

waren die benutzten Zucker-Konzentrationen zu groß, um eine genaue Berechnung der Zucker-Eiweiß-Bindung zu ermöglichen; sie haben aber als vorläufiges Resultat ergeben, daß eine geringe Kondensation stattfindet. Versuche mit geringeren Zucker-Konzentrationen werden zur Zeit in hiesigem Laboratorium ausgeführt; sobald diese vollendet sind, wird das ganze Versuchsmaterial in den „Comptes rendus du Laboratoire de Carlsberg“ veröffentlicht werden.

177. W. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow: Über die Reaktion zwischen Phenol und *n*-Propylalkohol bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in Leningrad.]

(Eingegangen am 7. März 1927.)

In unserer früheren Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Reaktion zwischen Phenol und Methylalkohol, in Gegenwart von Tonerde unter Druck in einem geschlossenen System und bei einer Temperatur von ungefähr 400° durchgeführt, folgende Produkte liefert: *o*-Kresol, Anisol und, als Produkt einer sekundären Reaktion, Xanthen. Die Reaktion zwischen Phenol und Äthylalkohol verläuft im allgemeinen analog, nur sind die Ausbeuten geringer, und Xanthen oder eine andere analoge Verbindung entsteht überhaupt nicht. Da das von uns gegebene Schema für die Reaktion zwischen Phenol und Methyl- bzw. Äthylalkohol ganz eigenartig und von den bei gewöhnlichem Druck durchgeführten analogen Reaktionen durchaus verschieden ist (vergl. E. Briner, W. Plüss und Paillard²⁾, Sabatier und Mailhe³⁾, Liebmann⁴⁾ u. a.), so schien es uns interessant, den Verlauf der Einwirkung auch bei dem nächsten Homologen der genannten Alkohole, dem *n*-Propylalkohol, zu untersuchen.

Nach dem obenerwähnten Schema könnte man hier die Bildung von *n*-Propyl-phenyl-äther und *o-n*-Propyl-phenol erwarten. Die bei 380–400° unter einem Maximaldruck von 125–130 Atm. ausgeführten Versuche lieferten nach 12-stdg. Dauer ein Kondensat, in welchem bei näherer Untersuchung sich folgende Bestandteile nachweisen ließen: *n*-Propyl-phenyl-äther, Alkyl-phenole, unter denen mit Sicherheit *o-n*-Propyl-phenol konstatiert wurde, ferner die *n*-Propyläther dieser Alkyl-phenole, bedeutende Mengen von Di-*n*-propyläther und von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen; die beiden letztgenannten Produkte verdanken ihre Bildung offenbar der Dehydratisierung und Kondensation des *n*-Propylalkohols. Die Bildung des Dipropyläthers wurde auch früher schon von W. Ipatiew⁵⁾ beim Erhitzen des Propylalkohols mit Tonerde unter Druck beobachtet. Die Entstehung der Polymethylen-Kohlenwasserstoffe ist in diesem Falle völlig analog ihrer Bildung bei der Kondensation des Äthylens oder Isobutylens⁶⁾. Xanthen oder irgendein Analogon konnte bei der Reaktion mit Propylalkohol ebensowenig wie bei der mit Äthylalkohol nachgewiesen werden. Außer zur Bildung des flüssigen Kondensats

1) B. 60, 130 [1927]. 2) Helv. chim. Acta 7, 1046–1056.

3) Compt. rend. Acad. Sciences 151, 359 [1910]. 4) B. 14, 1482 [1881].

5) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 36, 828 [1904].

6) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1420 [1911].

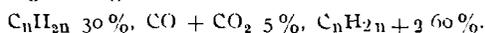
führte die Reaktion auch zur Entwicklung von Gasen, die hauptsächlich aus ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestanden.

Um den Verlauf unserer Reaktion ohne Beteiligung des Druckes aufzuklären, leiteten wir ein Gemisch von 2 Gew.-Tln. Propylalkohol mit 1 Gew.-Tl. Phenol über Tonerde bei 450–500°. Dabei wurde, außer Propylen und unverändertem Phenol, nur in sehr geringer Menge ein braunes, öliges Kondensat erhalten, in dem *n*-Propyl-phenyl-äther nachgewiesen wurde.

Beschreibung der Versuche.

Wir benutzten zu unseren Versuchen Präparate der Firma Kahlbaum. Es wurden auf 1 Gew.-Tl. Phenol gewöhnlich 2 Gew.-Tle. *n*-Propylalkohol genommen. Die Menge der in jedem Versuch angewandten Tonerde betrug $\frac{1}{100}$ – $\frac{1}{60}$ des Gesamtgewichtes an Phenol + Alkohol. Die Versuchs-Temperatur war 380–400°, der maximale Druck 125–130 Atm., die Dauer des Erhitzens: 8–12 Stdn. Der benutzte Hochdruck-Apparat hatte 1 l Inhalt, das zur Reaktion verwendete Gemisch betrug gewöhnlich 330 ccm.

Nach dem Erkalten enthielt die Bombe ungefähr 10 Atm. Gas-Druck. Die Gas-Analyse ergab folgende Resultate:



Die bei jedem einzelnen Versuch entwickelten Gase wurden mit Brom behandelt, das sie absorbierten; das erhaltene Dibromid bestand aus ganz reinem Propylendibromid (Sdp. 141–143°). Das bei einer Reihe von Versuchen angehäufte flüssige Kondensat stellte eine bewegliche, gelblich-braune Flüssigkeit dar, die sich allmählich in 2 Schichten teilte, eine wäßrige und darüber eine ölige. Diese letztere, ungefähr 1500 g, wurde mit Wasser gewaschen und mit 10-proz. Natronlauge behandelt. An oberer Schicht wurden 600 g erhalten. Die untere lieferte nach Zersetzung der Phenolate durch Säure 870 g Phenole. Die erste Fraktionierung der oberen Schicht ergab folgende Resultate:

I. 50–80°	25 g
II. 80–150° (vorwiegend 80–100°)	225 g
III. 150–200°	57 g

Dann wurde, da geringe Zersetzung einsetzte, unter vermindertem Druck (bei 10 mm) weiter destilliert:

IV. 80–220° (vorwiegend 105–150°)	270 g.
---	--------

Durch vielfache weitere Fraktionierungen wurden schließlich die Fraktionen 88–91° und 188–192° isoliert. Ihre Analyse ergab:

Fraktion 88–91°: $(C_3H_7)_2O$. Ber. C 70.67, H 13.72. Gef. C 70.36, 70.45, H 13.70, 13.82.

Fraktion 188–192°: $C_8H_8 \cdot O \cdot C_3H_7$. Ber. C 79.35, H 8.88. Gef. C 79.33, 79.30, H 9.18, 8.92.

Die Fraktion 88–91° zeigte d_4^{20} 0.746 und n_D^{20} 1.3829.

„ „ 188–192° „ d_4^{20} 0.9619 „ n_D^{20} 1.5011.

Die erste Fraktion besteht mithin aus Di-*n*-propyl-äther, die zweite aus *n*-Propyl-phenyl-äther.

Da die erste Prüfung der nicht-phenolischen Teile des Kondensats die Anwesenheit nicht nur von Äthern, sondern auch von Kohlenwasserstoffen erwiesen hatte, die durch Fraktionierung schwer zu trennen sein dürften, so leiteten wir, um die Trennung wenigstens soweit als möglich zu erreichen, die vierte Fraktion (270 g) bei 480–500° zweimal über Tonerde. Hierbei spaltete sich der *n*-Propyl-phenyl-äther, analog dem Anisol und Phenetol, in Phenol und Propylen, und die höchste Fraktion, die anscheinend den Propyläther des *o*-*n*-Propyl-phenols enthielt, lieferte dementsprechend *o*-*n*-Propyl-phenol und Propylen.

Aus den 270 g der in Natronlauge nicht löslichen Schicht erhielten wir bei der ersten Destillation 70 g, bei der zweiten 45 g. Diese letzteren gingen bei 140–260° über; sie enthielten neben gesättigten auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Entfärbung von Kaliumpermanganat), sowie eine geringe Menge sauerstoff-haltiger Verbindungen. Da die Kondensation des Propylens unter Druck, analog der des Äthylens, zur Bildung von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen führen mußte, so behandelten wir, um die letzteren aus dem Gemisch zu isolieren, die Fraktion 140–260° erst mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84, dann mit rauchender Schwefelsäure von 7% SO₃-Gehalt; hierbei gingen $\frac{2}{3}$ der Fraktion in Lösung. Die zurückbleibende Schicht ging bei 160–210° über; sie zeichnete sich durch schwachen Petroleum-Geruch aus, entfärbte Kaliumpermanganat nicht und reagierte auch nicht mit Nitriergemisch.

Die Analyse ergab: d_4^{20} 0.798; n_D^{20} 1.4352.

C₉H₁₂O. Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.31, 85.46, H 14.47, 14.45.

Diese Werte deuten darauf hin, daß die Fraktion ein Gemisch von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen darstellte.

Die aus den Phenolaten durch Säure abgeschiedenen Phenole wurden mit Na₂SO₄ getrocknet. Bei der Destillation siedeten sie bis 240°; sie bestanden zu 70% aus nicht in Reaktion getretenem Phenol. Der Rest war ein dickes Harz, das nicht einmal im Vakuum ohne Zersetzung destilliert werden konnte.

Zur Untersuchung wurde die bei 224–232° siedende Phenol-Fraktion isoliert. Im Kältegemisch erstarrte sie zu einer weichen, krystallinischen Masse; mit Eisenchlorid-Lösung gab sie nur eine äußerst schwache, undefinierbare Färbung.

Die Analyse ergab: d_4^{20} 1.012; n_D^{20} 1.5228.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.35, H 8.88. Gef. C 79.03, 79.1, H 9.28, 9.12.

Durch Methylierung dieser Fraktion mit Dimethylsulfat wurde ihr Methyläther vom Sdp. 210–218° erhalten. Die Oxydations-Schmelze der Fraktion 224–232° mit Ätzkali führte zur Bildung von Salicylsäure; folglich hat die Anwesenheit von *o-n*-Propyl-phenol in dieser Fraktion als bewiesen zu gelten. Die weiten Grenzen der Siedetemperatur dieser Fraktion bei gut stimmenden Analysenzahlen deuten anscheinend auf die mögliche Anwesenheit auch anderer Isomere des *o*-Propyl-phenols hin.

Aus den geschilderten Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß das Schema für die Kondensation des Phenols mit Alkoholen in Gegenwart von Tonerde und unter Druck, welches wir am Beispiel Phenol-Methylalkohol aufgestellt haben, im wesentlichen seine Bedeutung auch für die Umsetzung zwischen Phenol mit *n*-Propylalkohol beibehält. In diesem Falle findet aber, neben der entsprechenden Bildung von Propyl-phenyl-äther und *o*-Propyl-phenol, noch eine Wasser-Abspaltung statt, die mit guter Ausbeute zur Bildung von Di-*n*-propyläther und Propylen, sowie zur Kondensation dieses letzteren zu flüssigen Kohlenwasserstoffen von ungesättigten und Polymethylen-Charakter führt.

Die Untersuchung der Kondensation verschiedener Phenole mit Alkoholen unter Druck wird fortgesetzt.

Leningrad, 1. März 1927.