

Über Phenolalkylierung.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Nürnberg
in der Fachgruppe für Organische Chemie.

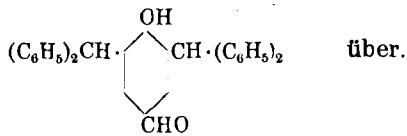
Von M. BUSCH, Erlangen.

(Eing.v. 14.V. 1925.)

Nach der kürzlich veröffentlichten, schönen Untersuchung Claisens¹⁾ über Kernalkylierung von Phenolen wird bei der Einwirkung von ungesättigten Halogenalkylen auf Phenolat je nach den Reaktionsbedingungen eine O- oder C-Alkylierung des Phenols herbeigeführt. Dagegen konnte ich²⁾ im Verein mit meinen Mitarbeitern feststellen, daß Diphenylmethylbromid ausschließlich im Kern alkyliert, und zwar wird hierbei die Parastellung bevorzugt. Bei Verwendung von Alkaliphenolat entsteht ebenfalls nicht der O-Äther, wie früher irrtümlich angegeben, sondern bemerkenswerterweise das ortho substituierte Phenol (o-Oxytriphenylmethan), das in seiner „Kryptophenolität“ (vgl. die frühere Mitteilung) der Paraverbindung nicht nachsteht.

Claisen hat schon auf die prinzipielle Bedeutung der Vorgänge bei der Umsetzung zwischen Phenolaten und Halogenalkylen hingewiesen und des näheren dargelegt, welche Schwierigkeiten bei der Erklärung der verschiedenen Wirkung der Halogenalkyle sich ergeben, im besonderen der Tatsache, daß ein und dasselbe Phenol das Alkyl je nach dessen Natur am Sauerstoff oder am Kohlenstoff aufnimmt. Wie ich schon im Dezember vergangenen Jahres bei der Versammlung der süddeutschen Dozenten in Stuttgart ausgeführt habe, läßt sich diese Erklärung nur im Sinne der Michaelischen Auffassung³⁾ finden, d. h. in der Annahme intermedialer Anlagerungsprodukte, bei denen der Einfluß der beiden Komponenten aufeinander zum Austrag kommen kann; auch Claisen gelangt zu der gleichen Ansicht.

Die weitere Verfolgung des Problems, bei der ich mich der trefflichen Unterstützung durch Dr. R. Kull erfreute, hat uns nun den experimentellen Beleg für diese Auffassung gebracht. Bringt man nämlich Phenole mit Diphenylmethylbromid oder -chlorid zusammen, so entstehen direkt oder beim Verflüssigen des Gemisches intensiv gefärbte — braune, rote, violette oder grüne — Schmelzen⁴⁾, die mit fortschreitender Reaktion sich aufhellen, und bei Beendigung der Halogenwasserstoffabspaltung ihre Farbe mehr oder weniger verloren haben. In diesen Produkten, deren Färbung auf Halochromie zurückzuführen ist, liegen die fraglichen Anlagerungsverbindungen vor, und tatsächlich ist es auch gelungen, solche Zwischenprodukte beim p-Oxybenzaldehyd und bei p-Oxybenzoësäureäthylester in fester Form zu fassen. Untersucht wurde einstweilen das dunkelrosa gefärbte Anlagerungsprodukt aus p-Oxybenzaldehyd und Diphenylmethylbromid. Durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol oder Alkohol wird es vollkommen farblos und geht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das zweifach substituierte Phenol



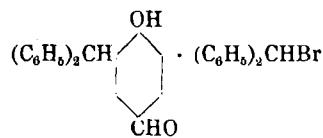
¹⁾ Ann. 412, 210 [1925].

²⁾ Z. ang. Ch. 37, 53 [1924].

³⁾ J. pr. Ch. 37, 486; 46, 189. Vgl. auch K. H. Meyer, Ann. 379, 50.

⁴⁾ Bayer (B. 42, 2624 [1909]) hat eine ähnliche Beobachtung beim Zusammenbringen von Phenol mit Triphenylmethylchlorid gemacht; letzteres soll weiter in den Bereich der Untersuchung gezogen werden.

Da die Abspaltung von Bromwasserstoff beim Zusammenschmelzen des Aldehyds mit dem Halogenid — Diphenylmethylbromid reagiert mit Phenolen vielfach schon bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoff — sofort lebhaft einsetzt, so ist der Halogengehalt des erhaltenen, roten Additionsproduktes naturgemäß geringer als der einer Anlagerungsverbindung aus einem Mol Phenol- und 2 Mol Halogenalkyl. Gefunden wurde ein Gehalt von 15 % Br, der dem eines Zwischenproduktes



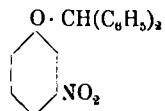
entsprechen würde.

Nach diesem kleinen Fortschritt in der Erkenntnis erhebt sich zunächst die Frage, welche Faktoren nun für das verschiedene Verhalten der gesättigten und ungesättigten Halogenalkyle in Betracht kommen, ob und wie weit einerseits Substituenten in Phenol, anderseits Veränderungen im Halogenalkyl, hier speziell im Benzylrest, den Verlauf der Reaktion zu beeinflussen vermögen. Durch die Untersuchung von Claisen und die unserige ist bereits die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, daß mit zunehmender Valenzbeanspruchung des Methankohlenstoffs im Benzylhalogenid die Tendenz zur C-Alkylierung steigt: Während beim Benzylchlorid in nicht dissoziierenden Medien noch O-Alkylierung möglich, ist dies beim phenylierten Benzyl, dem Diphenylmethylchlorid, bereits nicht mehr der Fall. Die Natur des Halogens scheint keine wesentliche Rolle zu spielen, Diphenylmethylchlorid verhält sich wie das Bromid, letzteres ist präparativ nur insofern ungünstiger, als es, falls der Prozeß höhere Temperatur erfordert, leichter zu Verharzungen führt. p-Nitrobenzylchlorid wirkt merkwürdigerweise erst bei höheren Temperaturen auf Phenole unter Abspaltung von Salzsäure, wobei unerquickliche harzige Produkte entstehen, während mit Phenolaten bekanntlich O-Äther erhalten werden. Hinsichtlich der Valenzbeanspruchung des Methankohlenstoffs sollte der Nitrobenzylrest sich enger dem Diphenylmethyl anschließen.

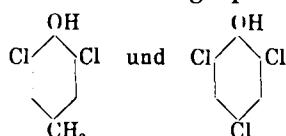
Einstweilen rätselhaft ist ferner das Verhalten des Diphenylmethylbromids gegen substituierte Phenole. Während die Homologen des Phenols Kresole, Xylenole auch Naphthole keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem Phenol selbst aufweisen, tritt bei mehrwertigen Phenolen die Neigung zur Disubstitution, die auch schon bei einwertigen Phenolen, sonderlich gewissen Kresolen zu beobachten, stärker hervor: Hydrochinon gab 95 % an Disubstitutionsprodukt und nur 5 % an Monoderrivat. Den gleichen Einfluß zeigt die Einführung von Halogen in den Phenolkern.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten der 3-Mononitrophenole. Hier sollte man erwarten, daß durch die stärkere Valenzbeanspruchung des Phenolsauerstoffs (Auflockerung des H) die Tendenz zur Bildung von O-Äthern überwiegen würde. Dagegen zeigt sich

1. daß p-Nitrophenol nur ein zweifach im Kern substituiertes Derivat liefert. Den gleichen Einfluß wie die Nitrogruppe zeigt paraständiges Carbonyl (siehe oben);
2. o-Nitrophenol reagiert überhaupt nicht, man findet in der Reaktionsmasse nur Umsetzungsprodukte des Halogenids (Benzhydrol, Benzhydroläther);
3. m-Nitrophenol dagegen gibt in guter Ausbeute den O-Äther.



Sehen wir ab von den Halogenphenolen,

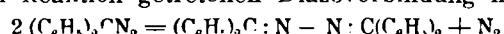


bei denen Kernsubstitution in Para- oder Orthostellung nicht möglich und tatsächlich, wenn auch in geringer Menge, O-Äther entstehen, so haben wir beim m-Nitrophenol den einzigen Fall, in dem durch Einwirkung von Diphenylmethylhalogenid auf ein Phenol Alkylierung am Sauerstoff erfolgt.

Führt man die Nitrophenole in Form ihrer Alkalialsalze in die Reaktion ein, so resultieren bei allen drei Isomeren die O-Äther. Hier entspricht der Verlauf des Prozesses also unserer oben ausgesprochenen Erwartung.

Bei dem Wunsche, die Diphenylmethyläther der zahlreichen von uns herangezogenen Phenole kennen zu lernen und mit den im Kern diphenylmethylierten Derivaten vergleichen zu können, hat uns das durch die bekannte Arbeit Staudingers⁵⁾ so leicht zugängliche Diphenyldiazomethan treffliche Dienste geleistet. Staudinger selbst erwähnt, daß diese Diazoverbindung mit Phenol reagiere, das resultierende ölige Produkt hat er aber nicht weiter untersucht. Bei dieser Reaktion entstehen nun tatsächlich die fraglichen Diphenylmethyläther, die in den meisten Fällen durch gutes Kristallisierungsvermögen ausgezeichnet sind.

Der Prozeß setzt bei manchen Phenolen mit großer Hef tigkeit ein, vollzieht sich aber nicht immer glatt; in seinem quantitativen Verlauf läßt er sich dadurch schön verfolgen, daß entsprechend der Menge der mit dem Phenol nicht in Reaktion getretenen Diazoverbindung nach



als Nebenprodukt das Ketazin auftritt, welch letzteres wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht zu isolieren ist. Elektronegative Gruppen in o- und p-Stellung begünstigen den quantitativen Verlauf der Reaktion, so daß z. B. bei Nitrophenolen die Ausbeute an Äther fast quantitativ ist, während sie in anderen Fällen bis auf 10 % heruntergehen kann. Mehrwertige Phenole reagieren nicht unter Ätherbildung, sie scheinen sich hier also ganz in der Ketoform zu repräsentieren, dagegen wirken sie wie Katalysatoren auf die Zersetzung des Diphenyldiazomethans, das unter meist stürmischer Reaktion in Ketazin übergeht. — Die O-Äther lassen sich nicht umlagern, d. h. eine Wanderung des Diphenylmethylrestes in den Kern findet nicht statt.

Eingehender Bericht erfolgt demnächst an anderer Stelle. [A. 180.]

Über den Einfluß von Wasserdampf und Chlorwasserstoff auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak.

Von A. SCHMIDT.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 19./7. 1925.)

Über den beschützenden Einfluß von Wasserdampf auf die Zersetzung von Ammoniak bei hohen Temperaturen liegt aus dem Jahre 1864 eine Arbeit vor, die V. Tha n in Liebigs Annalen veröffentlichte, und durch

⁵⁾ B. 49, 1936.

die er den Nachweis erbringen wollte, daß sich Ammoniak in Gegenwart von Wasserdampf und desgleichen von Quecksilberdampf viel langsamer zersetzt als in reinem Zustande. T han ließ Ammoniak durch dünne Porzellanröhren strömen, und zwar zersetzte er durch eine der Röhren reines, trockenes Ammoniak; durch eine zweite Röhre strömten Dämpfe aus einer wässerigen Lösung von Ammoniak, denen vorher noch Wasserdampf aus einem zweiten Kolben in reichlicher Menge hinzugefügt war. Aus der ersten Röhre hatten sich nach etwa zehn Minuten 17 ccm eines Stickstoff-Wasserstoffgemisches gebildet. In derselben Zeit waren in der zweiten Röhre kaum meßbare Anteile zersetzen Gases entstanden. Bei einem anderen Versuch, bei dem er außerdem noch Quecksilberdampf enthaltendes Ammoniak untersuchte, hatte er folgendes Ergebnis: von 1000 Teilen Ammoniak, die ein glühendes Rohr passierten, waren unter gleichen Bedingungen zerfallen:

- a) reines trockenes Ammoniak: 14,08 Teile;
- b) Ammoniak in Gegenwart von Wasserdampf: 0,35 Teile;
- c) Ammoniak in Gegenwart von Quecksilberdampf: 0,68 Teile.

Aus diesen Angaben läßt sich nun leider kein Schluß ziehen auf den Einfluß des Wasserdampfes auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks. Wir erfahren nichts über die jeweilige Reaktionsdauer, d. h. über die Zeit, die bei jedem Versuch die Ammoniakteilchen in der glühenden Röhre verweilen.

Einen Hinweis auf den Einfluß von Chlorwasserstoff auf die Ammoniakzersetzung finden wir in einer Bemerkung von Deville, der behauptet, daß bei Temperaturen, bei denen Ammoniak fast völlig zerfällt, Salmiakdampf keine merkliche Zersetzung erleidet, woraus er folgert, daß in letzterem kein freies Ammoniak vorhanden ist.

Eine wichtige Rolle spielt bekanntlich der Wasserdampf bei der Ammoniakgewinnung durch Entgasung und Vergasung von Kohlen und Koks. In vielen Arbeiten, die sich mit dem Problem einer möglichst günstigen Ausbeute an Ammoniak bei der Vergasung und Entgasung von festen Brennstoffen beschäftigen, wird auf die Tatsache hingewiesen, daß Gegenwart von Wasserdampf die Ammoniakausbeute erhöht. Bei dem Mondgasverfahren wird den im Generator durch Luft vergasenden Kohlen sehr reichlich Wasserdampf zugeführt, und dadurch eine weit größere Ausbeute an Ammoniak erzielt, als bei der üblichen trockenen Zersetzungdestillation. Es wird etwa 50 % des Gesamtstickstoffs der Kohle als Ammoniak gewonnen.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie 32, 148 (Auszug aus der Dissertation, Aachen 1914) gibt H. S al mang zahlenmäßige Angaben über die Wirkung des Wasserdampfes auf die Ammoniakausbeute. Man erhielt bei der Vergasung von Koks mit

- a) scharfgetrockneter Kohlensäure 2,1 % des Stickstoffs als Ammoniak;
- b) lufttrockener Kohlensäure 3,4 % des Stickstoffs als Ammoniak;
- c) feuchter Kohlensäure 17 % des Stickstoffs als Ammoniak.

Der Verfasser führt dieses Ergebnis darauf zurück, daß Wasserdampf den Zerfall von Ammoniak in der Hitze verzögert, und zwar beträgt nach seinen Angaben unter gleichen Bedingungen die Zerfallsgeschwindigkeit bei Gegenwart von viel Dampf etwa nur den achtten bis zwanzigsten Teil der Zerfallsgeschwindigkeit trockenen