückflußkühlers verbunden und bis auf — 20° abgekühlt wurde), 3.5 g Phenol und viel verkahlt Substanz erhalten. Beim Durchleiten von trocknem CO₂ (3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 220—290°) wurden 1 g Benzol und 3.5 g Salicylsäure (identifiziert durch ihren Schmp. 157°, die Färbung mit FeCl₃ usw.) erhalten.

2. α -Naphthol-äthyläther und Natrium.

Man nimmt 21.5 g α -Naphthol-äthyläther¹⁾ und 6 g Natriumdraht²⁾, die Versuchsanordnung bleibt dieselbe wie die soeben beschriebene. Die Zersetzung tritt bei 200° ein; man erwärmt das Gemisch 2 Stdn. bis auf 250—280° und erhält schließlich ein Gemenge von glänzenden Naphthalin-Krystallen, Natriumkügelchen und einer braunen Masse. Nach dem Erkalten wurde das Naphthalin mit Äther extrahiert, die größeren Natriumstückchen ausgelesen, dann Alkohol und Wasser hinzugefügt usw. Die ätherische Lösung lieferte schließlich 3.2 g Naphthalin, Schmp. 80—80.7°. Die wäßrige Schicht wurde angesäuert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen usw.; die Hauptfraktion 278—285° ging bei erneuter Destillation bei 278—282° über. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man lange Nadeln von α -Naphthol, Schmp. 94—95°, mit einer Ausbeute von ca. 4.7 g; es gibt alle für α -Naphthol charakteristischen Farbenreaktionen: mit FeCl₃, mit diazotierter Sulfanilsäure usw.

Bei einem andern Versuch wurden die aus dem Reaktionsgemisch entweichenden Gase durch Brom und Bromwasser geleitet; dabei wurde schließlich Äthylenbromid, Sdp. 130°, mit einer Ausbeute von 8 g (die ca. 1.2 g Äthylen entspricht) erhalten.

Ein dritter Versuch wurde vorgenommen, um das Volumen dieser Gase zu messen und sie analytisch zu untersuchen; die Menge von angewandtem Naphthol-äthyläther (und Natrium) blieb dabei dieselbe. Die Versuchsanordnung und die Arbeitsweise waren den früher von mir bei der Untersuchung der Zersetzung von Äthern durch Natriumalkyle³⁾ angewandten ähnlich. Es wurde 2 Stdn. auf 200—280° erwärmt; nach dieser Zeit hatte die Gasentwicklung nachgelassen. Es wurden 2630 ccm (0° und 760 mm) des Gases

¹⁾ Ein Kahlbaumsches Präparat wurde mit NaOH und Wasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und zweimal destilliert, Sdp.₇₅₅ 278—279°; die Probe auf Reinheit nach Witt und Schneider (B. 34, 3173 [1901]) mit diazotierter Sulfanilsäure zeigte die Abwesenheit von freiem Naphthol.

²⁾ Auf 1 Mol. Äther 2 g-At. Na.

³⁾ P. Sehorigin, B. 43, 1933 [1910].

erhalten; im U-Rohr, welches bis auf -80° abgekühlt wurde, kondensierte sich keine Substanz; daraus kann man schließen, daß weder Butan, noch Butylen gebildet wurde.

Die Gase wurden nach den üblichen gasanalytischen Methoden untersucht; die zweimalige Analyse ergab dabei folgende Resultate:

| | 1 | 2 | Mittelwert (in Vol.-Proz.) | Volumen ccm | Gewicht g | Mole |
|-----------------|-------|-------|-------------------------------|----------------|--------------|-------|
| Äthylen . . . | 37.83 | 37.67 | 37.75 | 993 | 1.23 | 0.044 |
| Äthan . . . | 19.40 | 19.60 | 19.50 | 513 | 0.67 | 0.023 |
| Wasserstoff . . | 9.99 | 10.82 | 10.40 | 273 | 0.02 | 0.012 |

Die Differenz: $2630 - (993 + 513 + 273) = 851$ ccm wird durch den Stickstoff bedingt, mit dem der ganze Apparat vor dem Versuch gefüllt war.

3. β -Naphthol-äthyläther und Natrium.

Die Zersetzung dieses Äthers¹⁾ durch Natrium erfolgt noch leichter als die seines α -Isomeren. Die Versuche wurden mit denselben Mengen von Äther und Natrium, wie soeben beschrieben, ausgeführt. Das Erwärmen (auf $220-235^{\circ}$) dauerte 100 Min., bis die Gasentwicklung nachgelassen hatte. Es wurden 2860 ccm (0° und 760 mm) eines Gases gesammelt; die erhaltenen Analysenwerte waren dabei die folgenden:

| | 1 | 2 | Mittelwert (in Vol.-Proz.) | Volumen ccm | Gewicht g | Mole |
|-----------------|------|------|-------------------------------|----------------|--------------|-------|
| Äthylen . . . | 25.1 | 24.6 | 24.9 | 712 | 0.89 | 0.032 |
| Äthan . . . | 16.0 | 16.2 | 16.1 | 460 | 0.62 | 0.021 |
| Wasserstoff . . | 5.1 | 4.9 | 5.0 | 143 | 0.01 | 0.006 |

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab schließlich ca. 2 g Naphthalin und 9 g β -Naphthol, welches durch seinen Schmp. 122° , den Sdp. $286-290^{\circ}$, die Krystallform — glänzende, farblose Blättchen —, den Geruch, sowie die Farbenreaktionen mit FeCl_3 , mit KOH + Chloroform, mit diazotierter Sulfanilsäure usw. identifiziert wurde.

4. Phenol und Natrium.

Ein zugeschmolzenes Rohr mit 7 g Phenol und 5 g Natriumdraht wurde in einem Bombenofen während einiger Stunden auf $200-265^{\circ}$ erwärmt; beim Öffnen entwich unter starkem Druck in großer Menge ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Der Rohrinhalt wurde in einen Kolben geschüttet, der Kolben mit einem Rückflußkühlrohr verbunden und ein Strom von trocknem CO_2 , schließ-

¹⁾ Das Kahlbaumsche Präparat wurde mit Na-Draht 1 Stde. bis auf 100° erwärmt, mit Äther aufgenommen, die Lösung filtriert, gewaschen (NaOH), getrocknet, abgedampft und der erhaltene Rückstand 2-mal destilliert; Sdp. $280-282^{\circ}$, Schmp. 37° .

lich unter Erwärmung bis auf 100°, durchgeleitet; nach dem Erkalten wurden der Reihe nach Äther, Alkohol und Wasser hinzugefügt, die wäßrige Schicht abgelassen und einer Wasserdampf-Destillation zum Übertreiben von gelöstem Alkohol und Äther unterworfen; dann wurde CO₂ hindurchgeleitet, ausgeschiedenes Phenol mit Wasserdampf abdestilliert (es wurde schließlich 1 g krystallinisches Phenol erhalten), der Rückstand mit H₂SO₄ angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene Destillat wurde mit NaOH neutralisiert, abgedampft, der trockne Rückstand in einem sehr kleinen Destillierkolben mit einigen Tropfen H₂SO₄ versetzt und in einem Metallbade ($t^{\circ} > 250^{\circ}$) erwärmt; bei 130—140° gingen 2—3 Tropfen einer ätzenden Flüssigkeit, die scharf nach Propionsäure roch, über.

Um die Bildung von Äthylalkohol nachzuweisen, wurde der Inhalt eines anderen Rohres von den größeren Stückchen Natrium möglichst befreit, in einem Kolben mit Rückflußkühler mit absol. Äther¹⁾ bedeckt und vorsichtig Wasser hinzugesetzt; die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, in einem Wasserbade bis auf 70° (um den gelösten Äther überzutreiben) erwärmt und dann mit Wasserdampf destilliert; die ersten 15 ccm wurden einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterworfen, wobei jedesmal der Vorlauf gesammelt wurde; die erhaltenen 2 ccm zeigten eine sehr intensive Jodoform-Reaktion.

Zur Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte wurden die beim Öffnen der Röhren stürmisch entweichenden Gase mit Hilfe eines Kautschuk-Schlauches in einem Gasometer (über gesättigter NaCl-Lösung) aufgefangen; die Ausbeute ist sehr wechselnd — sie hängt stark von der Dauer und Temperatur des Erhitzens des betreffenden Rohres und vom Gelingen des Auffangens ab.

Qualitativ bleibt dabei die Zusammensetzung des Gases dieselbe, in quantitativer Beziehung erhält man aber verschiedene Resultate, was man aus folgender Tabelle ersehen kann:

| Nr. des Versuches | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------------|------|------|------|
| Äthylen | 34.4 | 20.4 | 27.4 |
| Äthan | 30.7 | 74.7 | 60.4 |
| Wasserstoff | 6.8 | — | 6.8 |
| | | | 11.2 |

Beim ersten Versuch wurde das Rohr während 6 Stdn. bis auf 235° erwärmt, geöffnet, das entweichende Gas gesammelt und analysiert (die Resultate sind in der ersten Kolumne in Vol-Proz. angeführt); dann wurde das Rohr wieder zugeschmolzen und während 6 Stdn. bis auf 245° erwärmt. Beim Öffnen zeigte sich wieder ein ziemlich starker Druck; das aufgefangene Gas

¹⁾ Die Reinheit des angewandten (über Na destillierten) Äthers wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt: Er wurde mit Wasser geschüttelt, dabei zeigte das Waschwasser keine Spur einer Jodoform-Reaktion.

hatte die in der zweiten Kolumne angeführte Zusammensetzung. Bei den Versuchen 2 und 3 wurden die Röhren während 7 Stdn. bis auf 245° erwärmt.

5. Benzyläthyläther und Natrium.

Die Zersetzung des Benzyläthyläthers durch Natrium tritt schon bei 140° ein (also bedeutend unterhalb seines Siedepunktes). Aus den Reaktionsprodukten wurde die Hauptfraktion 200—215°, welche offenbar den gebildeten Benzylalkohol (Sdp. 206°) enthielt, gewonnen; leider ist diese Fraktion durch einen Zufall verloren gegangen, den Versuch konnte ich aber, infolge Mangels an dem betreffenden Äther, nicht wiederholen.

6. Isoamyläther und Natrium.

9.5 g Isoamyläther¹⁾ und 5 g Natriumdraht wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 10 Stdn. auf 200—220° und schließlich 1 1/2 Stdn. auf 235—275° erwärmt. Der Inhalt des Rohres besteht dann aus einem Gemisch von Natriumkügelchen, einer farblosen Flüssigkeit und einem farblosen, voluminösen Niederschlag. Die beim Öffnen des Rohres unter schwachem Druck entweichenden Gase brennen mit stark leuchtender Flamme. Die Flüssigkeit samt Niederschlag wurde abgegossen, mit Wasser versetzt, die wässrige Schicht abgetrennt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; der Vorlauf (10 ccm) wurde mit geglühter Pottasche gesättigt; auf der Oberfläche schied sich hierbei eine kleine Ölschicht, die intensiv nach Amylalkohol roch, aus; sie wurde mit einer Capillarpipette abgehoben und einer Destillation unterworfen; bei 130—135° gingen 2 Tropfen über, nach deren Behandlung mit Acetylchlorid und Sodalösung intensiver Birnengeruch beobachtet wurde. Daraus kann man schließen, daß bei dem beschriebenen Versuch eine geringe Menge von Isoamylalkohol gebildet wurde.

Moskau, Mai 1922.

¹⁾ Ein Kahlbaumsches Präparat wurde mehrmals über Natrium destilliert, dann während einiger Stunden mit Na-Draht am Rückflußkühler gekocht und noch einige Male (insgesamt 10-mal) über Na destilliert, bis keine merkliche Einwirkung auf Na mehr wahrgenommen wurde.