

526. C. Hartmann und L. Gattermann: Ueber die Verseifung von Phenoläthern und Derivaten derselben, sowie von Säureäthern durch Aluminiumchlorid.

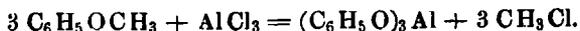
(Eingegangen am 1. December.)

Bei Gelegenheit von Ketonsynthesen mit Aethern des Phenols machten wir die Beobachtung, dass neben dem erwarteten Keton eine beträchtliche Menge von freiem Phenol entstanden war. Dies war für uns die Veranlassung, die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenoläther näher zu untersuchen und wie wir im Nachfolgenden ausführen werden hat sich gezeigt, dass Aluminiumchlorid die Phenoläther mit grosser Leichtigkeit verseift. Diese Methode bietet ausser ihrer Bequemlichkeit gegenüber der Verseifung mit Jodwasserstoff vor allem noch den Vortheil, dass ihr auch Körper zugänglich sind wie Nitrophenoläther, Ketonderivate von Phenoläthern etc., welche in Folge der reducirenden Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure durch diese nicht in die entsprechenden freien Oxyderivate übergeführt werden können.

Verseifung des Anisols resp. Phenetols.

10 g Anisol wurden allmählich mit 15 g fein pulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei eine lebhafte Erwärmung eintritt, indem sich eine krystallisirte Doppelverbindung beider bildet. Erwärmt man dann im offenen Kölbchen 3 Stunden im Oelbade auf 120° , so entweicht Chlormethyl und im Kolben hinterbleibt ein in der Kälte fest werdender Rückstand, welcher aus dem Aluminiumsalze des Phenols besteht. Um das freie Phenol zu gewinnen, versetzt man denselben mit Wasser, wobei, da Aluminiumchlorid im Ueberschusse angewandt ist, eine lebhafte Reaction eintritt, säuert mit Salzsäure an und nimmt das Phenol mit Aether auf. Da stets eine kleine Menge von Phenoläther unverseift bleibt, so entzieht man zur Trennung das Phenol der ätherischen Lösung durch wässriges Alkali und erhält so beim Ansäuern der alkalischen Lösung dasselbe in reinem Zustande.

Die Reaction dürfte in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:



Verseifung des Isobutylphenyläthers.

Bei der Destillation des Phenols, welches bei den soeben beschriebenen Versuchen gewonnen wurde, erhielten wir in geringen Mengen etwas höher siedende alkalilösliche Körper, in welchen wir Homologe des Phenols, welche nach der Friedel-Crafts'schen Reaction durch Einwirkung von Chlormethyl resp. Chloräthyl auf noch un-

verseiften Phenoläther entstehen könnten, vermutheten. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen haben wir noch einen Phenoläther der Verseifung unterworfen, welcher hierbei ein höher schmelzendes Homologes des Phenols liefern musste, und wählten wir hierfür den Isobutyläther des Phenols. Derselbe liess sich mit der gleichen Leichtigkeit wie das Anisol und Phenetol verseifen und erhielten wir, nachdem das Phenol überdestillirt war, einen festwerdenden Rückstand, welcher aus Wasser umkrystallisirt wie das *p*-Isobutylphenol atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 98° bildete, sodass sich unsere Vermuthung bestätigte.

Verseifung des *o*-Nitroanisols resp. Phenetols.

Da die Aether des Nitrophenols durch Aluminiumchlorid äusserst energisch verseift werden, so empfiehlt es sich in diesem Falle ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Versetzt man eine Lösung von 10 g *o*-Nitroanisol in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff mit 10 g Aluminiumchlorid, so tritt eine so lebhafte Reaction ein, dass der Schwefelkohlenstoff ins Sieden geräth. Erhitzt man nach dem Eintragen noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so ist die Reaction beendet und man erhält 2 Schichten, eine obere helle, aus Schwefelkohlenstoff, und eine untere dunkel gefärbte, aus dem Aluminiumsalz des *o*-Nitrophenols bestehend. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Wasser zeretzt, mit Salzsäure angesäuert und das Nitrophenol mit Wasserdampf übergetrieben. Wir erhielten so von diesem bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Auch die Aether des *p*-Nitrophenols liessen sich mit guter Ausbeute in der gleichen Weise verseifen.

Verseifung des Guajacols.

Da das Guajacol ausser der Phenoläthergruppe noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, so reagirt dasselbe bereits in der Kälte lebhaft mit dem Aluminiumchlorid. In diesem Falle erwies es sich als zweckmässig, das Eintragen des Aluminiumchlorides unter Kühlung vorzunehmen. In 15 g Guajacol, welches von aussen mit Eis gekühlt wurde, wurden 12 g Aluminiumchlorid allmählich eingetragen, und die Mischung dann 2 Stunden im Oelbade auf 210° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt nach dieser Zeit eine vollkommen feste Masse dar, welche mit einem Glasstabe aus dem Kolben entfernt und nach dem Pulverisiren mit verdünnter Salzsäure erwärmt wurde, wobei das in Wasser leicht lösliche Brenzcatechin in Lösung ging, während etwas unverändertes Guajacol sowie harzige Zersetzungsproducte ungelöst blieben. Die wässrige Lösung wurde mit festem Kochsalz gesättigt und das Brenzcatechin durch mehrmaliges Ausschütteln mit

Aether gewonnen. Dasselbe hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers zunächst als ölige Flüssigkeit, welche jedoch nach kurzem Stehen über Schwefelsäure erstarrt. Durch einmalige Destillation lässt sich das Brenzcatechin vollkommen rein gewinnen und erhielten wir eine Ausbeute bis zu 70 pCt. der Theorie. — Im Besitze von grösseren Mengen Brenzcatechins haben wir verschiedene Derivate desselben dargestellt, von denen der schön krystallisirende neutrale Zimmtsäureäther erwähnt sei. Derselbe wird durch Erwärmen von 1 Molekül Brenzcatechin mit 2 Molekülen Zimmtsäurechlorid erhalten und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 129°.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| für $C_6H_4(OOC \cdot CH : CHC_6H_5)_2$ | | |
| C | 77.84 | 77.65 pCt. |
| H | 4.87 | 4.87 » |

Verseifung des Kreosols.

Aus Kreosol erhält man in der gleichen Weise das Homobrenzcatechin, welches wie das Brenzcatechin am besten durch Destillation gereinigt wird. Zur Charakterisirung desselben haben wir dessen Zimmtsäureäther dargestellt, welcher aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 145° krystallisirt. Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|--------------------------------------|-----------|------------|
| für $C_6H_3CH_3(OOCCH : CHC_6H_5)_2$ | | |
| C | 78.12 | 78.03 pCt. |
| H | 5.21 | 5.29 » |

p-Oxyacetophenon aus Acetylanisol resp. Acetylphenetol.

Das zu verseifende Keton wurde unter Wasserkühlung mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid versetzt und die Mischung im ersteren Falle 1½ Stunden auf 140°, im zweiten Falle auf 180° erhitzt. Es entwich hierbei Chlormethyl resp. Chloräthyl, während die Masse sich stark aufblähte, aus welchem Grunde man die Reaction in einem nicht zu kleinen Gefässe vornehmen muss. In der bereits mehrfach beschriebenen Weise erhielten wir so bis zu 70 pCt. Oxyacetophenon, welches sich in Uebereinstimmung mit der früher durch die Oxydation zu Anissäure ausgeführten Constitutionsbestimmung durch seinen Schmelzpunkt (107°) als die *p*-Verbindung erwies.

p-Oxybenzophenon aus Benzoylanisol.

Das nach der von dem einen von uns angegebenen Methode aus Benzoylchlorid und Anisol dargestellte Keton wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid versetzt und 1½ Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Es resultirte hierbei ein alkalilösliches Keton, welches

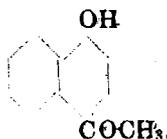
einen Schmelzpunkt von 134° zeigte und sich als die *p*-Verbindung erwies. Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass das Benzoylanisol der *p*-Reihe angehöre, ist damit experimentell erwiesen.

α -Oxyacetonaftalin aus dessen Aether.

Gleiche Gewichtsmengen des aus α -Naphthyläthyläther und Acetylchlorid dargestellten Ketones $\text{CH}_3\text{COC}_{10}\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ und Aluminiumchlorid reagiren bereits lebhaft auf einander, wenn man auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Vollendung der Verseifung erhitzt man noch 1 Stunde auf 140° und $\frac{1}{4}$ Stunde auf 200° . Das freie Oxyacetonaftalin krystallisirt aus Ligroin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 98° . Die Analyse ergab:

| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_3\text{OH}$ | Gefunden |
| C 77.42 | 77.75 pCt. |
| H 5.71 | 5.71 » |

Die Constitution des Oxyketons ist aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende:



Ausser den eben beschriebenen Phenoläthern resp. Derivaten derselben haben wir noch eine grössere Anzahl anderer Körper so z. B. Ketone aus der Reihe des β -Naphtols, Methylsalicylsäure etc. in der angegebenen Weise verseifen können, so dass die Methode einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sein dürfte. Nur solche Körper, welche, wie das Eugenol, ungesättigte Seitenketten enthalten, scheinen der Verseifung nicht zugänglich zu sein, indem wir aus diesen bislang nur unerquickliche Harze erhielten.

Verseifung von Säureäthern.

Auch Säureäther lassen sich durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid leicht verseifen. So konnten wir z. B. aus Essigäther, Bernsteinsäureäther, Phtalsäureäther, Gaultheriaöl, Zimmtsäureäther, *p*-Nitrozimmtsäureäther durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid meistens in guter Ausbeute die freien Säuren gewinnen. Für diese Aether ist die Methode zwar nicht von besonderer Wichtigkeit, da für diese eine ganze Anzahl guter Verseifungsmethoden bekannt sind; immerhin dürfte aber dieselbe einmal zu versuchen sein, wenn die anderen Methoden ihren Dienst versagen sollten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.