

## 19. W. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow: Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Phenol bei hohen Temperaturen und Drucken (eine neue Bildungsweise des Xanthen<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

Zahlreiche Arbeiten einer Reihe von Forschern (W. Ipatiew, F. Fischer u. a.) zeigen, daß der Druck ein außerordentlich wichtiger Faktor ist, der oft den Charakter der Reaktionen vollständig verändert und dieselben zu ganz anderen Resultaten führt, als wenn sie unter gewöhnlichem Druck verlaufen. Es war deshalb interessant zu untersuchen, welchen Verlauf die kürzlich von E. Briner, W. Plüss und H. Paillard<sup>2)</sup> beschriebene, sehr eigenartige Reaktion unter Druck nehmen würde. Die genannten Autoren zeigten, daß beim Leiten der Dämpfe von Phenol und Methylalkohol durch ein auf 410–440° erhitztes, mit Aluminiumhydroxyd beschicktes Rohr eine Dehydratisierungs- und Kondensations-Reaktion stattfindet, die zur Bildung von Hexamethyl-benzol führt.

Die Reaktion zwischen Phenol und Alkoholen unter verschiedenen Bedingungen ist im übrigen schon viel früher von verschiedenen Forschern untersucht worden. So hat bereits Liebmann<sup>3)</sup> darauf hingewiesen, daß beim Erhitzen eines Gemisches aus Phenol und Isobutylalkohol in Gegenwart einer großen Menge ZnCl<sub>2</sub> bis auf 180° am Rückflußkühler *p*-Isobutylphenol entsteht, und B. Fischer<sup>4)</sup> erhielt, als er *tert.*-Amylalkohol mit Phenol unter analogen Bedingungen erhitzte, *p*-*tert.*-Amylphenol. Ferner zeigte Errera<sup>5)</sup>, daß beim Erhitzen von Phenol mit Äthylalkohol unter (geringem) Druck *p*-Äthylphenol und *p*-Äthylphenetol erhalten werden, usw.

Alle diese Reaktionen führen stets zur Bildung eines alkylierten Phenols, in welchem sich das Alkyl in *para*-Stellung zum Hydroxyl befindet. Desgleichen entstehen *p*-Alkylphenole aus Alkylphenyläthern bei der Einwirkung von AlCl<sub>3</sub>, wie dies von C. Hartmann und L. Gattermann<sup>6)</sup> am Beispiel des Isobutylphenyläthers nachgewiesen wurde; hierbei bildete sich in geringer Menge auch *p*-Isobutylphenol.

Die von uns unternommenen Versuche, bei welchen ein Gemisch von Phenol, Methylalkohol und Aluminiumhydroxyd in einem Hochdruck-Apparat unter 220 Atm. (Maximum) auf 440° erhitzt wurde, führten zu anderen Resultaten, als die von Briner, Liebmann usw. Unter unseren Versuchs-Bedingungen bestanden die Reaktionsprodukte aus *o*-Kresol (*m*- und *p*-Kresol fehlten völlig), Anisol und Xanthen; in geringen Mengen entstanden hierbei außerdem noch Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohle, sowie Spuren Benzol. Hexamethyl-benzol konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bildung des Anisols kann man wohl durch direkte Ätherifizierung des Phenols mit Methylalkohol unter dem Einfluß der Tonerde erklären, analog der Reaktion von Sabatier und Mailhe<sup>7)</sup>, die aber

<sup>1)</sup> Die Resultate dieser Arbeit sind zum Teil in einer vorläufigen Mitteilung von W. Ipatiew, N. Orlow und G. Rasuwajew, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1576 [1925], veröffentlicht worden.

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **7**, 1046–1056. <sup>3)</sup> F. 1482 [1881], **15**, 150 [1882].

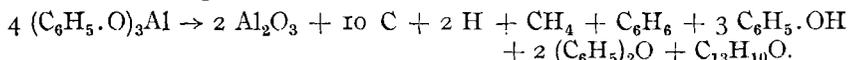
<sup>4)</sup> B. **26**, 1646 [1893]. <sup>5)</sup> Gazz. chim. Ital. **14**, 1484. <sup>6)</sup> B. **25**, 3531 [1892].

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 359 [1910].

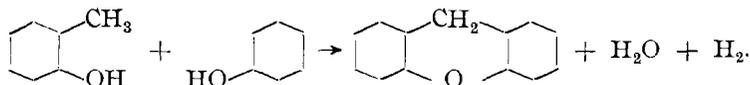
mit Thoriumoxyd ausgeführt wurde. Desgleichen erhielt auch Briner<sup>8)</sup> über Thoriumoxyd (abweichend von der Tonerde) nur flüssige Produkte, und darunter Anisol.

Die Bildung von *o*-Kresol könnte durch direkte Alkylierung des Phenols, analog den Reaktionen von Liebmann, Fischer usw., ihre Erklärung finden, wobei jedoch die hohe Temperatur und der Druck die Bildung der *ortho*- und nicht der *para*-Verbindung begünstigen dürften. Man kann jedoch die Bildung des *o*-Kresols auch durch Isomerisierung des Anisols erklären. Ein Vergleichsversuch zeigte uns, daß beim Erhitzen des Anisols unter Druck neben den gewöhnlichen Produkten seines Zerfalls, Phenol und Äthylen, auch *o*-Kresol entsteht. Erhitzt man den Äther unter unseren Versuchsbedingungen, so wird also auch, abweichend von den Versuchen von Hartmann und Gattermann, die Bildung einer *ortho*-Verbindung beobachtet.

Was nun das Xanthen betrifft, so kann seine Entstehung verschieden gedeutet werden. Gladstone und Tribe<sup>9)</sup>, sowie Möhlau<sup>10)</sup> haben gezeigt, daß beim Destillieren von Aluminiumphenolat neben anderen Produkten stets auch Xanthen gebildet wird:



In der Annahme, daß auch unter unseren Versuchsbedingungen eine ähnliche Reaktion stattfinden könnte, erhitzen wir Phenol allein mit Tonerde. Wir fanden aber unter den Reaktionsprodukten nur Diphenylenoxyd und eine geringe Menge Diphenyläther. Die größere Wahrscheinlichkeit spricht also für die Annahme, daß das Xanthen nach einer von Graebe<sup>11)</sup> beschriebenen Reaktion, nämlich aus einem Gemisch von Phenol und *o*-Kresol unter dem Einfluß von wasser-entziehenden Mitteln (bei Graebe  $\text{AlCl}_3$ ) sich bildet:



In der Tat wurde bei einem Sonderversuch, bei welchem ein Gemisch von *o*-Kresol und Phenol in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd auf  $440\text{--}450^\circ$  erhitzt wurde, neben Wasserstoff in geringer Menge auch Xanthen erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Die bei der Untersuchung verwendeten Präparate stammten von Kahlbaum. Zu einem Versuch wurden meist auf 1 Gew.-Tl. Phenol 6 Gew.-Tle. Methylalkohol genommen. Die Menge des Aluminiumhydroxyds betrug bei jedem Versuche  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{60}$  vom Gewicht des Phenol-Alkohol-Gemisches. Versuchs-Temperatur:  $420\text{--}440^\circ$ . Maximaldruck: 220 Atm. Dauer des Erhitzens: bis zu 24 Stdn.

Das nach einer Reihe von Versuchen angehäuften dunkelgefärbte, grün fluoreszierende Kondensat wog, nachdem der überschüssige Methylalkohol abdestilliert war, 850 g. Es wurde einer Destillation unterworfen und ging bei  $90\text{--}320^\circ$  über; im ganzen wurden 800 g Destillat erhalten, der Rest war

<sup>8)</sup> loc. cit.

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **39**, 9.

<sup>10)</sup> B. **49**, 168 [1916].

<sup>11)</sup> B. **16**, 862 [1883].

ein harziger Rückstand. Das Destillat enthielt noch Phenol, das nicht in Reaktion getreten war. Es wurde mit Natronlauge behandelt und die Kohlenwasserstoff-Schicht durch mehrfaches Schütteln mit Äther extrahiert. Die Phenolat-Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Phenol-Schicht in einem Scheidetrichter abgetrennt. Die Äther-Extrakte und die Phenole wurden mit geschmolzenem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Die mit einem Dephlegmator destillierten Phenole gaben:

I. Fraktion:	bis $183^\circ$ . . . . .	480 g
II. „	: $183$ — $193^\circ$ . . . . .	56 g
		536 g.

Der Phenol-Gehalt in der II. Fraktion ergibt sich entsprechend dem Schmelzpunkt nach der Tabelle von Raschig<sup>12)</sup> zu 45%. Den Rest bilden Kresole; schon aus dem Geruch läßt sich die Gegenwart von *o*-Kresol feststellen.

Aus der II. Fraktion wurde eine Fraktion  $188$ — $193^\circ$  ausgeschieden. 5 g dieser Fraktion wurden  $2\frac{1}{2}$  Stdn. mit 20 g Kali und etwas  $\text{CuO}$  bei  $210^\circ$  bis  $250^\circ$  verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wurde destilliert; hierbei ging Salicylsäure in einer dem *o*-Kresol annähernd entsprechenden Menge über. Es wurde also bei unserem Versuch tatsächlich auch *o*-Kresol gebildet. Die Ausbeute an *o*-Kresol beträgt ca. 6—7% vom Gewicht des verwendeten Phenols.

Versuche zum Nachweis von *p*-Kresol durch Darstellung des Bariumsalzes der Sulfonsäure und von *m*-Kresol nach Raschig verliefen negativ.

Die Äther-Extrakte wurden nach dem Abdestillieren des Äthers mit einem Dephlegmator fraktioniert und gaben folgende Fraktionen:

I.	$80$ — $150^\circ$ . . . . .	2.5 g
II.	$150$ — $200^\circ$ . . . . .	48 g
III.	$200$ — $250^\circ$ . . . . .	11 g
IV.	$250$ — $320^\circ$ . . . . .	22 g
		83.5 g

Die letzte Fraktion erstarrte bei der Destillation schon im Rohr zu einer gelblichweißen, salben-artigen Masse.

Die I. Fraktion enthielt Spuren Benzol. Aus der II. Fraktion wurde ein bei  $152$ — $154^\circ$  siedender Anteil herausfraktioniert, welcher den charakteristischen Geruch des Anisols aufwies. Die Bestimmung der Methoxyl-Zahl nach Zeisel gab 27.83%  $\text{OCH}_3$ , berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3$  : 28.70%  $\text{OCH}_3$ .

Die IV. Fraktion wurde mit siedender Natronlauge behandelt, der Niederschlag abfiltriert und vielfach aus Alkohol umkrystallisiert; so wurden farblose Krystalle vom Schmp.  $101^\circ$  und dem angenehmen Xanthen-Geruch erhalten. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure zeigte grüne Fluoreszenz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ . Ber. C 85.71, H 5.49. Gef. C 86.26, 86.29, H 5.76, 5.69.

#### Verhalten des Anisols beim Erhitzen.

Anisol wurde in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd und Wasserstoff (Maximaldruck: 200 Atm.) 36 Stdn. auf  $440^\circ$  erhitzt. Nach beendigter Reaktion

<sup>12)</sup> Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungs-Methoden, Bd. III, S. 272.

wurde in den Gasen Äthylen, in den flüssigen Produkten unverändertes Anisol, sowie Phenol gefunden; im letzteren wurde durch Schmelzen mit KOH + CuO (Bildung von Salicylsäure) die Gegenwart von *o*-Kresol nachgewiesen.

#### Verhalten von Phenol beim Erhitzen mit *o*-Kresol.

Ein äquimolekulares Gemisch von Phenol mit *o*-Kresol wurde 10 Stdn. mit Aluminiumhydroxyd auf 440–450° erhitzt (Maximaldruck: 125 Atm.). Bei diesem Versuch wurden in geringen Mengen ein Gas (Wasserstoff) und ein festes Kondensat, das nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmp. 99° aufwies, erhalten. Das Produkt löste sich in Schwefelsäure mit grüner Fluoreszenz und besaß den Geruch des Xanthen. Die Ausbeute an Xanthen betrug etwa 2% vom Gewicht der verwendeten Phenole.

$C_{13}H_{10}O$ . Ber. C 85.71, H 5.49. Gef. C 85.27, H 5.77.

#### Verhalten des Phenols beim Erhitzen.

Phenol wurde mit Aluminiumhydroxyd 10 Stdn. auf 480–500° erhitzt (Maximaldruck: 200 Atm.). Bei diesem Versuch wurden in geringen Mengen Wasserstoff und ein in Natronlauge unlösliches, festes Kondensat erhalten. Der im Vergleich zu den früheren Versuchen verschiedene Geruch wies auf die Gegenwart von Diphenyläther hin. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisierten Kondensates (74°), sowie die Analysenwerte lassen annehmen, daß ein Gemisch von Diphenylenoxyd mit wenig Diphenyläther vorlag.

$C_{12}H_8O$ . Ber. C 85.71, H 4.75. —  $C_{12}H_{10}O$ . Ber. C 84.70, H 5.88.  
Gef. C 85.11, H 5.1.

Außer den oben erwähnten Produkten wurde bei allen Versuchen die Bildung einer niedrigschmelzenden, in Natronlauge mit tiefblauer Farbe und in Alkohol mit herrlicher dunkelgrüner Fluoreszenz löslichen Verbindung beobachtet. Aus Materialmangel wurde sie nicht näher untersucht. Anscheinend wurden die etwas schwankenden Analysenwerte durch diese, bei der Krystallisation nicht völlig abzutrennende Substanz beeinträchtigt.

Unsere Versuche zeigen also zur Genüge, daß die Reaktion zwischen Methylalkohol und Phenol unter Druck ganz anders verläuft als ohne Anwendung von Druck. Abgesehen von der sekundären Reaktion der Xanthenbildung, wirkt der Druck beim Alkylieren auch richtungs-ändernd, indem er die Alkylgruppe, statt wie gewöhnlich in die *para*-Stellung, in die *ortho*-Stellung lenkt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.