

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	t	Ausbeute (in g):		Bemerkungen
		an Nitro-cyclohexan	an zurückgewonnenem Cyclohexan	
1	30 <sup>0</sup>	3.5	7	bei Bestrahlung
2	„	3.5	8	ohne „
3	80 <sup>0</sup>	3.5	6	bei „
4	„	3.0	5	ohne „

Nitrierung von *n*-Hexan.

Als Ausgangsmaterial diente *n*-Hexan von Kahlbaum (Sdp. 68—70<sup>0</sup>). Die Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben; für jeden Versuch verwendeten wir 15 g Hexan, 70—85 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 10—15 l CO<sub>2</sub>, die Reaktion dauerte etwa 1 Stde.

Tabelle 4.

Nr. des Versuches	t	Ausbeute (in g):		Bemerkungen
		an Nitro-hexan	an zurückgewonnenem Hexan	
1	25—30 <sup>0</sup>	1.5	4.5	bei Bestrahlung
2	„	1.0	6	ohne „
3	80 <sup>0</sup>	1.0	3	bei „
4	„	1.0	2	ohne „
5	10—12 <sup>0</sup>	0.5	7	bei „
6	„	0.5	8	ohne „

Als Reaktionsprodukt wurde ein *sek.* Nitro-hexan vom Sdp. 175—178<sup>06</sup>) erhalten, das in heißer konz. Natronlauge mit roter Farbe vollkommen löslich war und sich beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung wieder ausschied.

## 268. Otto Behagel und Hans Freiensehner: Umlagerung von Phenol-benzyläthern bei höherer Temperatur.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1934.)

Wie Claisen<sup>1)</sup> gefunden hat, vermögen sich Phenol-allyläther<sup>2)</sup> schon unterhalb ihres Siedepunktes in die isomeren kern-substituierten Phenole umzuwandeln. Es gelang ihm aber nicht — ebensowenig wie schon früher Powell und Adams<sup>3)</sup> —, den Phenol-benzyläther in der gleichen

<sup>6)</sup> Nach Kowalow (Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 26) siedet 2-Nitro-hexan bei 176<sup>0</sup>, 1-Nitro-hexan bei 193—194<sup>0</sup>.

<sup>1)</sup> B. **45**, 3157 [1912]; A. **401**, 21 [1913].

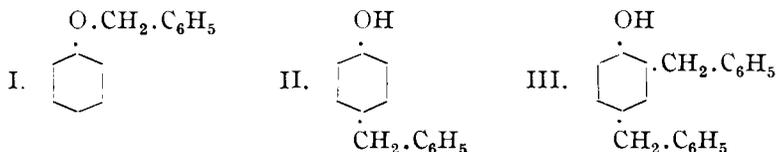
<sup>2)</sup> Neuerdings hat R. A. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3718 [1933], beobachtet, daß dazu auch der tertiäre Butyl-phenyl-äther befähigt ist.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 646 [1920].

Weise umzuwandeln und Benzyl-phenol<sup>4)</sup> als Umlagerungsprodukt zu isolieren.

J. v. Braun<sup>5)</sup> und seine Mitarbeiter haben zwar aus dem Phenol-benzyläther Benzyl-phenol erhalten, sie arbeiteten jedoch in Gegenwart von konz. Salzsäure und stellten eindeutig fest, daß es sich nicht um eine Umlagerung<sup>6)</sup> handelte. In gleicher Weise wie die Einwirkung von konz. Salzsäure verläuft die von Chlorzink auf den Phenol-benzyläther, die von Short und Stewart<sup>7)</sup> untersucht worden ist. Obwohl die Reaktion von ihnen zunächst als eine intramolekulare Umlagerung angesehen wurde, bei der das Chlorzink die Rolle eines Katalysators spielen sollte, ergab sich später einwandfrei, daß auch hier eine Aufspaltung des Äthers stattgefunden und sich intermediär Benzylchlorid gebildet hatte.

Im Gegensatz zu den eben erwähnten Arbeiten, nach denen eine Umlagerung des Phenol-benzyläthers allein und ohne Aufspaltungsmittel nicht möglich zu sein scheint, konnten wir im Verlaufe von anderen Untersuchungen die Beobachtung machen, daß sich Phenol-benzyläther auch ohne den Zusatz irgendeines Aufspaltungsmittels in die isomeren Benzyl-phenole überführen lassen. Erhitzt man nämlich den Phenol-benzyläther (I) einige Zeit auf 250<sup>0</sup> oder am Rückflußrohr, so verändert er sich, indem die ursprünglich weiße, krystallinische Substanz eine dunkelrote Flüssigkeit bildet, die etwas Phenol enthält. Aus dem sirup-artigen Reaktionsprodukt konnten wir Benzyl-phenol (II) und Dibenzyl-phenol (III) isolieren. Das entstandene Benzyl-phenol besteht aus einem Gemisch der *o*- und *p*-Isomeren, in dem aber die *p*-Verbindung bei weitem überwiegt.



Wesentlich schneller und vollständiger verläuft die Reaktion, wenn man dem Äther etwas Zink oder Kupfer beifügt, jedoch muß auch hierbei die Temperatur stets 250<sup>0</sup> betragen, da sich bei niedrigerer Temperatur der Äther

4) Gomberg u. Buchler, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2059 [1920], glaubten zwar, daß es sich bei der Bildung von Benzyl-phenol, die sie bei der Darstellung von Phenol-benzyläthern aus Phenolen und Benzylchlorid beobachtet haben, um eine Umlagerung primär gebildeten Phenol-benzyläthers handele. Es liegt hier jedoch wohl keine Umlagerung vor, sondern eine Reaktion, die auf Grund der Claisenschen Untersuchungen (A. **442**, 226 [1925]) über den anomalen Metall-Austausch zu erklären ist. Auch ist es uns nicht gelungen, unter den gleichen Bedingungen, unter denen Gomberg u. Buchler ihre Versuche durchgeführt haben, eine Umlagerung von Phenol-benzyläthern zu erzielen. <sup>5)</sup> A. **445**, 225 [1925].

<sup>6)</sup> Es hatte vielmehr eine Aufspaltung des Äthers in Benzylchlorid und Phenol stattgefunden, die sich sekundär zu Benzyl-phenol umgesetzt haben. Bei der Übertragung der Reaktion auf andere Phenol-benzyläther konnten v. Braun und Mitarbeiter in qualitativer Beziehung das gleiche Ergebnis beobachten; sie verzichteten aber wegen der geringen Krystallisations-Freudigkeit der entstehenden Produkte darauf, sie zu identifizieren. <sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **1928**, 528, **1929**, 555.

nicht verändert. Benzyläther anderer Phenole verhalten sich beim Erhitzen genau so, nur ist der Zusatz von Zink und Kupfer auf den Reaktionsverlauf ohne besonderen Einfluß.

Allerdings verläuft die Reaktion gerade bei dem einfachsten Phenolbenzyläther, dem Phenylbenzyläther selbst, sehr langsam, während bei anderen Äthern, z. B. dem  $\alpha$ -Naphtholbenzyläther, die Umwandlung wesentlich rascher vor sich geht.

Man erhält aus dem  $\alpha$ -Naphtholbenzyläther das *p*-Benzyl- $\alpha$ -naphthol, aus dem  $\beta$ -Naphtholbenzyläther das  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -naphthol, aus dem *o*-Kresolbenzyläther das *p*-Benzyl-*o*-kresol, aus dem *o*-Benzylphenolbenzyläther das 2,4-Dibenzylphenol und aus dem Guajacolbenzyläther das Benzylguajacol. Als Nebenprodukte treten stets noch die dem betreffenden Benzyläther entsprechenden freien Phenole auf. Auch gelang es uns, Dibenzylphenole, so das Dibenzyl-*o*-kresol und das Dibenzylguajacol, zu isolieren.

Die Umlagerung der Benzylgruppe erfolgt vorzugsweise in *p*-Stellung. Ist diese besetzt, so gelingt, wie beim *p*-Kresolbenzyläther und beim *p*-Benzylphenolbenzyläther, entweder die Umwandlung überhaupt nicht, oder sie verläuft sehr viel langsamer, wie sich beim  $\beta$ -Naphtholbenzyläther gezeigt hat, und erfolgt in *o*-Stellung.

Eigenartig ist es, daß bei der von uns beobachteten Äther-Umlagerung überhaupt Phenol und Dibenzylphenol gebildet werden. Denn im Gegensatz zu v. Braun, sowie Short und Stewart, die eine Aufspaltung des Phenolbenzyläthers durch besondere Mittel erzwungen haben, haben wir überhaupt keine Aufspaltungsmittel angewendet, sondern den Äther ohne Zusatz erhitzt. Der Reaktionsverlauf muß daher bei unseren Umlagerungen ein völlig anderer sein. Als primäre Reaktion wird man wohl eine intramolekulare Umlagerung des Äthers anzunehmen haben, die zur Bildung des Benzylphenols führt. Den von Claisen für die Umlagerung des Phenolallyläthers aufgeklärten Reaktions-Mechanismus kann man hier allerdings nicht zugrunde legen. Denn dort tritt der Allylrest, der mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom am Sauerstoff befestigt war, mit seinem  $\gamma$ -Kohlenstoffatom in den Kern, ein Vorgang, der beim Benzylrest nicht möglich sein kann.

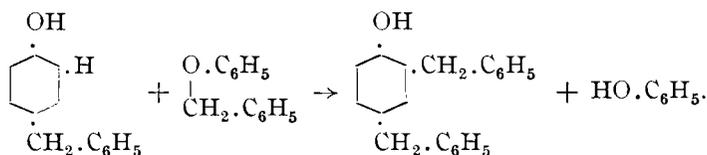
Aber gleichgültig, wie man die intramolekulare Umlagerung von Phenoläthern zu erklären sucht, alle derartigen Umlagerungen sind durch Energie-Differenzen bedingt, die zwischen den Phenoläthern und den isomeren kern-substituierten Phenolen bestehen. So stellt Latimer<sup>8)</sup> bei Abwanderung des Kohlenstoffatoms vom Äther-Sauerstoff zum Kern-Kohlenstoffatom die abstoßenden Energien in Rechnung und kommt zu dem Schluß, daß eine solche Umlagerung mit einem Verlust an Abstoßungs-Energie verbunden ist. Das würde für die von uns beobachtete Umsetzung heißen, daß der Phenolbenzyläther sich in das isomere Benzylphenol umzulagern vermag, weil zwischen beiden eine Differenz ihrer Abstoßungs-Energien besteht. Allerdings ist bei dieser Überlegung zunächst nur auf die Berechnung der Energie-Verteilung zwischen den unmittelbar an der Reaktion beteiligten vier Atomen Bezug genommen. Aber die Verhältnisse werden auch dann ähnliche sein, wenn man den Gesamt-Energie-inhalt der Phenoläther und

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3185 [1929].

den der isomeren kern-substituierten Phenole in Beziehung setzt. Jedoch wird es von der Zusammensetzung des Äthers abhängen, ob eine Umlagerung mehr oder weniger begünstigt ist. Im Phenol-Kern sind nun das *p*-ständige und, wenn auch in geringerem Maße, auch das *o*-ständige Wasserstoffatom so aufgelockert, daß der Benzylrest sie leicht ersetzen kann und damit eine Vorbedingung für eine Umlagerung überhaupt erfüllt ist.

Die Bildung des bei der Phenol-benzyläther-Umlagerung erhaltenen Phenols und Dibenzyl-phenols könnte man geneigt sein, aus einer sekundären Zerfalls-Reaktion des zunächst entstandenen Benzyl-phenols herzuleiten. Da aber das Benzyl-phenol beim Erhitzen auf 250° keinerlei Veränderung unterworfen ist, scheidet eine solche Annahme aus. Aber es ist gar nicht nötig, daß der Benzylrest in den Kern desjenigen Moleküles eintreten muß, mit dessen Sauerstoff er veräthert gewesen ist. Man kann sich vielmehr gut vorstellen, daß der Benzylrest bei seiner Abwanderung vom Äther-Sauerstoff andere Kerne aufsucht, vor allem dann, wenn die Energie-Verhältnisse so liegen, wie wir sie oben diskutiert haben, und somit die Bedingungen für eine Abätherung in ein fremdes Molekül günstiger liegen als für eine Umlagerung innerhalb desselben Moleküles.

Daher gelangten wir zu der Auffassung, daß die Entstehung des Dibenzyl-phenols bei der Phenol-benzyläther-Umlagerung so erklärt werden muß, daß der Äther seinen Benzylrest nicht nur an die Stelle seines *p*-ständigen Wasserstoffatoms abzugeben vermag, sondern auch an ein Molekül Benzyl-phenol, das im Reaktionsgemisch primär schon gebildet worden ist. Der Phenol-benzyläther benzyliert also ein Molekül Benzyl-phenol, wobei sich Phenol und Dibenzyl-phenol bilden müssen, die tatsächlich als Reaktionsprodukte gefunden worden sind:



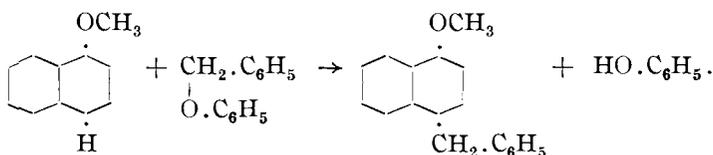
Ist diese Überlegung richtig, so könnte man weiter folgern, daß Phenol-benzyläther ganz allgemein ihren Benzylrest an jedes andere Molekül abgeben können, wenn dieses nur ein bewegliches Wasserstoffatom besitzt, und wenn die beiden miteinander reagierenden Verbindungen eine Differenz ihres Gesamt-Energie-inhaltes aufweisen. Man müßte daher Phenol-benzyläther unter geeigneten Bedingungen als Kern-Benzylierungsmittel verwenden können.

Diese Vermutung erwies sich als richtig. Wir fanden nämlich, daß beim Erhitzen des Phenol-benzyläthers mit  $\beta$ -Naphthol<sup>9)</sup> in reichlicher Menge  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -naphthol gebildet wird.

Nun könnte man vielleicht annehmen, daß die Bildung des Benzyl-naphthols nicht auf einer direkten Kern-Benzylierung beruhe, sondern auf

<sup>9)</sup> Das  $\beta$ -Naphthol wurde aus zwei Gründen zur Umsetzung gewählt. Einmal, weil sein Siedepunkt und der des Phenol-benzyläthers annähernd übereinstimmen und somit die Reaktions-Temperatur fast die gleiche ist wie bei der Umlagerung ohne  $\beta$ -Naphthol-Zusatz. Zum anderen, weil es, wie schon Claisen beobachtet hat, eine besondere Neigung zur Bildung von kern-benzyliertem Produkt besitzt.

einer sekundär erfolgten Umlagerung des durch eine etwaige Umätherung aus dem Phenol-benzyläther primär gebildeten Naphthol-benzyläthers. Um eine solche Möglichkeit auszuschließen und um nachzuweisen, daß tatsächlich eine direkte Benzylierung des Kernes stattfindet, wurde der Phenol-benzyläther nicht auf freies Naphthol, sondern auf den  $\alpha$ -Naphthol-methyläther<sup>10)</sup> zur Einwirkung gebracht. Und auch hier trat eine Reaktion ein, beim Erhitzen der beiden Verbindungen wurde der *p*-Benzyl- $\alpha$ -naphthol-methyläther gebildet<sup>11)</sup>:



Um diese in der Literatur bisher nicht bekannte Verbindung zu identifizieren, wurde sowohl *p*-Benzyl- $\alpha$ -naphthol methyliert, als auch  $\alpha$ -Naphthol-methyläther mit Benzylchlorid in Gegenwart von Zink umgesetzt. Die Reaktionen führten zu demselben Produkt, das durch die Umsetzung des Phenol-benzyläthers mit  $\alpha$ -Naphthol-methyläther erhalten worden war.

In dem Verhalten des Phenol-benzyläthers gegenüber  $\beta$ -Naphthol und  $\alpha$ -Naphthol-methyläther glauben wir den endgültigen Beweis zu sehen, daß unsere Erklärung des Reaktions-Verlaufes der Umlagerung des Phenol-benzyläthers richtig ist. Auch die anderen Phenol-benzyläther geben beim Erhitzen mit Naphthol ihre Benzylgruppe an dieses ab. So entsteht aus *p*-Kresol-benzyläther und  $\beta$ -Naphthol das  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -naphthol.

Sind keine beweglichen Wasserstoffatome vorhanden, so kann auch die Benzylgruppe nicht in den Kern eintreten. Der Versuch, aus Phenol-benzyläther und Biphenyl ein Benzyl-biphenyl darzustellen, mußte daher mißlingen. Wir erhielten nur die Umsetzungsprodukte des Phenol-benzyläthers neben unverändertem Biphenyl.

Die Möglichkeit der Übertragung von Gruppen durch Phenol-äther soll auch an anderen Verbindungen untersucht werden. Versuche, nitrierte Phenol-benzyläther umzulagern, führten bisher zu keinem Ergebnis, da sich diese bei der hohen Reaktions-Temperatur zersetzten. Trotzdem haben wir die Herstellung der Ausgangsmaterialien im Versuchs-Teil erwähnt, weil sie sich nach unseren Angaben in bequemer Weise gewinnen lassen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Umlagerung des Phenol-benzyläthers.

50 g des Äthers wurden 8 Stdn. rückfließend erhitzt; das Reaktionsprodukt erstarrte dann nicht mehr, sondern blieb ölig und roch stark nach Phenol. Es wurde in Äther gelöst und erschöpfend mit 2-n. Natronlauge

<sup>10)</sup> Bei der Verwendung von  $\beta$ -Naphthol-methyläther versagt die Umsetzung, was nicht verwunderlich ist, da dieser Äther auch in anderen Fällen, wie z. B. bei der Bildung von Azoverbindungen, in gleicher Weise kaum reaktionsfähig ist.

<sup>11)</sup> Neben dieser Umsetzung vollzieht sich, wenn auch nur in geringem Maße, die Umlagerung des Phenol-benzyläthers, wie wir sie oben beschrieben haben.

ausgezogen, bei deren Ansäuern sich ein rotes Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die erste Fraktion ging bei 85<sup>0</sup>/15 mm über und bestand aus Phenol; die zweite Fraktion (Sdp.<sub>15</sub> 176—188<sup>0</sup>) war ein farbloses, dickflüssiges Öl, das beim Anreiben erstarrte. Die noch mit Öl durchsetzte, krystallinische Masse wurde auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umgelöst. Weiße Nadeln: Schmp. 83<sup>0</sup>, Benzoat: Schmp. 87<sup>0</sup>. Es handelte sich mithin um *p*-Benzyl-phenol, das auch durch den Misch-Schmp. identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an Phenol betrug 10%, an Benzyl-phenol 4%.

Aus dem alkali-unlöslichen Teil des Reaktionsproduktes wurden durch Destillation im Vakuum 70% des Ausgangsproduktes wiedergewonnen. Außerdem enthielt dieser Teil des Reaktionsproduktes noch geringe Mengen eines bei 245—255<sup>0</sup>/15 mm siedenden, dickflüssigen, gelben Öles, dessen Identifizierung unten näher beschrieben wird.

Umlagerung des Phenol-benzyläthers in Gegenwart von Zink.

100 g des Äthers wurden mit einem Stück Zink 18 Stdn. rückfließend erhitzt und wie oben erwähnt aufgearbeitet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 70 g zurück, die bei 15 mm Druck destilliert wurden. Die erste Fraktion ging zwischen 70<sup>0</sup> und 80<sup>0</sup> über (13 g) und bestand aus Phenol, die zweite, zwischen 175—190<sup>0</sup> (43 g), war zunächst ölig, erstarrte aber beim Anreiben. Nach dem Abpressen auf Ton, verblieb *p*-Benzyl-phenol vom Schmp. 83<sup>0</sup>, das durch Misch-Schmp. identifiziert wurde. Das in den Ton gedrungene Öl bestand aus einer Mischung von *o*- und *p*-Benzyl-phenol, von der das *o*-Benzyl-phenol als  $\alpha$ -Naphthyl-urethan gekennzeichnet wurde.

Der alkali-unlösliche Teil wurde nach dem Abdampfen des Äthers mit Toluol aufgenommen und mehrfach mit Claisenscher Kalilauge ausgezogen. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden nochmals mit Toluol durchgeschüttelt und dann angesäuert. Das aus ihnen abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther (und das mitgerissene Toluol) verdampft. Beim Destillieren des Rückstandes (27 g) ging die erste Fraktion bei 175—190<sup>0</sup>/15 mm über und bestand aus einem Gemisch von *o*- und *p*-Benzyl-phenol (9 g). Die zweite Fraktion ging bei 247—260<sup>0</sup>/15 mm über und stellte ein dickflüssiges, schwach gelbliches Öl dar, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Es handelte sich um 2.4-Dibenzyl-phenol:  $\alpha$ -Naphthyl-urethan: Schmp. 143<sup>0</sup>. Identisch mit dem nach Short und Stewart<sup>12)</sup> dargestellten Produkt. Ausbeute an reinem Dibenzyl-phenol 20 g. In der toluolischen Lösung fand sich kein Ausgangsprodukt mehr vor.

Umlagerung des *o*-Benzyl-phenol-benzyläthers.

20 g *o*-Benzyl-phenol-benzyläther<sup>13)</sup> wurden mehrere Tage im Ölbad auf 240<sup>0</sup> erhitzt, das ölige Reaktionsprodukt wurde in Toluol gelöst und mehrmals mit Claisenscher Kalilauge extrahiert. Die alkalische Lösung ergab

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 555.

<sup>13)</sup> Dargestellt nach der Vorschrift von Short u. Stewart<sup>12)</sup>.

beim Ansäuern ein Öl, das nach der üblichen Reinigung fraktioniert wurde. Erste Fraktion (Sdp.<sub>15</sub> 173—175<sup>0</sup>): *o*-Benzyl-phenol, zweite Fraktion (Sdp.<sub>3</sub> 190—200<sup>0</sup>): 2,4-Dibenzyl-phenol, als  $\alpha$ -Naphthyl-urethan identifiziert. Es schien außerdem auch noch etwas 2,6-Dibenzyl-phenol entstanden zu sein.

#### Umlagerung des *o*-Tolyl-benzyl-äthers.

50 g des Äthers wurden 18 Stdn. am Rückflußrohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Toluol aufgenommen, mehrfach mit wenig Claisenscher Kalilauge ausgezogen und dann diese mit Salzsäure angesäuert. Die ätherische Lösung des abgeschiedenen Öles wurde getrocknet, der Äther und das mitgerissene Toluol abgedampft und der Rückstand destilliert. Erste Fraktion (Sdp.<sub>15</sub> 83<sup>0</sup>): 7 g *o*-Kresol, zweite Fraktion (Sdp.<sub>15</sub> 176—186<sup>0</sup>): 10 g *p*-Benzyl-*o*-kresol<sup>14</sup>) ( $\alpha$ -Naphthyl-urethan: Schmp. 135—137<sup>0</sup>). Die dritte Fraktion ging bei 248—260<sup>0</sup>/15 mm über und bildete ein schwerflüssiges, dunkelgelbes Öl, das nicht erstarrte. 0.35 g dieses Öles wurden mit 0.2 g  $\alpha$ -Naphthyl-*iso*-cyanat 3 Stdn. auf 150<sup>0</sup> erwärmt; die Mischung wurde mit Ligroin aufgekocht und von dem mitentstandenen Di- $\alpha$ -naphthyl-carbamid abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte das  $\alpha$ -Naphthyl-carbaminat aus, das noch 2-mal aus Methanol umgelöst wurde: Schmp. 172<sup>0</sup>. Der Misch-Schmp. zeigte, daß die Verbindung mit dem nach Huston<sup>15</sup>) gewonnenen Dibenzylkresol-Derivat identisch war.

#### Umlagerung des Guajacol-benzyläthers.

50 g des Äthers wurden im Ölbad 36 Stdn. auf 240<sup>0</sup> erhitzt. Aus der Lösung des Reaktionsproduktes in Toluol wurde in der üblichen Weise mit Claisenscher Kalilauge das Gemisch der entstandenen Phenole isoliert. Bei der Destillation unter 15 mm Druck ging die erste Fraktion (9 g) bei 94<sup>0</sup> über, es war freies Guajacol. Die zweite Fraktion (14 g) hatte den Sdp.<sub>15</sub> 187—196<sup>0</sup> und bildete ein farbloses Öl, das in den *p*-Toluol-sulfonsäure-ester übergeführt wurde, der, mehrfach aus Methanol umkrystallisiert, den Schmp. 102.5<sup>0</sup> zeigte. Er ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem Derivat des aus Guajacol, Benzylchlorid und Zink dargestellten *p*-Benzyl-guajacols (s. u.). Dritte Fraktion: Sdp.<sub>15</sub> 245—250<sup>0</sup>. Gelbliches, zähes Öl, das beim Anreiben erstarrte, Schmp. 107<sup>0</sup>. Es war Dibenzylguajacol (s. u.).

Darstellung des *p*-Benzyl-guajacols und des Dibenzyl-guajacols: Da Boscogrande<sup>16</sup>) bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Guajacol in Gegenwart von Zink ein öliges Produkt erhielt, wurde hier in folgender Weise verfahren: 75 g Guajacol wurden mit 46 g Benzylchlorid und einem Stück Zink versetzt. Es trat eine stürmische Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, nach deren Nachlassen die Mischung noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt lieferte bei der Destillation unter 15 mm Druck drei Fraktionen. Die erste bestand aus überschüssigem Guajacol, die zweite (bei 180—200<sup>0</sup>) aus Benzyl-guajacol. Die dritte

<sup>14</sup>) Meyer u. Bernhauer, Monatsh. Chem. 53/54, 735 [1929].

<sup>15</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4484 [1930]; C. 1931, I 771.

<sup>16</sup>) Atti R. Accad. Lincei (Rend.) [5] 6, II 306 [1897].

Fraktion, Sdp.<sub>15</sub> 247<sup>0</sup>, stellte ein gelbliches, fluoreszierendes Öl dar, das nach längerem Anreiben erstarrte und aus Ligroin umkrystallisiert wurde: Schmp. 107<sup>0</sup>. Es handelte sich um Dibenzyl-guajacol.

o.1532 g Sbst.: 0.4643 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.0846 g Sbst.: 0.2618 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.85, H 6.63.  
Gef. „ 82.64, 82.62, „ 6.65, 6.79.

Darstellung des *p*-Benzyl-guajacol-*p*-toluol-sulfonsäureesters: 5 g *p*-Benzyl-guajacol wurden in 20 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst, mit 5 g *p*-Toluol-sulfochlorid versetzt und unter gutem Umschütteln vorsichtig zum Sieden gebracht. Nachdem sich das ölige Reaktionsprodukt abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, nochmals kurz mit 20 ccm 2-*n*. Natronlauge erhitzt, wieder abgegossen und mit 20 ccm Wasser aufgeköcht. Nach dem Entfernen des Wassers wurde das Öl mit Methanol angerieben, worauf es nach einiger Zeit fest wurde. Mehrfach aus Methanol umgelöst: Weiße Krystalle vom Schmp. 102.5—103<sup>0</sup>.

o.2088 g Sbst.: 0.5233 g CO<sub>2</sub>, 0.1027 g H<sub>2</sub>O. — 0.1318 g Sbst.: 0.3316 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 68.44, H 5.48.  
Gef. „ 68.32, 68.61, „ 5.60, 5.63.

#### Umlagerung des $\alpha$ -Naphthol-benzyläthers.

40 g des Äthers<sup>17)</sup> wurden im Ölbad 20 Stdn. auf 240<sup>0</sup> erwärmt und in der erwähnten Weise aufgearbeitet. Die erste Fraktion (4 g), die bei 160<sup>0</sup>—165<sup>0</sup>/15 mm übergang, bestand aus  $\alpha$ -Naphthol. Die zweite Fraktion ging bei 235—240<sup>0</sup>/15 mm über und bildete ein gelbes, sehr dickflüssiges Öl, das beim Anreiben nach einiger Zeit erstarrte. Die Krystalle wurden aus 85-proz. Ameisensäure umgelöst und bildeten dann farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 120<sup>0</sup>. Ausbeute 9 g. Mit *p*-Benzyl- $\alpha$ -naphthol, das nach Bakunin<sup>18)</sup> dargestellt wurde, gab das Produkt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

#### Umlagerung des $\beta$ -Naphthol-benzyläthers.

50 g des Äthers<sup>19)</sup> wurden im Ölbad 48 Stdn. auf 240—250<sup>0</sup> erhitzt, wie oben erwähnt aufgearbeitet und der Rückstand im Schwertkolben bei 15 mm destilliert. Die erste Fraktion bestand aus  $\beta$ -Naphthol, die zweite ging bei 247—250<sup>0</sup>/15 mm über und bildete ein sehr schwer bewegliches, ganz schwach gelb gefärbtes Öl, das beim Anreiben erstarrte. Es wurde auf Ton abgepreßt und aus warmer 85-proz. Ameisensäure umkrystallisiert. Die erhaltenen weißen Nadeln besaßen den Schmp. 110<sup>0</sup>. Der Misch-Schmp. mit  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -naphthol, das auf andere Weise dargestellt wurde, zeigte keine Depression. Die Ausbeute betrug an  $\beta$ -Naphthol 3 g, an  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -naphthol 5 g.

#### Umsetzung von $\beta$ -Naphthol mit Phenol-benzyläther.

40 g Phenol-benzyläther und 32 g  $\beta$ -Naphthol wurden zusammen mit einem Stück Zink 18 Stdn. rückfließend erhitzt, und wie oben erwähnt auf-

<sup>17)</sup> v. Braun u. Mitarb., A. 445, 233 [1925].

<sup>18)</sup> Gazz. chim. Ital. 33, II 454 [1903].

<sup>19)</sup> Staedel, A. 217, 44 [1883].

gearbeitet. Die erste Fraktion bestand aus 12 g Phenol, die zweite aus 14 g  $\beta$ -Naphthol, das wohl etwas durch Benzyl-phenol verunreinigt war, und die dritte aus 15 g  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -naphthol.

Umsetzung zwischen  $\beta$ -Naphthol-methyläther und Phenol-benzyläther.

20 g  $\alpha$ -Naphthol-methyläther<sup>20)</sup> wurden mit 29 g Phenol-benzyläther und einem Stück Zink<sup>21)</sup> 24 Stdn. rückfließend erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Toluol aufgenommen und mehrfach mit Claisenscher Kalilauge ausgezogen. Die toluolische Lösung wurde getrocknet und nach dem Abdampfen des Toluols der Rückstand im Vakuum destilliert. Als Fraktionen wurden erhalten: 1) Sdp.<sub>15</sub> 137–150°, ein Gemisch von Phenol-benzyläther und Naphthol-methyläther; 2) Sdp.<sub>15</sub> 230–240°, ein hellgelbes, dickflüssiges Öl, das nach längerem Anreiben erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton und mehrfachem Umlösen aus Methanol weiße Krystalle vom Schmp. 83°. Wir nahmen an, daß es sich um *p*-Benzyl-naphthol-methyläther handelte, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.0395, 0.0342 g Sbst.: 0.1261, 0.1094 g CO<sub>2</sub>, 0.0231, 0.0200 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 87.05, H 6.50.

Gef. „ 87.06, 87.24, „ 6.54, 6.54.

Zur weiteren Identifizierung des Benzyl-naphthol-methyläthers wurden auf zwei verschiedene Arten Vergleichs-Präparate hergestellt. Zunächst wurden 16 g  $\alpha$ -Naphthol-methyläther mit 13 g Benzylchlorid in Gegenwart von Zink umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde bei 15 mm destilliert und ergab ebenfalls ein bei 235° siedendes, dickflüssiges, gelbes Öl, das beim Anreiben erstarrte. Nach dem Umlösen aus Methanol wurden weiße Krystalle vom Schmp. 83° erhalten, die sich mit dem oben beschriebenen Produkt als identisch erwiesen. Weiterhin wurden 45 g *p*-Benzyl- $\alpha$ -naphthol<sup>22)</sup> in 150 ccm 2-*n*.NaOH gelöst und mit 26 g Dimethylsulfat geschüttelt. Nach dem Zerstören des überschüssigen Dimethylsulfates wurde das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen und mit 2-*n*.NaOH ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 236–240°. Gelbliches, dickflüssiges Öl, das beim Anreiben erstarrte. Auch hier erhielt man nach dem Umlösen aus Methanol ein krystallinisches Produkt, daß mit den beiden oben beschriebenen Körpern identisch ist.

Umsetzung von  $\beta$ -Naphthol mit *p*-Kresol-benzyläther.

30 g *p*-Kresol-benzyläther wurden mit 23 g  $\beta$ -Naphthol 50 Stdn. am Rückfluß in Gegenwart eines Stück Zinks erhitzt. Nach der gewohnten Aufarbeitung wurden folgende Fraktionen erhalten: 1) Sdp.<sub>15</sub> 96°: *p*-Kresol; 2) Sdp.<sub>15</sub> 157°:  $\beta$ -Naphthol; 3) Sdp.<sub>15</sub> 240°: dunkelgelbes, sehr viscoses Öl, das beim Anreiben erstarrte und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ameisensäure den Schmp. 111° zeigte. Durch Misch-Schmelzpunkt mit *o*-Benzyl- $\beta$ -naphthol (s. o.) wurde festgestellt, daß unser Produkt mit diesem identisch war.

<sup>20)</sup> Dargestellt nach Gattermann-Wieland, 21. Aufl., S. 228.

<sup>21)</sup> Ohne Zink verläuft die Reaktion weniger gut.

<sup>22)</sup> Dargestellt nach Bakunin u. Barberio<sup>17)</sup>.

Darstellung des 4-Methoxy-3-nitro-benzylchlorids<sup>23)</sup>.

Die bisherigen Darstellungsmethoden wurden durch eine wesentlich bessere ersetzt, die der zur Darstellung des 4-Oxy-3-nitro-benzylchlorids aus *o*-Nitro-phenol, Formaldehyd und Salzsäure entspricht. 20 g *p*-Nitro-anisol, nach einer Vorschrift von Brand<sup>24)</sup> dargestellt, 40 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung und 180 g konz. Salzsäure werden 6 Stdn. auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines kräftigen Chlorwasserstoff-Stromes erhitzt. Man verdünnt mit Wasser, filtriert das erstarrte Reaktionsprodukt ab, trocknet und krystallisiert aus Methanol um. Schöne, strohgelbe Nadeln vom Schmp. 86°.

Darstellung des 4-Methoxy-3-nitro-benzylalkohols<sup>25)</sup>.

Die Darstellungsweise dieses Alkohols wurde in der Literatur bisher so angegeben, daß man ihn durch Cannizzarosche Reaktion des Nitro-anisaldehyds gewann. Man erhält ihn einfacher aus dem nach der oben beschriebenen Reaktion leicht zugänglichen 4-Methoxy-3-nitro-benzylchlorid: 5 g dieses Chlorids erhitzt man einige Zeit mit 200 ccm Wasser und 10 ccm 2-*n*-NaOH zum Sieden und filtriert die entstandene Lösung durch einen Heißwasser-Trichter. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen in einer Kältemischung der 4-Methoxy-3-nitro-benzylalkohol in fast weißen Nadeln ab, Schmp. 69°. Nimmt man die Verseifung anstatt mit wäßrigem Alkali mit alkohol. Kalilauge vor, so erhält man weiße, bei 38° schmelzende Krystalle, die wahrscheinlich aus [4-Methoxy-3-nitro-benzyl]-methyl-äther bestehen.

## Darstellung des Phenyl-[4-methoxy-3-nitro-benzyl]-äthers.

10 g Phenol werden in 100 ccm Methanol gelöst, mit 6 g KOH und 20 g 4-Methoxy-3-nitro-benzylchlorid versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert man den abgeschiedenen Krystallbrei ab, trocknet und krystallisiert aus Methanol um. Schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 100°.

0.1957 g Sbst.: 0.4624 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 64.84, H 5.06. Gef. C 64.46, H 5.04.

## Darstellung des Brenzcatechin-bis-[4-methoxy-3-nitro-benzyl]-äthers.

5 g Brenzcatechin werden in 100 ccm Methanol gelöst, mit 11 g Kaliumhydroxyd und 20 g 4-Methoxy-3-nitro-benzylchlorid versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen filtriert man den abgeschiedenen Krystallbrei ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach, um das Kaliumchlorid zu entfernen, und löst aus Essigester um. Fast weiße Krystalle vom Schmp. 159°.

0.1665 g Sbst.: 0.3683 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.98, H 4.58. Gef. C 60.34, H 4.59.

<sup>23)</sup> Jakobs u. Heidelberger, Journ. biol. Chem. **20**, 672 [1915].

<sup>24)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 155 [1903].

<sup>25)</sup> Fishman, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2288 [1920].