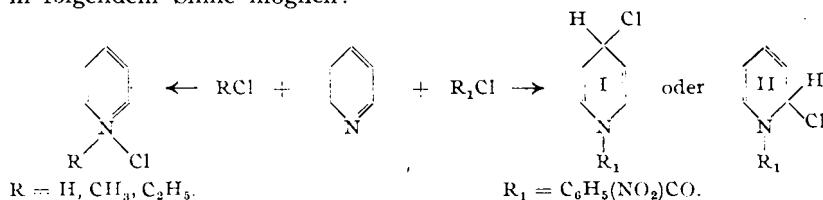


## 76. Vinzenz Prey: Die Spaltung von Phenoläthern mit Pyridiniumsalzen, IV. Mitteilung.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule, Wien.]  
(Eingegangen am 19. März 1942.)

Da sich sowohl Pyridinhydrochlorid als auch Pyridinhydrobromid<sup>1)</sup> ausgezeichnet zur Spaltung von Phenoläthern eignen, wurden auch die Pyridiniumsalze anderer Säuren, organischer und anorganischer Säurechloride, sowie von Metall- und Nichtmetallhaloiden auf ihre Eignung zur Ätherspaltung untersucht. Die Spaltwirkung der freien Säuren, Säurechloride und Metall- bzw. Nichtmetallhaloide auf Phenoläther wurde, soweit sie in der Literatur nicht beschrieben ist, ebenfalls überprüft. Es wurde angenommen, daß die Anlagerung an Pyridin, ähnlich wie beim Pyridinhydrochlorid, durch Komplexbildung eine besondere Reaktionsfähigkeit bewirkt. Aus den durchgeführten Versuchen konnte jedoch keine einheitliche Wirkung solcher Pyridiniumverbindungen gegenüber Phenoläthern festgestellt werden. Einige dieser Pyridinanlagerungsverbindungen sind unwirksam; in anderen Fällen ist die Spaltwirkung nicht besser, als die der an Pyridin angelagerten Stoffe. Nur die halogenhaltigen Verbindungen, besonders die Säurechloride, zeigten an Pyridin angelagert eine beträchtliche Steigerung der Spaltwirkung. Schon P. Karrer und Mitarbeiter<sup>2)</sup> hatten beobachtet, daß beim Arbeiten mit Säurechloriden und Kupfer dieses stürmisch in Lösung geht, wenn dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Pyridin beigegeben werden; dieselbe Wirkung zeigt sich bei  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , nicht aber bei  $\text{CHCl}_3$ . Dies läßt auf die Ausbildung stark saurer Gruppen schließen. Arbeiten von B. M. Bogossowsky<sup>3)</sup> sowie von E. Koenigs und E. Ruppelt<sup>4)</sup> machen eine Erklärung in folgendem Sinne möglich:



Obwohl über die Konstitution der Metallhaloid- bzw. Nichtmetallhaloid-Pyridin-Anlagerungsverbindungen nicht viel bekannt ist, kann man wohl annehmen, daß bei der Ausbildung der Anlagerungsverbindungen durch innermolekulare Umlagerungen ähnliche Verbindungen gebildet werden, wie man sie bei den Säurechlorid-Pyridinium-Verbindungen annimmt.

Von den starken Säuren ist die Jodwasserstoffsäure das klassische Spaltungsmittel für Phenoläther; die Pyridinverbindung wurde daher nicht untersucht. Schwefelsäure<sup>5,6)</sup> und Salpetersäure<sup>7)</sup> sind ebenfalls als Spaltungsmittel beschrieben worden, doch ist ihre Anwendung beschränkt und führt

<sup>1)</sup> V. Prey, B. **74**, 1219 [1941].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 233 [1928].

<sup>3)</sup> C. **1937** II, 1573.

<sup>4)</sup> A. **509**, 142 [1934].

<sup>5)</sup> A. Wohl u. E. Berthold, B. **43**, 2177 [1910].

<sup>6)</sup> A. v. Baeyer u. V. Villiger, B. **36**, 2791 [1903].

<sup>7)</sup> H. Thoms u. Mitarb., B. **36**, 856, 860 [1903].

nur bei vielfach substituierten Äthern, allerdings unter Bildung von Nebenprodukten, zu Erfolgen. Die entsprechenden Anlagerungsverbindungen, mit Pyridin z. B. Pyridin-Schwefelsäure und Pyridin-Salpetersäure<sup>8)</sup>, wurden schon von Th. Andersen hergestellt. Um die wasserfreien Salze zu erhalten, muß aber eine etwas geänderte Arbeitsweise eingehalten werden (s. Versuchs- teil). Die Pyridin-Schwefelsäure spaltet bei 220° die meisten Phenoläther, mit Ausnahme des Diphenyläthers, unter Bildung der entsprechenden Phenol- sulfonsäuren. Zusätze von Lösungsmitteln drängen wohl die Sulfurierung, gleichzeitig aber auch die Spaltwirkung zurück (Tafel 1). Pyridin-Salpeter- säure spaltet Phenoläther nicht, es tritt jedoch Kern-Nitrierung ein (Tafel 2).

Von den herangezogenen freien mittelstarken Säuren, z. B. Oxalsäure, Phosphorsäure und Schweflige Säure, ist nur die Oxalsäure als Spaltungs- mittel beschrieben worden<sup>9)</sup>. Die angeführten Ergebnisse konnten durch eigene Versuche nicht bestätigt werden. Dagegen wurde erstmalig die Phosphorsäure 85-proz. und 100-proz. zur Ätherspaltung verwendet und als hervorragendes Spaltungsmittel befunden (Tafel 3 u. 3a). Schwefeldioxyd und Schweflige Säure wurden nicht auf ihre Wirkung untersucht. Die ent- sprechenden Anlagerungsverbindungen der Oxalsäure und des Schwefeldioxyds an Pyridin sind beschrieben und konnten auch erhalten werden. Das Pyridiniumsalz der Schwefligen Säure wurde dargestellt; Pyridin-Phosphor- säure konnte dagegen nicht erhalten werden. Weder Pyridin-Oxalsäure noch die Pyridiniumverbindungen des Schwefeldioxyds oder der Schwefligen Säure (Tafel 4) zeigen Spaltwirkung. Auch die Trichloressigsäure und ihre Pyridiniumverbindung wurden untersucht (Tafel 5), es konnte aber keine Spaltwirkung festgestellt werden.

Von den schwachen Säuren wurde versucht, Anlagerungsverbindungen von Pyridin mit Ameisensäure, Essigsäure und Essigsäure-Anhydrid her- zustellen; feste Verbindungen konnten nicht isoliert werden. Spaltungs- versuche führten zu keinem Erfolg. Von den Säurechloriden wurden Acetyl- chlorid, Benzoylchlorid, *p*-Nitro-benzoylchlorid, Toluolsulfochlorid, Sulfuryl- chlorid und Thionylchlorid auf ihre Brauchbarkeit zur Spaltung von Phenol- äthern untersucht. Die Anwendung der organischen Säurebromide<sup>10)</sup> und Säurejodide<sup>11)</sup> zur Ätherspaltung ist bekannt. Auch die Säurechloride<sup>12, 13)</sup> wurden bei Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden mit Erfolg zur Ätherspaltung angewendet. Bei aliphatisch-aromatischen oder rein- aromatischen Äthern tritt dabei Kernkondensation ein, und es entstehen die Äther von Phenolketonen.

Läßt man *p*-Nitro-benzoylchlorid bei 220° auf Phenoläther einwirken (Tafel 8), so wird z. B. Veratrol zur Hälfte in *p*-nitro-benzoyliertes Brenz- catechin und Guajacol übergeführt, welche durch Kochen mit alkoholischer Lauge Brenzcatechin und Guajacol ergeben; Anisol bleibt unter gleichen Bedingungen unangegriffen. Bildet man die entsprechende Pyridinium- verbindung des *p*-Nitro-benzoylchlorids, so wird auch Anisol weitgehend in Phenol übergeführt. Acetylchlorid und Pyridin-Acetylchlorid wirken in

<sup>8)</sup> A. 105, 338 [1858].

<sup>9)</sup> E. Waser u. K. Sander, Helv. chim. Acta 8, 106 [1925].

<sup>10)</sup> R. Lyden, C. 1927 I, 1813; 1928 II, 2133; 1930 I, 2379.

<sup>11)</sup> E. L. Gustus u. P. G. Stevens, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 378 [1934].

<sup>12)</sup> P. Knoevenagel, A. 402, 111 [1914].

<sup>13)</sup> H. Meerwein u. H. Mayer-Hüser, Journ. prakt. Chem. [2] 134, 51 [1932].

ähnlicher Weise auf Phenoläther ein (Tafel 6). Ganz andere Verhältnisse liegen beim Benzoylchlorid vor; die Anlagerungsverbindung des Benzoylchlorids an Pyridin konnte nicht isoliert werden, obwohl das Auftreten einer tiefroten Färbung beim Erwärmen einer Mischung molarer Mengen beider Komponenten darauf schließen läßt, daß zumindestens vorübergehend eine Verbindung chinoider Struktur gebildet worden sein könnte. Bei den beschriebenen Spaltungsversuchen wurde die so erhaltene tiefrote Lösung verwendet. Erhitzt man Veratrol und Anisol mit Benzoylchlorid, so wird Veratrol weitgehend gespalten, während Anisol unverändert bleibt. Bei Verwendung der oben erwähnten tiefroten Lösung als Spaltungsmittel tritt bei Veratrol eine beträchtliche Ausbeutesteigerung an gebildetem freien Phenol ein; Anisol bleibt nach wie vor unangegriffen (Tafel 7).

Toluolsulfochlorid und Thionylchlorid wirken nicht spaltend, sondern verharzend; ihre Pyridin-Anlagerungsverbindungen konnten nicht dargestellt werden. Sulfurylchlorid wirkt auf Anisol nur sehr wenig ein, während es Veratrol unter Bildung chlorierter Produkte teilweise spaltet (Tafel 9). Die Verbindung Pyridin-Sulfurylchlorid konnte wohl erhalten werden, jedoch nicht in schmelzpunktreinem Zustand. Pyridin-Sulfurylchlorid spaltet Anisol unter Bildung von Phenol und Spuren Chlorphenol, während Veratrol in Brenzcatechin und Guajacol übergeführt wird.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die meisten Phenoläther mit Ausnahme des Diphenyläthers durch die Pyridiniumverbindungen der Säurechloride glatt zerlegt werden, wobei sich die entsprechenden Phenolester bilden. Es ist dadurch möglich, Phenoläther unmittelbar in Phenolester überzuführen; da sich die Ester durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen, ist damit auch ein Verfahren zur Identifizierung der Phenoläther gegeben<sup>14)</sup>.

Von den Haloiden wurden Aluminiumbromid, Zinkchlorid und Phosphor-pentachlorid untersucht. Aluminiumbromid ist als ausgezeichnetes Spaltungsmittel bekannt. Sein Pyridiniumsalz ist ebenfalls äußerst wirksam und spaltet mit Ausnahme der einfachen Diaryläther die meisten Phenoläther (Tafel 11). Pyridin-Zinkchlorid spaltet Veratrol zu 50%, Anisol wird nur wenig angegriffen und Diaryläther überhaupt nicht (Tafel 12). Pyridin-Phosphor-pentachlorid spaltet sowohl Veratrol als auch Anisol zum größten Teil unter Bildung von chlorierten Produkten. Diaryläther werden nicht gespalten (Tafel 10).

### Beschreibung der Versuche.

Die im folgenden beschriebenen und in Tafeln zusammengestellten Spaltungsversuche wurden durch 5- bis 6-stdg. Erhitzen der Phenoläther mit den Pyridiniumsalzen im Schlickkolben mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr in einem Ölbad bei 220° durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt in der 5- bis 10-fachen Menge Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Abtrennung der Phenole von ungespaltenen Anteilen wurde die äther. Lösung mit verd. Lauge ausgezogen und durch Abdestillieren des Äthers die ungespaltenen Phenoläther zurückgewonnen. Aus der Phenolatlösung wurden die Phenole mit Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und durch Abdestillieren des Äthers isoliert.

Pyridin-Schwefelsäure: Zu 79 g (1 Mol) Pyridin in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Feuchtigkeitsabschluß läßt man nach und nach unter Außenkühlung

<sup>14)</sup> Zur Identifizierung aliphatischer Äther spalten H. W. Underwood, O. Baril u. G. Toone, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 387, 4087 [1930], diese mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Zinkchlorid und führen sie dadurch in die krystallisierenden Ester über.

98 g (1 Mol) Schwefelsäure (100-proz.) langsam zutropfen. Es entsteht eine strahlige, weiße Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Methanol und Aceton, kaum in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther usw. Schmp. 104°.

Tafel 1a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Py, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 5 g (5 g)	Guajacol 5 g	Veratrol 5 g	Diphenyläther 5 g (5 g)
Ungespaltene in g (%)	0.5 (10%) 0.5 (10%)	Spuren	0.1 (2%)	2.8 (56%) 3.0 (60%)
Freies Phenol in g (% Ausb.)	0.1 (2%) 0.1 (2%) Phenol	1.0 (22.5%) Brenzcatechin	1.5 (37.6%) Guajacol + Brenzcatechin	0.0 (0%) 0.0 (0%)
Schmp. ....	43°	103°	—	—

Als Nebenprodukte entstanden die entsprechenden Phenolsulfonsäuren in einem Ausmaß, welches den nicht als Äther oder Phenol erfaßten Anteilen des Ausgangsproduktes entspricht.

Tafel 1b.

Je 1 Gew.-Tl. Anisol und 3 Gew.-Tle. Py, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Zusatz verschieden großer Mengen Eisessig.

Reaktionsgemisch	Eisessig in ccm	Ungespalt. Anisol in g (% Ausb.)	Freies Phenol in g (% Ausb.)
7 g Anisol 19 g Py, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0.9 (12.8%)	0.1 (1.4%)
5 g Anisol 15 g Py, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0	2.6 (52.0%)	0.1 (2.0%)
7 g Anisol 19 g Py, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.0	3.2 (45.0%)	0.1 (1.4%)

Als Nebenprodukt entstand Phenolsulfonsäure.

Tafel 1c.

Je 1 Gew.-Tl. Guajacol und 3 Gew.-Tle. Py, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne und unter Zusatz von je 10 ccm Eisessig oder 10 ccm Pyridin.

Reaktionsgemisch	Zusätze	Ungespalt. Guajacol in g (% Ausb.)	Brenzcatechin in g (% Ausb.)
5 g Guajacol 15 g Py, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	Spuren	1.0 (22.5%)
5 g Guajacol 15 g Py, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 ccm Eisessig	2.8 (56%)	0.0 (0%)
5 g Guajacol 15 g Py, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 ccm Pyridin	3.7 (74%)	0.0 (0%)

Als Nebenprodukt entstand die entsprechende Phenolsulfonsäure.

Pyridin-Salpetersäure: 79 g (1 Mol) Pyridin und 96.4 g 68-proz.  $\text{HNO}_3$  (1 Mol 100-proz.  $\text{HNO}_3$ ) werden vermischt und im Vak.-Trockenschrank bei 100° weitgehend entwässert. Es krystallisiert eine weiße, strahlige Masse. Schmp. 116°. Aus viel heißem Aceton feine weiße Nadeln vom Schmp. 118.5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol usw.

Tafel 2.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Py.  $\text{HNO}_3$ ; Zusatz von je 1 Gew.-Tl. Eisessig.

Angewandeter Phenoläther	Anisol 5 g	Phenetol 5 g	Diphenyläther 2 g
Ungespalten in g (%) .	2.55 (51%)	2.0 (40%)	1.85 (92.5%)
Freies Phenol in g . . . .	—	—	—
Nebenprodukte . . . . .	1.85 g Nitroanisol	1.7 g Nitroverbindung	—

Tafel 2a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Py.  $\text{HNO}_3$ .

Angewandeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 1 g
Ungespalten in g (%) .	3.7 Anisol + Nitroanisol	2.4 (80%)	0.9 (90%)
Freies Phenol in g . . . .	Spuren Nitrophenol	—	—

Pyridin-Oxalsäure<sup>15)</sup>: 79g (1 Mol) Pyridin wurden mit 90 g (1 Mol) wasserfreier Oxalsäure vermischt und am Rückflußkühler bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach dem Abkühlen erhielt man eine weiße, krystallisierte Masse. Schmp. 152°. (Beilstein: Schmp. 151—152°.)

In 3 Versuchen wurden je 5 g Anisol und 15 g wasserfreie Oxalsäure 5—6 Stdn. im Ölbad (220°) erhitzt. Zur Zerstörung u. U. gebildeter Phenol-Oxalsäureester wurde mit 20-proz. alkohol. Kalilauge 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und dann auf Phenol und ungespaltenes Anisol aufgearbeitet. In keinem Fall konnten auch nur Spuren von Phenol nachgewiesen werden.

Je 3g Phenetol, Veratrol und Diphenyläther wurden mit je 15 g wasserfreier Oxalsäure 5—6 Stdn. im Ölbad (220°) erhitzt und wie oben aufgearbeitet; es konnte kein freies Phenol erhalten werden.

Je 3 g Anisol, Veratrol, Phenetol und Diphenyläther wurden mit je 15 g Pyridin-Oxalsäure im Ölbad (220°) 5—6 Stdn. erhitzt und wie oben aufgearbeitet; freie Phenole wurden nicht gefunden.

Tafel 3. Spaltungsversuche mit Phosphorsäure.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Phosphorsäure (85-proz.).

Angewandeter Phenoläther	Anisol 3 g	Guajacol 5 g	Veratrol 5 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) . .	2.0 (66.6%)	0.2 (4%)	0.2 (4%)	3.0 (100%)
Freies Phenol in g . . . . (% Ausb.)	0.3 (10.0%) Phenol	4.0 (90%) Brenzcatechin	3.6 (90%) Brenzcatechin	0.0 (0%)
Schmp. . . . .	43°	104°	104°	—

<sup>15)</sup> P. Pfeiffer, B. 47, 1590 [1914].

Tafel 3a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Phosphorsäure (100-proz.).

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3 g	Guajacol 5 g	Veratrol 5 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	0.3 (10%)	0.1 (2%)	0.1 (2%)	3.0 (100%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	2.3 (76.6%) Phenol	4.0 (90%) Brenzcatechin	3.6 (90%) Brenzcatechin	0.0 (0%)
Schmp. ....	43°	104°	104°	--

Pyridin-SO<sub>2</sub>: In 20 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Pyridin wurden 16 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Schwefeldioxyd (aus Natriumsulfit und Schwefelsäure) eingeleitet. Es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die auch in der Kälte nicht erstarrt<sup>16</sup>).

Pyridin-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: In 20 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Pyridin und 4.5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Wasser wurden 16 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Schwefeldioxyd (aus Natriumsulfit und Schwefelsäure) eingeleitet. Es entsteht ein gelber Krystallbrei, der über Chlorcalcium im Vak.-Exsiccator erstarrt. Der Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt, da der Stoff nicht umkrystallisiert werden konnte.

Tafel 4.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Pyridin-SO<sub>2</sub>.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	2.6 (86.6%)	2.7 (90%)	3.0 (100%)
Freies Phenol in g ....	0.0	0.0	0.0

Tafel 5. Spaltungsversuche mit Trichloressigsäure.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Trichloressigsäure.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	3.0 (100%)	2.0*)	3.0 (100%)
Freies Phenol in g ....	--	1.0*)	--

\*) Die erhaltenen Produkte waren chlorhaltig.

Pyridin-Trichloressigsäure<sup>17</sup>): Diese Verbindung wurde entsprechend den Literaturangaben dargestellt und erhalten.

Je 1 g Anisol, Veratrol und Diphenyläther wurden mit je 3 g Pyridin-Trichloressigsäure 5–6 Stdn. im Ölbad (220°) erhitzt; die Phenoläther wurden in allen Fällen fast ganz unverändert zurückgewonnen.

Pyridin-Ameisensäure, Pyridin-Essigsäure und Pyridin-Essigsäureanhydrid: Je  $\frac{1}{2}$  Mol Pyridin und  $\frac{1}{2}$  Mol Ameisensäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid wurden vermischt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In keinem Fall konnte eine feste Anlagerungsverbindung isoliert werden.

<sup>16</sup>) G. André, Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1714 [1900], beschreibt diese Verbindung als gelbe, sehr zerfließliche Plättchen. Dies würde der hier als Pyridin-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> dargestellten und beschriebenen Verbindung entsprechen.

<sup>17</sup>) F. Reitzenstein, A. **326**, 312, 319 [1903].

Je 1 Gew.-Tl. Anisol und Diphenyläther wurden mit je 3 Gew.-Th. der obigen Verbindungen 5—6 Stdn. im Ölbad (220°) erhitzt. In keinem Falle trat eine Spaltung der Phenoläther ein.

Pyridin-Acetylchlorid<sup>18)</sup>: Zu 20 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Pyridin wurden nach und nach unter Rühren 19.5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Acetylchlorid zugetropft. Unter schwacher Erwärmung entstand ein rosarotes krystallines Pulver, welches sich am Licht dunkel verfärbte. Bei 90° trat Schwärzung, bei 100° Schmelzen unter Zersetzung ein. Eine Chlor-Bestimmung ergab 22.9% Cl gegenüber 22.7% d. Theorie.

Zu 20 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Pyridin in 50 ccm Benzol wurden 19.5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Acetylchlorid in 50 ccm Benzol zugetropft; es fielen alsbald weiße Krystalle aus. Es wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Die Krystalle verfärbten sich zuerst lichtrot und dunkelten immer mehr nach. Bei 90° Dunkelfärbung und bei etwa 100° Schmelzen unter Zersetzung. Eine Chlor-Bestimmung ergab 22.9% Cl.

Je 1 Gew.-Tl. Anisol, Veratrol und Diphenyläther wurden mit je 3 Gew.-Th. Acetylchlorid 5—6 Stdn. im Ölbad (220°) erhitzt; in keinem Falle trat eine Spaltung der Phenoläther ein.

Tafel 6.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Acetylchlorid (unter Zusatz von je 5% Pyridin.)

Angewandeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) . . .	2.7 (90%)	2.7 (90%)	2.9 (96%)
Freies Phenol in g . . . .	0.0 (0%)	Spuren Guajacol	0.0 (0%)

Tafel 6a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Acetylchlorid-Pyridin.

Angewandeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 5 g
Ungespalten in g (%) . . .	0.6 (20%)	Spuren	4.5 (90%)
Freies Phenol in g . . . . (% Ausb.)	1.1 (61%) Phenol	2.0 (83%) Guajacol Brenzcatechin	Spuren mit FeCl <sub>3</sub> violett
Schmp. . . . .	43°	---	---

Pyridin-Benzoylchlorid: In Anlehnung an eine Vorschrift von B. M. Bogoss-lowsky<sup>19)</sup> zur Herstellung von Pyridin-Nitrobenzoylchlorid wurden zu 20 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Pyridin in 50 ccm Benzol 35 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol unter Rühren zufließen gelassen, dann wurde  $\frac{1}{4}$  Stde. auf etwa 60° erhitzt und der Überschuß an Benzol abdestilliert. Die Lösung färbte sich tiefrot, es fiel jedoch kein fester Stoff aus. Auf Zusatz von Äther fielen weiße Krystalle aus, welche, aus Chloroform umkrystallisiert, den Schmp. 144° zeigten. Eine Chlor-Bestimmung ergab 30.6% Cl. Diese Verbindung war also Pyridinhydrochlorid; Schmp. 144°, Chlorgehalt 30.8%<sup>20)</sup>.

Der obige Versuch wurde ohne Lösungsmittel wiederholt und ergab ebenfalls eine tiefrote Flüssigkeit, aus der keine Abscheidung von Krystallen erfolgte. Auf Ätherzusatz fiel wie oben Pyridinhydrochlorid aus.

<sup>18)</sup> M. Dennstedt u. J. Zimmermann, B. **19**, 75 [1886], haben diese Verbindung erstmalig erwähnt.

<sup>19)</sup> C. **1937** II, 1573.

<sup>20)</sup> E. Wedekind, B. **34**, 318 [1901]; A. **318**, 102 [1901], erhielt ebenfalls an Stelle von Pyridin-Benzoylchlorid Pyridinhydrochlorid, im Gegensatz zu Minuni, Gazz. chim. Ital. **22** II, 213 [1892], der die Verbindung Pyridin-Benzoylchlorid erhalten haben will.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Benzoylchlorid wurden 5—6 Stdn. im Ölbad (220°) erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde zur Verseifung der entstandenen Benzoesäureester mit 20-proz. alkohol. Lauge gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde in bekannter Weise die Trennung in Phenole und unveränderte Phenoläther durchgeführt:

Tafel 7.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3.5 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	3.4 (99%)	1.0 (33.3%)	3.0 (100%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	0.0 (0%)	1.4 (58.0%) Guajacol Brenzcatechin	0.0 (0%)

Tafel 7a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Benzoylchlorid (unter Zusatz von 5% Pyridin).

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	3.0 (100%)	0.8 (26.6%)	3.0 (100%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	0.0 (0%)	2.0 (73.0%) Guajacol Brenzcatechin	0.0 (0%)

Tafel 7b.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. einer Mischung von Pyridin und Benzoylchlorid im molaren Verhältnis.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 5 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	5.0 (100%)	Spuren	2.9 (96.6%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	0.0 (0%)	2.2 (91%) Guajacol Brenzcatechin	0.0 (0%)

Pyridin-*p*-Nitro-benzoylchlorid: Nach einer Voisschrift von B. M. Bogoss-lowsky<sup>19)</sup> wurden 8 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Pyridin in 20 ccm Benzol bei 50—60° mit 18.4 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) *p*-Nitro-benzoylchlorid in 40 ccm Benzol vermischt und 15 Min. bei dieser Temperatur gerührt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und die ausgefallenen Krystalle isoliert.

Im Gegensatz zu Bogoss-lowsky hatte die Verbindung den Schmp. 175° und einen Chlor-Gehalt von 13.57% (ber. 13.36%). Bei weiterem Abdunsten des Benzols fällt noch einmal ein weißer Niederschlag (Schmp. 166°, Chlor-Gehalt 12.52%). Es wurde aus viel heißem Benzol umkrystallisiert. Danach betrug der Schmp. 174°, der Chlor-Gehalt stieg auf 13.45% (ber. 13.36%).

Bogoss-lowski beschrieb sein Pyridin-*p*-Nitro-benzoylchlorid mit einem Schmp. von 228—230°; dabei dürfte es sich aber um *p*-Nitro-benzoesäure gehandelt haben, welche durch Anwesenheit von oxygruppenhaltigen Stoffen, wie Wasser, Alkohol usw., bei der Darstellung oder Umkrystallisation entstanden sein konnte.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. *p*-Nitro-benzoylchlorid wurden in der beschriebenen Weise erhitzt, zur Zerstörung der gebildete *p*-Nitro-benzoesäureester mit



20-proz. alkohol. Lauge gekocht und in bekannter Weise in unveränderte Äther und freie Phenole getrennt.

Tafel 8.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 1 g	Veratrol 1 g	Diphenyläther 1 g
Ungespalten in g (%) ..	0.9 (90%)	0.5 (50%)	1.0 (100%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	0.0 (0%)	0.4 (50%) Guajacol + Brenzcatechin	0.0 (0%)

Tafel 8a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Pyridin-*p*-Nitro-benzoylchlorid.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 1 g	Veratrol 1 g	Diphenyläther 1 g
Ungespalten in g (%) ..	0.4 (40%)	Spuren	0.9 (90%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	0.47 (55%)	0.7 (86%) Guajacol + Brenzcatechin	0.0 (0%)

Pyridin-Sulfurylchlorid: Zu 20 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Pyridin in 50 ccm Benzol wurden 36.8 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Sulfurylchlorid in 50 ccm Benzol unter Rühren zugetropft. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine gelbe, kristalline Masse, welche sehr zerflüchtig war und nicht umkristallisiert werden konnte.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Sulfurylchlorid wurden in der beschriebenen Weise erhitzt; zur Zerstörung des überschüssigen Sulfurylchlorids wurde mit 20-proz. alkohol. Lauge gekocht und in bekannter Weise in Phenole und unveränderte Phenoläther getrennt:

Tafel 9.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) ..	2.0 (66.6%)	3.2*	3.0 (100%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	0.2 (6.6%) Phenol	1.5* Alkali-lösl. Öl	0.0 (0%)

\*) Bei den erhaltenen Produkten handelte es sich um 4.5-Dichlor-*veratrol* und 4.5-Dichlor-*brenzcatechin*, welche aus *Veratrol* bzw. *Brenzcatechin* und Sulfurylchlorid entstehen.

Tafel 9a.

Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Pyridin-Sulfurylchlorid.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 5 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 5 g
Ungespalten in g (%) ..	0.0 (0%)	1.3*	4.3 (86%)
Freies Phenol in g .... (% Ausb.)	3.0 (70%) Phenol*)	1.3* Alkali-lösl. Öl	0.0 (0%)

\*) Der erhaltene Stoff war chlorhaltig.

Pyridin-Phosphorpentachlorid: In 40 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) Pyridin, in 200 ccm Chloroform gelöst, wurden nach und nach unter Rühren 104.2 g ( $\frac{1}{2}$  Mol)  $\text{PCl}_5$  bei guter Außen-

kühlung eingetragen. Es fiel ein weißes Pulver, welches abgesaugt wurde. Schmp. 179--183°. Nach mehrmaligem Waschen stieg der Schmp. auf 219°. Chlor-Gehalt 62.0% gegenüber 61.7% d. Theorie<sup>21)</sup>.

Tafel 10.  
Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Pyridin-PCl<sub>5</sub>.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 3 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 3 g
Ungespalten in g (%) . . .	2.2*)	0.2 (6.6%*)	3.9*)
Freies Phenol in g . . . . . (% Ausb.)	1.5 Phenol	1.3 (54%) Guajacol Brenzcatechin	0.0 (0%)

\*) Die erhaltenen Produkte waren chlorhaltig.

2 Pyridin-Aluminiumbromid: In 33 g Pyridin in 50 ccm<sup>3</sup> Benzol wurden unter Rühren 50 g AlBr<sub>3</sub> in 300 ccm Benzol eingetragen. Es fiel ein gelbweißer Niederschlag, welcher mehrere Male in Pyridin gelöst und mit Äther gefällt wurde. Schmp. 212°.

Tafel 11.  
Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. 2 Pyridin-AlBr<sub>3</sub>.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 2 g	Veratrol 3 g	Diphenyläther 2 g
Ungespalten in g (%) . . .	0.0 (0%)	0.0 (0%)	1.8 (90%)
Freies Phenol in g . . . . . (% Ausb.)	1.9 (100%) Phenol	2.2 (90%) Brenzcatechin	0.0 (0%)
Schmp. . . . .	43°	104°	

2 Pyridin-Zinkchlorid<sup>22)</sup>: 40 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) Pyridin wurden mit 34 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) ZnCl<sub>2</sub> am Rückflußkühler bis zur klaren Lösung erhitzt. Die nach dem Abkühlen entstandene Krystallmasse wurde mehrere Male aus Pyridin umkrystallisiert, im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, pulverisiert und noch einmal im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure längere Zeit stengelassen. Schmp. 210°.

Tafel 12.  
Je 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. 2 Pyridin-ZnCl<sub>2</sub>.

Angewendeter Phenoläther	Anisol 5 g	Veratrol 2 g	Diphenyläther 2 g
Ungespalten in g (%) . . .	4.0 (80%)	1.0 (50%)	1.9 (95%)
Freies Phenol in g . . . . . (% Ausb.)	0.1 (2.3%) Phenol	0.2 (28%) Brenzcatechin	0.0 (0%)
Schmp. . . . .	43°	103°	

<sup>21)</sup> J. C. Hutton u. H. W. Webb, Journ. chem. Soc. London 1931, 1518, beschrieben erstmalig die Herstellung dieser Verbindung ohne Verwendung von Chloroform als Verteilungsmittel. Bei der Nacharbeitung zeigte sich, daß ohne Verwendung von Chloroform kein einheitliches Produkt erhalten werden kann.

<sup>22)</sup> J. v. Dubsky u. A. Rabas, C. 1929 II, 3018.