

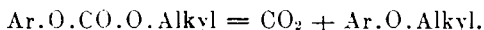
## 332. Alfred Einhorn:

## Über ein neues Verfahren zur Alkylierung der Phenole.

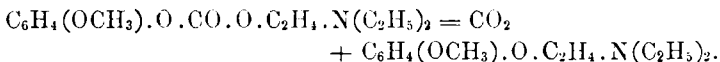
[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni 1909.)

Beim Studium der gemischten Kohlensäureester der Phenole, welche eine Alkylgruppe enthalten, habe ich die Beobachtung gemacht, daß sie beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und in die alkylierten Phenole übergehen, gemäß folgender Gleichung:



Die Reaktion verläuft zwar in vielen, aber nicht in allen Fällen, glatt, und es wurde zuweilen die Entstehung von Nebenprodukten beobachtet, auch vollzieht sie sich bei den verschiedenen gemischten Carbonaten nicht immer mit der gleichen Schnelligkeit. Während z. B. bei den basischen Kohlensäureestern, welche sich durch Einwirkung der Dialkylaminoäthanole auf die Kohlensäurechloride der Phenole darstellen lassen, häufig, wie z. B. beim Guajacolkohlen-säurediäthylaminoäthylester schon ein- oder höchstens zweimaliges Destillieren im Vakuum genügt, um die Kohlensäure vollständig abzuspalten und die Verbindung in Diäthylaminoäthyl-guajacol überzuführen,



ist bei anderen nichtbasischen Kohlensäureestern, z. B. dem Guajacolkohlen-säure-methylester 28-stündiges, dem  $\beta$ -Naphtholkohlen-säure-methylester 36-stündiges und bei anderen oft mehrtägiges Erhitzen zum Sieden unter Atmosphärendruck erforderlich, um unter Abspaltung von Kohlensäure die Alkylwanderung, also die Bildung von Guajacolumethyläther,  $\beta$ -Naphtholmethyläther usw. zu bewirken.

Außer den schon genannten Verbindungen wurden, um noch einige Beispiele anzuführen, noch der Resorcin-mono- und dikohlensäure-äthylester, ferner die gemischten Carbonate aus Diäthylamino-äthanol und Thymol, Eugenol, Isoeugenol, Salicylsäureester, *p*-Oxybenzoesäure-methylester usw. in den Kreis der Untersuchung gezogen, wobei in jedem Fall die Alkylierung des betreffenden Phenols bewerkstelligt werden konnte. Es liegt somit, wie es scheint, eine ganz allgemeine Methode zur Alkylierung der Phenole vor, die es in vielen Fällen auch gestattet, im Alkyl substituierte Alkylphenole darzustellen.

Im scheinbaren Widerspruch zu diesen Beobachtungen steht eine Angabe im D. R. P. Nr. 99057, nach welcher der Guajacolkohlen-säureäthylester beim Erhitzen in Guajacolcarbonat übergeht. Bei der Nachprüfung der betreffenden Angaben habe ich gefunden, daß dieselben zwar richtig, aber unvollständig sind, und daß beim Erhitzen von Guajacolkohlen-säure-äthylester neben Guajacol und Guajacolcarbonat nicht nur Äthylguajacol entsteht, sondern daß dieses sogar das Hauptprodukt der Reaktion darstellt.

Kocht man den Guajacolkohlen-säure-äthylester, dessen Siedepunkt bei  $261^{\circ}$  gefunden wurde, 24 Stunden unter Rückfluß, so findet nur eine geringe Zersetzung statt, deshalb wurde er 7 Tage unter Atmosphärendruck erhitzt und die Reaktionsmasse dann in Äther aufgenommen und ihr mit verdünnter Natronlauge zunächst regeneriertes Guajacol entzogen. Bei der Destillation des Rückstandes der Ätherlösung ging dann bis  $241^{\circ}$  ein Öl über, während im Destillationskolben Guajacol-carbonat hinterblieb, welches nach dem UmkrySTALLISIEREN aus Alkohol bei  $87^{\circ}$  schmolz. Aus dem öligen Hauptprodukt der Reaktion ließ sich durch weitere fraktionierte Destillation reines Äthyl-guajacol vom Sdp.  $207-209^{\circ}$  gewinnen.

0.4049 g Sbst.: 1.0518 g  $\text{CO}_2$ , 0.2794 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.84, » 7.66.

Da Tiemann und Hoppe<sup>1)</sup> den Siedepunkt etwas höher, nämlich bei  $213^{\circ}$ , angeben, habe ich nach ihrer Vorschrift Äthylguajacol dargestellt und gefunden, daß es genau wie das aus dem Guajacolkohlen-säure-äthylester dargestellte Präparat bei  $207-209^{\circ}$  siedet.

Über die Details dieser in Gemeinschaft mit den HHrn. Bockmühl, Ladisch und Rothlauf in den letzten Jahren angestellten Untersuchungen soll an anderer Stelle demnächst ausführlich berichtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **14**, 2017 [1882].