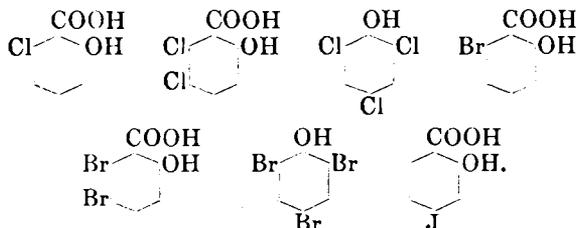


der drei Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalicylat zu folgenden halogenirten Körpern führt:



Die Einwirkung von Chlor und Brom verläuft also völlig analog, die des Jods erwarteter Weise nicht nur viel schwächer, sondern unerwarteter Weise auch in anderer Richtung hinsichtlich der Stellungsisomerie.

572. K. Auwers und E. Rietz: Ueber Condensation von Pseudophenolen mit Phenolen.

(Eingegangen am 5. October 1905.)

Es ist bereits bei früherer Gelegenheit¹⁾ kurz darauf hingewiesen worden, dass sich das zur Klasse der Pseudophenole gehörige Dibrom-*p*-oxybenzylbromid ohne Condensationsmittel unter Austritt von Bromwasserstoff mit Phenolen zu Derivaten des Diphenylmethans vereinigen kann. Jedoch wurde bereits bemerkt, dass diese Reaction nach den bis dahin gesammelten Erfahrungen, im Gegensatz zu der analogen Umsetzung von Pseudophenolen mit tertiären Basen von der Art des Dimethylanilins, meist wenig glatt zu verlaufen scheint.

Die Fortsetzung unserer Versuche hat dieses Urtheil im wesentlichen bestätigt.

Erstens setzen sich die Pseudophenole mit Phenolen weit weniger leicht um als mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen, denn während bei diesen Körpern die Vereinigung vielfach schon in kalter, verdünnter Lösung augenblicklich stattfindet, ist bei Anwendung von Phenolen starke Concentration und höhere Temperatur zur Einleitung der Reaction erforderlich. Am besten erhitzt man das Gemisch äquimolekularer Mengen der Componenten ohne Zusatz eines Lösungsmittels in einem Bade je nach der Natur des Phenols auf 100—150°, bis die bald reichlich auftretende Entwicklung von Bromwasserstoff auf-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1478 [1904].

gehört hat, und die allmählich dickflüssiger werdende Schmelze erstarrt ist. Bei Verarbeitung von etwa 20 g Substanz pflegt dieser Process ungefähr 8 Stunden zu beanspruchen.

Unter diesen Bedingungen trat in den von uns untersuchten Beispielen regelmässig Umsetzung ein, aber fast ebenso regelmässig erwies sich das Reactionsproduct als ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem auch in günstigen Fällen nur mit grossen Verlusten reine Verbindungen isolirt werden konnten.

Es stellte sich nämlich heraus, dass bei dieser Reaction Ortho- und Para-Derivate anscheinend mit ungefähr gleicher Leichtigkeit gebildet werden. Daher entsteht bei Anwendung von Phenolen, die sowohl ortho- wie para-ständige Wasserstoffatome enthalten, ein Gemisch der Ortsisomeren, die wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften bei Versuchen in kleinem Maassstabe kaum völlig von einander getrennt werden können. Dies war z. B. bei unseren Versuchen mit Phenol und *o*-Kresol der Fall.

Zweitens wird der Verlauf der Reaction dadurch verwickelt, dass auch bei Verwendung nur eines Molekulargewichtes Pseudophenol auf ein Molekulargewicht Phenol doch in der Regel neben dem Monoderivat ein Disubstitutionsproduct gebildet wird, wenn das Phenol mehrere ersetzbare Wasserstoffatome besitzt. Die gleichzeitige Bildung von Mono- und Bi-Derivat haben wir beispielsweise beim *p*-Kresol und *p*-Xylenol beobachtet. In solchen Fällen ist indessen die Aufarbeitung der Reactionsgemische leichter, da die entstandenen dreikernigen Verbindungen erheblich schwerer löslich sind als die zweikernigen.

Eine einigermaassen glatte Umsetzung ist nur bei solchen Phenolen zu erwarten, die nur ein Wasserstoffatom in Ortho- oder Para-Stellung enthalten. Thatsächlich wurden aus Pseudocumenol ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln wenigstens 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Diphenylmethanderivat gewonnen. Dagegen lieferte wider Erwarten das *as. m*-Xylenol ein sehr stark verschmiertes Reactionsproduct, aus dem sich keine einheitliche Substanz herausarbeiten liess.

Wenn sich auch in diesem Falle und manchen anderen durch passende Abänderung der Reactionsbedingungen bessere Ergebnisse erzielen lassen werden, so wird die Methode doch nur selten zu empfehlen sein, sobald es sich um die Darstellung grösserer Mengen der gewünschten Producte handelt. Dagegen werden sich kleine Proben bestimmter Dioxydiphenylmethane, die auf anderen Wegen schwer oder garnicht zu erhalten sind, vielfach mit ihrer Hülfe gewinnen lassen. Auch für die Synthese dreifach hydroxylierter Dibenzylbenzole lässt sich das Verfahren mit Vorthail verwerthen, wenn

man 2 Mol.-Gew. Pseudophenol mit 1 Mol.-Gew. Phenol zur Umsetzung bringt.

Bemerkt sei noch, dass Condensationen von Benzylchlorid und ähnlichen Verbindungen mit Phenolen zu Monoxydiphenylmethanen bereits mehrfach ausgeführt worden sind¹⁾, doch wurde stets ein Condensationsmittel, meist (nach dem Vorbild der Zincke'schen Synthese des Diphenylmethans) Zink in irgendwelcher Form, zugesetzt. Auch bei diesen Verfahren sind nach den vorliegenden Angaben die Ausbeuten meist recht mässig.

Als Belege für die oben gegebenen Ausführungen theilen wir aus einer grösseren Zahl von Versuchen einige mit, die sämmtlich mit dem billigsten und am leichtesten zugänglichen Pseudophenol, dem *m-m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid²⁾, angestellt worden sind.

o-Kresol. 16 g des Pseudophenols wurden mit 5 g *o*-Kresol im Oelbade auf etwa 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch schmolz unter Entwicklung von Bromwasserstoff zusammen und wurde im Verlauf von ungefähr acht Stunden wieder fest. Das Ende der Reaction erkannte man daran, dass eine herausgenommene Probe in benzolischer Lösung auf Zusatz von Dimethylanilin keinen Niederschlag mehr gab. So lange nämlich noch unzersetztes Pseudophenol vorhanden war, bildete dieses mit dem Dimethylanilin ein in Benzol unlösliches Condensationsproduct. Die Schmelze, eine dunkel gefärbte, halb krystallinische Masse, verrieb man unter gelindem Erwärmen mit möglichst wenig Benzol, bis ein homogenes Krystallpulver entstanden war. Dieses wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Benzol gewaschen und mit reichlichen Mengen Ligroin mehrfach ausgekocht. Beim Erkalten dieser Auszüge schieden sich weisse Krystallwarzen ab. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 101° und 129° und konnte nicht constant erhalten werden. Aus verdünnter Essigsäure erhielt man ein Präparat, das etwas besser, nämlich zwischen 99° und 105°, schmolz, aber auch nicht den Eindruck einer einheitlichen Substanz machte. Da die Analyse auf ein Dibrom-oxy-benzyl-Kresol stimmte, lag vermuthlich ein Gemisch des Ortho- und Para-Derivats vor.

0.1039 g Sbst.: 0.1104 g Ag Br.

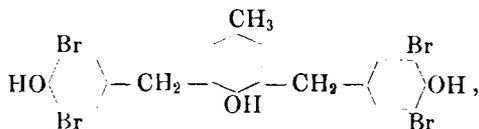
$C_{14}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 43.0. Gef. Br 42.7.

p-Kresol. Der Versuch wurde mit den gleichen Mengen und in derselben Weise durchgeführt.

¹⁾ Vergl. die Literaturangaben in dem Meyer-Jacobson'schen Lehrbuch, II, 2, S. 58; sowie die Arbeiten von M. Bakunin, Barbiero und Altieri, Gazz. chim. 33, I, 495 [1903]; 33, II, 454, 460, 467, 487 [1904].

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1883 [1903].

Beim Verreiben des Productes mit Benzol — Verarbeitung der Mutterlauge vergl. unten — blieben feine Krystalle in reichlicher Menge zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 201—203° schmolzen und sich als das Bis-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Kresol,



erwiesen.

0.1678 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 0.1865 g Ag Br.

C₂₁H₁₆O₃Br₄. Ber. C 39.6, H 2.4, Br 50.3.
Gef. » 39.6, » 2.7, » 50.6.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; schwer in Benzol; sehr schwer in Ligroin. Derbe, glänzende Blättchen aus Benzol.

Das Tribenzoat dieses Körpers wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt und schied sich nach kurzem Schütteln auf der Maschine als fester, weisser Körper aus. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; schwerer in Eisessig und krystallisirt aus diesem Mittel in seiden-glänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt, 201—202°, stimmt mit dem des Phenols überein, doch unterscheidet sie sich von ihm durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien.

0.1081 g Sbst.: 0.0856 g Ag Br.

C₁₂H₂₈O₆Br₄. Ber. Br 33.8. Gef. Br 33.7.

Durch energische Reduction mit Natrium und Alkohol liess sich das vierfach gebromte Phenol in seine Stammsubstanz, das Bis-*p*-oxybenzyl-*p*-kresol überführen.

7 g Substanz wurden zu diesem Zweck in der üblichen Weise mit siedendem, absolutem Alkohol und der dreifachen Menge Natrium behandelt, aber erst nach dreimaliger Wiederholung des Verfahrens war das Reactionsproduct völlig bromfrei.

Lichtbräunliche Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 212—214°. In der Wärme leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aether; schwer in Benzol und Ligroin.

0.2136 g Sbst.: 0.6152 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₃. Ber. C 78.8, H 6.2.
Gef. » 78.5, » 6.4.

Das Triacetat, erhalten durch zweistündiges Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, konnte aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisirt werden.

Weisse Nadelchen vom Schmp. 117—118°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1966 g Sbst.: 0.5214 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₂₇H₂₆O₆. Ber. C 72.6, H 5.8.
Gef. » 72.3, » 6.3.

Die benzolische Mutterlauge von dem ursprünglichen Reactionsproduct — s. oben — schied beim Eindunsten eine weisse Substanz aus, die, bevor noch alles Lösungsmittel abgedunstet war, abfiltrirt, dann zuerst mit ganz wenig kaltem Benzol, ein zweites Mal mit einem Gemisch von Benzol und Ligroïn gewaschen und schliesslich auf Thon abgepresst wurde.

Aus Ligroïn schied sich die Verbindung, das Mono-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Kresol, in kleinen, weissen Krystallwarzen ab und schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 105—106.5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol; schwer in Ligroïn.

0.1512 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1397 g Sbst.: 0.1418 g AgBr.

C₁₄H₁₂O₂Br₂. Ber. C 45.2, H 3.2, Br 43.0.
Gef. » 45.0, » 2.9, » 43.2.

p-Xylenol. Ein Gemisch von 5 g *p*-Xylenol mit 14.2 g des Pseudo-phenols wurde ungefähr 8 Stunden auf 120° erhitzt, worauf die Umsetzung vollendet war. Nachdem das Reactionsproduct in derselben Weise wie bei den anderen Versuchen mit Benzol behandelt worden war, krystallisirte man den Rückstand zunächst aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroïn, dann aus reinem Benzol um.

Das so erhaltene Bis-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Xylenol stellte ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 205° dar. In der Wärme leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aether und Eisessig; mässig in Benzol; schwer in Ligroïn.

0.1082 g Sbst.: 0.1242 g AgBr.

C₂₂H₁₈O₃Br₄. Ber. Br 49.2. Gef. Br 48.8.

Die bei der ersten Krystallisation gewonnene Mutterlauge liess man eindunsten und krystallisirte den Rückstand aus viel Ligroïn unter Zusatz von einigen Tropfen Benzol um, bis der Schmelzpunkt bei 153—155° constant geworden war. Der Körper ist der Analyse zufolge ein Mono-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Xylenol. Ob in ihm die Para- oder die Ortho-Verbindung vorliegt, wurde nicht untersucht.

Glänzende, weisse Nadeln. Leicht löslich in kaltem Aether, Eisessig, Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie warmem Benzol; schwer in Ligroïn.

0.0922 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

C₁₅H₁₄O₂Br₂. Ber. Br 41.5. Gef. Br 41.6.

Pseudocumenol. 15 g des Pseudophenols wurden mit 5.9 g Pseudocumenol bei etwa 150° condensirt. Die Reaction beanspruchte bis zu ihrer Beendigung wiederum ungefähr acht Stunden. Die dunkel gefärbte Schmelze hinterliess beim Verreiben mit Benzol ein feines Pulver, das nach dem Absaugen und Waschen aus möglichst wenig Benzol, dem man etwas Ligroin zufügte, mehrfach umkrystallisirt wurde.

Schwach rosa gefärbte Blättchen vom Schmp. 146°. In der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; in der Wärme leicht in Methylalkohol, Eisessig und Benzol; schwer löslich in Ligroin.

0.1092 g Sbst.: 0.1032 g Ag Br.

$C_{16}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 40.0. Gef. Br 40.2.

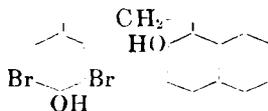
β-Naphtol. Zur Verarbeitung gelangten 3 g Pseudophenol und 1.3 g β-Naphtol. Die Temperatur wurde während der Reaction auf 120—140° gehalten. Das beim Verreiben mit Benzol erhaltene Product liess sich am besten aus Toluol umkrystallisiren.

Röthlich gefärbtes Krystallpulver; in der Kälte leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig; in der Hitze in Benzol, Toluol und Chloroform; sehr schwer in Ligroin. Schmp. 168—169°.

0.1117 g Sbst.: 0.1041 g Ag Br.

$C_{17}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 39.2. Gef. Br 39.7.

Der Körper ist, wie zu erwarten war, ein Monoderivat, dem man nach Analogien die Formel



ertheilen kann.

Das in üblicher Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene Diacetat dieses Phenols krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadelchen, die bei 159—160° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol; schwerer in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin.

0.1411 g Sbst.: 0.1081 g Ag Br.

$C_{21}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 32.5. Gef. Br 32.6.

Greifswald, Chemisches Institut.