

657. W. Autenrieth und Paul Mühlingshaus:
 Ueber die Einwirkung von Phosphor-Pentabromid und -Penta-
 chlorid auf Phenolalkyläther.

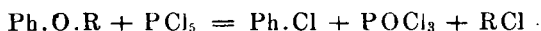
[Aus der medicin. Abtheilung des Univ.-Laboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 15. November 1906.)

Nach den freilich nur spärlich vorliegenden Angaben in der Literatur wirkt Phosphorpentachlorid in der Kälte auf Alkyläther nicht ein, wohl aber bei höherer Temperatur, und zwar soll es dieselben spalten, sodass neben Phosphoroxychlorid Alkylchloride gebildet werden. Auf diese Weise hat Bachmann¹⁾ mit Hilfe von Phosphorpentachlorid das Diäthylacetal in Monochloräther und Aethylchlorid gespalten:



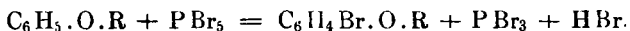
Man sollte denken, dass, in Analogie mit den Alkyläthern, auch die Phenolalkyläther durch dasselbe Reagens nach dem Schema:



in Alkylchloride und Chlorbenzole zerlegt werden.

Schon vor mehreren Jahren hat der Eine von uns²⁾, anlässlich einer Untersuchung von Chinoxalinäthern mit einer Aethoxygruppe im Benzolkern, gefunden, dass diese Annahme für derartige Aether nicht zulässig ist. — Wir haben diese Versuche aufgenommen und auch das Phosphorpentabromid zu unseren Untersuchungen herangezogen, die im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen geführt haben.

Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid wirken auf Phenolalkyläther, entweder schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, sehr lebhaft ein, indem unter reichlicher Entwicklung von Halogenwasserstoff neben Phosphortribromid bezw. Phosphortrichlorid im Benzolkern bromirte bezw. chlorirte Phenoläther entstehen. Die Reaction verläuft hierbei ausschliesslich im Sinne der folgenden Gleichung:



Von den untersuchten Aethern reagiren besonders die Naphtoläther ausserordentlich leicht mit den beiden Halogenphosphorverbindungen. — Alle diese Reactionen treten also weit unterhalb der Dissociationstemperatur des Phosphorpentachlorids bezw. Phosphorpentabromids ein. Eine Spaltung der Phenoläther, wie eine solche bei den Alkyläthern eintreten soll, konnte bei unseren Versuchen nicht beobachtet werden, ebensowenig erfolgte eine Substitution von Wasserstoff

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 39.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1895.

in der Seitenkette. — Um zu sehen, ob irgend welche anderen Substituenten im Benzolkern ausser der Alkyläthergruppe obige Reaction der Phenoläther beeinflussen würden, haben wir auch *p*-Kresyläthyläther, *p*-Chlorphenetol, *p*-Bromanisol und *p*-Bromphenetol auf ihr Verhalten gegen Fünffach-Brom- und Chlor-Phosphor untersucht. Wesentlich anders haben sich diese substituirten Phenoläther hierbei nicht verhalten; nur war bei manchen, wie von vornherein anzunehmen war, ein längeres Erhitzen des betreffenden Gemisches auf dem Wasserbade nothwendig.

Da die chlorirten und bromirten Phenol- und Naphtol Aether durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Einschlussrohr leicht gespalten werden, so kann die von uns beschriebene Reaction unter Umständen auch zur Gewinnung bromirter und chlorirter Phenole und Naphtole von bestimmter Constitution Verwendung finden.

Ausführung. In den betreffenden Phenol- oder Naphtol-Aether (1 Mol.), der sich in einer trocknen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Kochflasche befindet, trägt man das gut getrocknete und vorher zerriebene Phosphor-Pentabromid oder -Pentachlorid (1 Mol.), jeweils in kleinen Mengen, ein und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Dann erhitzt man das Gemisch noch kurze Zeit, etwa 10—15 Minuten, auf dem Wasserbade, d. h. so lange, bis der Halogenphosphor gelöst und die anfänglich meist heftig einsetzende Entwicklung von Halogenwasserstoff nahezu beendigt ist. In den meisten Fällen erhält man hierbei eine röthlich bis bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die zur Zersetzung des gebildeten Phosphor-Tribromids bzw. -Trichlorids mit viel kaltem Wasser geschüttelt wird, wobei sich der bromirte oder chlorirte Phenolalkyläther ausscheidet, der mit Aether ausgeschüttelt und durch fractionirte Destillation oder, falls er fest ist, durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird. Die Ausbeute an halogenirtem Phenoläther ist meist eine recht befriedigende und beträgt manchmal 90 pCt. und mehr von der Theorie. Statt das bei dieser Reaction gebildete Phosphortribromid bzw. Phosphortrichlorid mit Wasser zu zersetzen, kann es auch aus dem Reactionsgemisch abdestillirt werden.

Beschreibung der Versuche.

Phenetol und Phosphorpentabromid.

In der Kälte wirken beide Stoffe sehr träge auf einander ein; es erfolgt aber recht lebhaft Reaction bei gelindem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade, indem sich der Bromphosphor unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff in wenigen Minuten auflöst. Beim Arbeiten in der oben angegebenen Weise wurden aus 25 g Phenetol (1 Mol.) und 100 g Phosphorpentabromid (1 Mol.)

35 g eines Bromphenetols vom Sdp. 225—226° erhalten, das folgende Analysenwerthe lieferte.

0.1866 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.0310 g H₂O.

C₈H₉BrO. Ber. C 47.78, H 4.47.

Gef. » 47.82, » 4.82.

Wie von vornherein anzunehmen war, musste das von uns erhaltene bromirte Phenetol das *p*-Bromphenetol sein; für dieses hat freilich Lippmann¹⁾ einen erheblich höheren Siedepunkt, nämlich den von 233° angegeben, während unser Präparat zwischen 225—226° (uncorr.) fast unzersetzt überdestillirte. Wir haben daher das von uns dargestellte Bromphenetol mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 180° gespalten und hierbei in der That reines *p*-Bromphenol vom Sdp. 235—236° erhalten. Zur näheren Charakterisirung des Letzteren haben wir durch Schütteln desselben mit Natrienlauge und Benzoylchlorid den Benzoesäure-*p*-Bromphenylester, C₆H₅.CO₂.C₆H₄Br(1.4), dargestellt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den gleichen scharfen Schmelzpunkt von 102° zeigte wie ein zum Vergleiche aus reinem *p*-Bromphenol dargestelltes Benzoylderivat. Das aus Phenetol mit Hilfe von Fünffach-Bromphosphor erhaltliche Bromphenetol ist also das Paraderivat. Der Benzoesäure-*p*-bromphenylester bildet weisse, glänzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche, in Wasser unlösliche Krystallblättchen.

0.1760 g Sbst.: 0.1202 g AgBr.

C₁₃H₉BrO₂ Ber. Br 28.85. Gef. Br 29.06.

Anisol und Phosphorpentabromid.

Wie bei dem entsprechenden Versuche mit Phenetol verläuft auch beim Anisol die Reaction in der Kälte nur träge, um aber schon bei ganz gelindem Erwärmen recht stürmisch zu werden. Kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade genügt dann, um die Reaction zu Ende zu führen. Auch hierbei ist die Ausbeute an Bromanisol ausgezeichnet, denn aus 25 g Anisol (1 Mol.) und 100 g Fünffach-Bromphosphor (1 Mol.) wurden 36 g reines, bei 213—216° (uncorr.) übergehendes *p*-Bromanisol erhalten, was 90 pCt. der Theorie entspricht.

0.1650 g Sbst.: 0.2636 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.2594 g Sbst.: 0.2582 g AgBr.

C₇H₇BrO. Ber. C 44.94, H 3.74, Br 42.75.

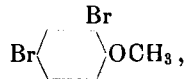
Gef. » 44.43, » 3.91, » 42.26.

Durch Spaltung mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr und Darstellung des Benzoylderivates vom abgespaltenen Bromphenol, wo-

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1870, 548.

bei glänzende Blättchen vom Schmp. 102° erhalten wurden, liess sich das von uns mit Hilfe von Phosphorpentabromid dargestellte Bromanisol als Paraderivat erkennen.

Lässt man zwei Moleküle Phosphorpentabromid auf 1 Molekül Anisol einwirken, so ist die Reaction bei schwachem Erwärmen ebenfalls in wenigen Minuten beendigt; beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Eiswasser wird es fest und liefert, aus Alkohol krystallisiert, glänzende, bei $49-50^{\circ}$ schmelzende Krystallblättchen eines Dibromanisols, das mit dem 2.4-Dibromanisol,



identisch ist; es zeigte nämlich den von Koerner für das Letztere angegebenen Schmelzpunkt. — Die Ausbeute an Dibromanisol erreichte bei unserem Versuche nahezu den theoretischen Werth.

0.555 g Sbst.: 0.77 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}$. Ber. Br 60.14. Gef. Br 59.02.

p-Bromphenetol und Phosphorpentabromid.

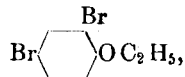
Auch in das Molekül des Phenetols lässt sich mit Hilfe von Phosphorpentabromid noch ein zweites Bromatom leicht einführen, wenn man das Gemisch von *p*-Bromphenetol und Phosphorpentabromid, im Verhältnisse gleicher Moleküle, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Schütteln des Reactionsgemisches mit viel kaltem Wasser erhielten wir eine krystallinische Masse, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol grosse, rhombische Tafeln vom Schmp. 50° lieferte und die nach dem Analysenergebnis aus einem Dibromphenetol bestand.

0.1630 g Sbst.: 0.2078 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.2006 g Sbst.: 0.2680 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$. Ber. C 34.80, H 2.85, Br 57.13.

Gef. » 34.76, » 2.83, » 56.80.

Die Ausbeute an Dibromphenetol ist gut; aus 20 g *p*-Bromphenetol wurden 21 g reines Dibromderivat erhalten; zweifelsohne liegt in der von uns erhaltenen Substanz das 2.4-Dibromphenetol,



vor. Es ist leicht löslich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln und besitzt einen nicht unangenehmen, fenchelartigen Geruch.

Phenetol und Phosphorpentachlorid.

Durch einen vorläufigen Versuch hatte der Eine von uns schon früher nachgewiesen, dass beide Stoffe schon bei gelindem Erwärmen

auf einander einwirken. Bei Wiederholung dieses Versuches mit genau äquivalenten Mengen Phenetol und Phosphorpentachlorid fauden wir die frühere Beobachtung bestätigt; bei 30—40° trat eine lebhaftere Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, und zwischen 75—90° destillierte das gebildete Phosphortrichlorid über; aus dem Destillationsrückstande konnte mit guter Ausbeute ein Chlorphenetol als ein farbloses, zwischen 212—214° siedendes, aromatisch riechendes Oel erhalten werden, das bestimmt das Paraderivat war. Bei dessen Spaltung mit concentrirter Salzsäure wurde nämlich *p*-Chlorphenol erhalten, das beim Benzoyliren nach Schotten-Baumann ein aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirendes Benzoylderivat lieferte. Dieser Benzoëssäure-chlorphenylester zeigte den gleichen Schmelzpunkt 86° wie das aus reinem *p*-Chlorphenol dargestellte Benzoylderivat. Beilstein und Kurbatow¹⁾ haben für das *p*-Chlorphenetol den Siedepunkt zu 210—212° angegeben.

Ein zweites Chloratom lässt sich, wenn auch nicht so leicht, in das Molekül des *p*-Chlorphenetols einführen, wenn man dieses (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) längere Zeit im Wasserbade erhitzt; sehr wahrscheinlich entsteht hierbei 2,4-Dichlorphenetol.

p-Kresyläthyläther und Phosphorpentabromid.

Um das Ausgangsmaterial, den *p*-Kresyläthyläther, darzustellen, löst man 7 g Natrium in 100 ccm Alkohol, fügt erst 30 g *p*-Kresol, dann 30 g Bromäthyl hinzu und kocht schliesslich das Gemisch unter Rückfluss. Der reine *p*-Kresyläthyläther destillirte zwischen 187—189° über. Ausbeute fast quantitativ. Wie die bereits behandelten Phenolalkyläther reagirt auch der *p*-Kresyläthyläther beim gelinden Erwärmen äusserst lebhaft mit Phosphorpentabromid; man erhält einen Monobrom-*p*-Kresyläther, $C_6H_3(CH_3)(Br)(OC_2H_5)$, als eine schwere, farblose, bei 239—240° siedende Flüssigkeit. Ausbeute gut; aus 10 g *p*-Kresyläther wurden 13 g reiner, bromirter Aether erhalten.

0.1784 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2918 g Sbst.: 0.2554 g AgBr.

C₉H₁₁BrO. Ber. C 50.25, H 5.11, Br 37.21.

Gef. » 50.59, » 5.04, » 37.26.

Sehr wahrscheinlich liegt in dem von uns erhaltenen Aether der Aethyläther des 3-Bromkresols vor (CH₃ = 1, Br = 3, OC₂H₅ = 4).

¹⁾ Ann. d. Chem. 176. 30.

0.2860 g Sbst.: 0.3904 g AgCl.

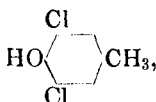
$C_9H_{11}Cl_2O$. Ber. Cl 34.44. Gef. Cl 33.61.

Bei der Spaltung mit concentrirter Salzsäure lieferte sie nämlich ein Dichlor-*p*-Kresol, das unter einem Druck von 27 mm zwischen 130—136° überging, in der Vorlage krystallinisch erstarrte und beim Umkrystallisiren aus Wasser von 60° in langen, sehr feinen, bei 59° schmelzenden Nadelchen erhalten wurde.

0.1760 g Sbst.: 0.2816 g AgCl.

$C_7H_6Cl_2O$. Ber. Cl 40.08. Gef. Cl 39.30.

Dieses Dichlorkresol dürfte mit dem 3.5-Dichlor-*p*-Kresol ($CH_3 = 1$),

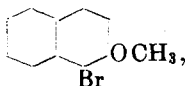


identisch sein.

β -Naphtholmethyläther und Phosphorpentabromid

reagiren schon in der Kälte äusserst lebhaft mit einander; beim gelinden Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade ist die Reaction in wenigen Minuten beendet; giesst man es alsdann in kaltes Wasser, so scheidet sich der bromirte β -Naphtholmethyläther krystallinisch aus und wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol, besser aus Petroläther, in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 84—85° erhalten. Die Ausbeute an bromirtem β -Naphtholmethyläther ist bei dieser glatt verlaufenden Reaction nahezu quantitativ. Aus 16 g Naphtoläther (1 Mol.) und 45 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) wurden 18 g reiner bromirter Aether erhalten.

In Analogie mit der Reaction zwischen β -Naphtholmethyläther und Phosphorpentachlorid, wobei das Chlor ausschliesslich in die 1-Orthostellung eintritt unter Bildung von 1-Chlor-2-naphtholmethyläther, wird der von uns mit Hilfe von Phosphorpentabromid erhaltene bromirte Naphtoläther vom Schmp. 83—84° den 1-Brom-2-naphtholmethyläther,



darstellen.

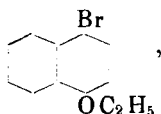
0.1866 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$C_{11}H_9BrO$. Ber. C 55.72, H 3.79.

Gef. » 55.89, » 3.75.

α -Naphtholäthyläther und Phosphorpentabromid

reagiren ebenfalls bereits in der Kälte lebhaft mit einander, doch ist ein etwa $\frac{1}{4}$ -ständiges Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade nothwendig, bis alles Phosphorpentabromid gelöst und die Reaction beendigt ist. Beim Eingiessen des Reactionsgemisches in viel kaltes Wasser scheidet sich dann der bromirte α -Naphtholäthyläther im festen Zustande aus, und in der abfiltrirten wässrigen Flüssigkeit lässt sich reichlich phosphorige Säure nachweisen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Brom- α -Naphtholäthyläther in weissen, bei 48° schmelzenden Prismen erhalten. In Analogie mit den einfachen Phenoläthern, bei welchen das Halogen bei den Versuchen mit Fünffach-Chlor- und -Brom-Phosphor jeweils in die Parastellung zur Aethergruppe tritt, dürfte das von uns dargestellte Naphtolderivat der 4-Brom-1-naphtholäthyläther,



sein, also der Aethyläther des von Frédéric Reverdin und Kauffmann¹⁾ zuerst dargestellten 4-Brom-1-naphtol. Es ist uns bis jetzt nicht geglückt, dieses Naphtol aus seinem Aether zu gewinnen, denn beim Erhitzen des Letzteren mit concentrirter Salzsäure auf 200° trat eine weitgehende Zersetzung ein unter reichlicher Bildung harziger Substanzen, aus welchen eine einheitlich zusammengesetzte, krystallisirende Substanz nicht isolirt werden konnte. Analyse des 4-Brom-1-naphtholäthyläthers.

0.1808 g Sbst.: 0.3858 g CO_2 0.0730 g H_2O . — 0.2278 g Sbst.: 0.1686 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}$. Ber. C 57.39, H 4.38, Br 31.87.
Gef. » 58.19, » 4.59, » 31.40.

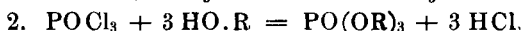
 α -Naphtholäthyläther und Phosphorpentachlorid

treten beim gelinden Erwärmen ebenfalls leicht mit einander in Reaction und zwar wahrscheinlich unter Bildung von zwei monochlorirten α -Naphtholäthyläthern, von welchen der eine unter Atmosphärendruck zwischen 302 und 306° unter ganz geringer Zersetzung überdestillirt, während der andere über 360° siedet. Beide sind noch nicht näher untersucht worden.

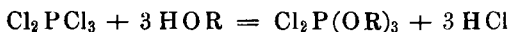
Die vorliegende Arbeit ist im Anschluss an eine andere entstanden, die bezweckte, das Verhalten des Fünffach-Brom- und -Chlorphosphors gegen Phenole näher zu studiren. Häufig wird bei diesen

¹⁾ Diese Berichte 28, 3054 [1895].

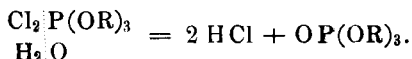
Reactionen die Hydroxylgruppe der Phenole entweder garnicht durch Halogen ersetzt, oder aber die Ausbeute an Halogenbenzol ist eine äusserst geringe, da der Hauptsache nach Phosphorsäurephenylester entstehen, auch wenn man mit einem Phosphor-Pentabromid resp. -Pentachlorid arbeitet, das nahezu frei von Oxybromid bezw. Oxychlorid ist. Die Reaction scheint zum Theil im Sinne der beiden folgenden Gleichungen einzutreten:



Unter gewissen Bedingungen dürften, wenigstens bei den Reactionen zwischen Phenolen und Phosphorpentachlorid, nach Gleichung



»Phosphordichloride« der allgemeinen Formel $(\text{RO})_3\text{PCl}_2$ entstehen, die sich mit Wasser ausserordentlich leicht umsetzen unter Bildung der entsprechenden Phosphorsäureester:



Phosphorpentabromid wirkt auf manche freien Phenole zum Theil bromirend ein, so dass im Wesentlichen Bromphenole und deren Phosphorsäureester gebildet werden.

Ueber Versuche, die von uns in dieser Richtung ausgeführt wurden, hoffen wir bald ausführlicher berichten zu können.

658. Carl Bülow: Zur Kenntniss des sogenannten »Dihydro-tetrazins«. Condensation von 1-N-Amido-3.4-triazol mit Acetonylacetone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. November 1906.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ habe ich bewiesen, dass das sogenannte »Dihydro-tetrazin« von Hantzsch und Silberrad in Wahrheit 1-N-Amido-3.4-triazol oder N-Amido- β, β' -pyrroldiazol ist, da es sich mit Diacetbernsteinsäureester zum 1.1-N,N-Triazol-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester condensiren lässt. Diese Substanz zeigt, sowie die ganz überwiegende Mehrzahl aller Pyrrolderivate, welche durch Condensation von Amidinen mit dem genannten 1.4-Diketon hergestellt werden können, keine der bekannten Pyrrolreactionen in besonders charakteristischer Weise. Erst wenn die an

¹⁾ Bülow, diese Berichte 39, 2618 [1906].