

Rückfluß, bis eine klare Lösung entsteht. Zu dieser Lösung gibt man 5.6 g (0.04 Mol) Methyljodid und erhitzt an einem gut wirkenden Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (etwa 3 Stdn.). Nach einiger Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in krist. Form aus. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Eisschrank aufgehoben und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Aus der Mutterlauge läßt sich nach dem Einengen noch eine weitere Kristallisation erhalten. Man kristallisiert aus Eisessig um. Ausb. an Monomethyl-Verbindung XIX 4.0 g (83.2% d.Th.); Schmp. 216° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Methanol, Äthanol und *n*-Butanol.

Aus der Mutterlauge konnte unverändertes Ausgangsmaterial XVIII zurückerhalten werden.

$C_{25}H_{24}O_4N_2S_2$ (480.6) Ber. C 62.48 H 5.03 N 5.83 Gef. C 62.34 H 5.18 N 5.84

30. Karl Kindler, Herbert Oelschläger und Paul Henrich: Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, XIII. Mitteil.*): Spezifische Hydrierungen von Halogen-allyl-phenolen zu Halogen-propyl-phenolen

[Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 12. August 1952)

Während bei der Hydrierung von 4-Chlor- bzw. von 4-Brom-2-allyl-phenolen in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, außer der Absättigung des Allylrestes stets eine teilweise Abspaltung des Halogens als Halogenwasserstoff eintritt, wird in Kohlenwasserstoffen nur die Allylgruppe abgesättigt. Ähnlich spezifisch verläuft die Hydrierung auch in alkoholischer Lösung, wenn sie unter Zusatz von minimalen Mengen Nicotinsäureamid, Nicotinsäurediäthylamid oder Thiophen durchgeführt wird. Von den leicht zugänglich gemachten Halogen-propyl-phenolen zeigen einige eine ungewöhnlich starke baktericide Wirkung.

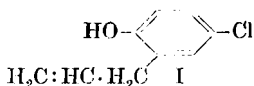
In früheren Veröffentlichungen¹⁾ haben wir gezeigt, daß es bei Verwendung von gebundenem Wasserstoff gelingt, katalytische Hydrierungen solcher Verbindungen, die mehrere hydrierbare Stellen besitzen, so zu lenken, daß nur eine Stelle angegriffen wird. So kommt es beispielsweise, falls Tetralin als Wasserstoffdonator dient, bei α -Furyl-acrylsäure, 4-Chlor-zimtsäure und bei Zimtsäurenitril lediglich zur Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette. Ferner ersetzen die Wasserstoffdonatoren Dihydrophellandren und Tetralin in *O*-Benzoyl-mandelsäurenitrilen, $Ar \cdot CH(O \cdot OC \cdot C_6H_5) \cdot CN$, nur den $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$ -Rest durch Wasserstoff unter Bildung von Arylacetonitrilen.

Außer mit Wasserstoffdonatoren gelingen auswählende Hydrierungen, wie wir gezeigt haben, auch mit elementarem Wasserstoff, wenn die Umsetzungen in geeigneten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von Hemmstoffen erfolgen. Dieser Weg erweist sich als gangbar bei der Umwandlung von *O*-

*) XII. Mitteil.: K. Kindler, E. Schärfe u. P. Henrich: Über die Abstimmung von Palladium durch minimale Mengen von Säuren und Basen bei Hydrierungen aliphatisch-aromatischer Ketone, Liebigs Ann. Chem. 565, 51 [1949].

¹⁾ K. Kindler u. W. Peschke, Liebigs Ann. Chem. 497, 193 [1932], 501, 191 [1933]; Arch. Pharmaz. 1933, 431; K. Kindler u. E. Gehlhaar, Arch. Pharmaz. 1936, 377.

Carbäthoxy-mandelsäurenitrilen²⁾ in Arylacetonitrile und bei der Hydrierung von folgenden Carbonyl-Verbindungen: Aryl-alkyl-ketonen³⁾, Phenylglyoxylsäureestern⁴⁾, Aroylessigestern⁵⁾, Aroylmalonestern⁶⁾, Aminoacetophenonen⁷⁾ und Aroylcarbinolacetaten⁷⁾. Bei diesen Carbonyl-Verbindungen läßt sich die Hydrierung so leiten, daß die Ketogruppe entweder in eine sekundäre Alkoholgruppe oder in eine Methylengruppe umgewandelt wird.



Auch bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-allyl-phenols (I) mit Palladium als Katalysator hängt, nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, der Verlauf der Reaktion weitgehend von der Natur des Lösungsmittels ab. In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln treten zwei Reaktionen nebeneinander ein. Es wird nicht nur die Allylgruppe durch Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff in eine Propylgruppe umgewandelt, sondern auch ein Teil des organisch gebundenen Chlors als Chlorwasserstoff abgespalten. Das ist auch dann der Fall, wenn die Zuführung von Wasserstoff zum Reaktionsgemisch unterbrochen wird, sobald die zur Absättigung des Allyl-Restes theoretisch notwendige Menge Wasserstoff verbraucht worden ist. So bilden sich in Isopropanol, Butanol und Eisessig etwa 3 %, in Methanol 6 % und in absolutem Äthanol 9 % der theoretisch möglichen Menge Chlorwasserstoff. Und noch größer ist, entsprechend der erhöhten Beweglichkeit von organisch gebundenem Brom, die Menge Bromwasserstoff, die bei der Hydrierung des 4-Brom-2-allyl-phenols in Äthanol entsteht. Es werden dabei bereits in 10 Minuten 24 % mehr Wasserstoff verbraucht, als zur Absättigung der Allylgruppe erforderlich sind. Auch nach diesem Mehrverbrauch kommt die Hydrierung nicht zum Stillstand. Wird sie unterbrochen, so lassen sich bei der Aufarbeitung über 20 % Bromwasserstoff nachweisen.

Völlig anders als in hydroxylhaltigen organischen Lösungsmitteln verlaufen die Hydrierungen des 4-Chlor- und des 4-Brom-2-allyl-phenols in Kohlenwasserstoffen, von deren Vertretern wir zwei aromatische (Benzol und Xylol) und zwei hydroaromatische (Cyclohexan und Decalin) benutzten. In diesen Lösungsmitteln wickeln sich die Hydrierungen streng spezifisch ab: Es wird nur die aliphatische Doppelbindung abgesättigt und kein Halogen als Halogenwasserstoff abgespalten.

²⁾ K. Kindler u. K. Schrader, Liebigs Ann. Chem. 564, 49 [1949]; Arch. Pharmaz. 1950, 190.

³⁾ K. Kindler, E. Schärfe u. P. Henrich, Liebigs Ann. Chem. 565, 51 [1949].

⁴⁾ K. Kindler, W. Metzendorf u. Dschi-yin-Kwok, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 308 [1943].

⁵⁾ K. Kindler u. L. Blaas, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 1211 [1943].

⁶⁾ K. Kindler, B. Hedemann u. E. Schärfe, Liebigs Ann. Chem. 560, 215 [1948]; K. Kindler u. P. Peschke, Arch. Pharmaz. 1931, 582; K. Kindler, P. Peschke u. E. Brandt, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2241 [1935].

⁷⁾ K. Kindler u. L. Blaas, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 585 [1944].

Zur Deutung der Tatsache, daß sich bei der Hydrierung des 4-Chlor- und des 4-Brom-2-allyl-phenols in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln beträchtliche Mengen Halogenwasserstoff bilden, während in Kohlenwasserstoffen davon keine Spur entsteht, nehmen wir an, daß die hydroxylhaltigen Lösungsmittel, dank der restlichen Bindekräfte des Sauerstoffs, mit den organischen Halogen-Verbindungen Molekül-Verbindungen bilden, in denen das Halogenatom aufgelockert ist.

Für diese Annahme sprechen folgende Beobachtungen, die wir bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-allyl-phenols gemacht haben:

1.) Ähnlich wie hydroxylhaltige Lösungsmittel fördern andere additionstüchtige organische Sauerstoff-Verbindungen, wie z. B. das Dioxan, die reduktive Abspaltung des Chlors.

2.) Die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs steigt von 9 auf 20% an, wenn an Stelle von absolutem Alkohol 80-prozentiger als Lösungsmittel dient, weil Wasser, wenigstens im allgemeinen, weit mehr als organische Sauerstoff-Verbindungen zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung neigt.

Wie wir gezeigt haben, verläuft die Hydrierung des 4-Chlor- und des 4-Brom-2-allyl-phenols in Alkohol nicht spezifisch; denn die Allylgruppe und das Halogenatom werden nebeneinander angegriffen. Das läßt sich, wie wir weiter fanden, vermeiden, wenn der alkoholischen Lösung kleine Mengen des Amids oder Diäthylamids der Nicotinsäure als Hemmstoff zugesetzt werden; ähnlich wie diese Amide wirkt Thiophen. Durch die genannten Zusätze sinkt die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffs unter 1 %.

Wie beim 4-Chlor- und 4-Brom-2-allyl-phenol gelang uns die spezifische Hydrierung auch bei anderen Halogen-allyl-phenolen, so daß zahlreiche Halogen-propyl-phenole⁸⁾ leicht zugänglich geworden sind. Das ist wichtig, weil nach unseren bakteriologischen Untersuchungen manche dieser Phenole noch in sehr starker Verdünnung gegenüber pathogenen Bakterien der grampositiven und der gramnegativen Gruppe tödlich wirken.

Beschreibung der Versuche

4-Halogen-2-allyl-phenole aus [4-Halogen-phenyl]-allyl-äthern

4-Chlor-2-allyl-phenol aus [4-Chlor-phenyl]-allyl-äther: Der sehr leicht zugängliche [4-Chlor-phenyl]-allyl-äther wurde durch Erhitzen gemäß den Angaben von L. Claisen und O. Eisleb⁹⁾ in 4-Chlor-2-allyl-phenol umgelagert. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde in überschüss. 10-proz. Natronlauge gelöst, die Lösung nach zweimaligem Waschen mit Petroläther angesäuert, das sich ausscheidende Öl in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die fraktionierte Destillation ergab 91% reines 4-Chlor-2-allyl-phenol vom Sdp.₁₆ 133–134° und vom Schmp. 48°. Claisen und Eisleb⁹⁾ fanden den gleichen Schmelzpunkt.

4-Brom-2-allyl-phenol aus [4-Brom-phenyl]-allyl-äther: 52 g (0.25 Mol) [4-Brom-phenyl]-allyl-äther wurden unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxid innerhalb von etwa 40 Min. auf 250° erhitzt. Bei dieser Temperatur setzte unter Braunfärbung eine sehr lebhafte Reaktion ein, die in 2 Min. zu einem Temperaturanstieg auf 270° führte. Die Destillation ergab 47 g eines farblosen, in Laugen nicht klar löslichen Öls vom Sdp.₁₂ 136–144°. Seine Reinigung erfolgte wie beim 4-Chlor-2-allyl-phenol und ergab 39.5 g (76% d.Th.) reines 4-Brom-2-allyl-phenol vom Sdp.₁₂ 138–140°. Farblose Kristalle vom Schmp. 50.5° (Claisen und Eisleb⁹⁾): Schmp. 50°).

⁸⁾ Über ihre Bereitung und ihre Eigenschaften wird später veröffentlicht.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 401, 36 [1913].

Beim Ansäuern der alkal. Lösung schied sich das Phenol sofort kristallin ab; es genügten aber schon minimale Mengen Ätherdampf, um die Kristalle in ein farbloses Öl umzuwandeln.

Hydrierung von 4-Halogen-allyl-phenolen zu 4-Halogen-propyl-phenolen

Allgemeines betreffend die Hydrierung: Bei den meisten der nachstehend beschriebenen Hydrierungen sollte der Einfluß der Natur von Lösungsmitteln oder Hemmstoffen auf den Verlauf der Reaktion untersucht werden. Um die Ergebnisse dieser Versuche, bei denen der Wasserstoffverbrauch stets messend verfolgt wurde, vergleichen zu können, wurden immer Proben desselben Palladiummohrs benutzt, von dem ein größerer Vorrat bereitet worden war. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-allyl-phenols die Menge des reaktiv abgespaltenen Chlors mit der Aktivität des Katalysators stark zunimmt.

Soweit nichts anderes angegeben ist, wurden sämtliche Hydrierungen mit $\frac{1}{30}$ Mol 4-Halogen-allyl-phenol in 50 ccm des jeweiligen Lösungsmittels und 0.1 g Palladiummohr durchgeführt. Es wurde in der Regel bei Zimmertemperatur und 0.5 atü hydriert. Wir wählten diesen geringen Überdruck und eine nur kleine Menge Katalysator, weil sich gezeigt hatte, daß bei Erhöhung von Druck und Katalysatormenge die Halogen-Abspaltung beträchtlich ansteigt.

Die Bestimmung des abgespaltenen Halogens geschah in der Regel so, daß man nach Aufnahme der für die Absättigung der Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff die Hydrierung noch etwa 10 Min. weitergehen ließ. Dann wurde, zur Vermeidung von Halogenwasserstoff-Verlusten beim Evakuieren, lediglich der Überdruck abgelassen. Der Hals der Hydrierbirne wurde sorgfältig mit möglichst wenig Wasser ausgespritzt, eine hierbei u. U. auftretende Trübung durch Zugabe von wenig Methanol beseitigt und das Reaktionsgut nach etwa 15 Min. Stehenlassen durch Filtrieren, nicht durch Absaugen, vom Katalysator getrennt. Den 10. Teil des Filtrats verdünnte man mit 50 ccm dest. Wasser, filtrierte vom ausgeschiedenen Phenol durch ein angefeuchtetes doppeltes Filter ab, neutralisierte das Filtrat mit Kaliumhydrogencarbonat und titrierte nach Mohr mit $\frac{n}{10}$ AgNO₃ unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Der bei den einzelnen Versuchen angegebene Prozentgehalt an abgespaltenem Halogen bezieht sich stets auf die Gesamtmenge der hydrierten Substanz.

Die Aufarbeitungen wurden, soweit bei den einzelnen Versuchen keine anderen Angaben gemacht sind, außer bei der Hydrierung in Decalin, stets so durchgeführt, daß das Filtrat vom Katalysator durch Abdestillieren vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch fraktionierte Destillation i. Vak. gereinigt wurde. Bei Hydrierungen in Decalin wurde das Filtrat vom Katalysator so lange mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt, bis sich eine Probe beim Ansäuern nicht mehr trübte. Die alkal. Auszüge wurden nach dem Waschen mit Äther angesäuert, das ausgeschiedene Phenol mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedunstet und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Hydrierungen des 4-Chlor-2-allyl-phenols in Alkoholen

a) in Methanol: Die Hydrierung von 8.4 g ($\frac{1}{30}$ Mol) 4-Chlor-2-allyl-phenol in 50 ccm Methanol dauerte 15 Min. und schritt nach Aufnahme der ber. Menge ($\frac{1}{30}$ Mol) Wasserstoff nur noch sehr langsam fort. Die Chlor-Abspaltung betrug 6.2%. Bei der Aufarbeitung ging bis 136°/21 Torr ein kleiner Vorlauf über, dem 86% 4-Chlor-2-propylphenol als farbloses Öl vom Sdp.₂₁ 137—138° folgten, das in verd. Laugen klar löslich war. E. Klarmann, V. A. Shternov und L. W. Gates¹⁰⁾ geben für das aus 4-Chlor-2-propionyl-phenol durch Reduktion nach Clemmensen bereitete Phenol den Sdp.₃ 105° an.

b) in absol. Äthanol: $\frac{1}{30}$ Mol Wasserstoff wurden in etwa 10 Min. verbraucht. Nach weiteren 10 Min. waren bereits 14% mehr Wasserstoff als theoret. erforderlich aufgenommen, ohne daß die Reduktion völlig zum Stillstand kam. Die Chlor-Abspaltung betrug 8.6%, die Ausbeute an 4-Chlor-2-propyl-phenol 80% d. Theorie.

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 2585 [1933].

c) in 80-proz. Äthanol: Diese Hydrierung dauerte doppelt so lange als in absol. Äthanol. Bis zum Stillstand der Wasserstoff-Aufnahme wurden 12% mehr Wasserstoff verbraucht als berechnet. Die Chlor-Abspaltung hatte sich gegenüber der Hydrierung b) mehr als verdoppelt; sie belief sich auf etwa 20%. Es wurde daher auf die Aufarbeitung verzichtet.

d) in Isopropanol: $\frac{1}{20}$ Mol Wasserstoff wurde in 15 Min. aufgenommen; in weiteren 5 Min. wurden weitere 6% Wasserstoff verbraucht. Die Chlor-Abspaltung betrug 3.6%, die Ausbeute an 4-Chlor-2-propyl-phenol 93% d. Theorie.

e) in *n*-Butanol: Die ber. Menge ($\frac{1}{20}$ Mol) Wasserstoff wurde in 15 Min., weitere 10% wurden in weiteren 10 Min. aufgenommen. Da *n*-Butanol und Wasser sich nicht in jedem Verhältnis mischen, wurde das Verfahren zur Bestimmung der Cl-Abspaltung so abgeändert, daß man den 10. Teil des Filtrats vom Katalysator so lange mit dest. Wasser ausschüttelte, bis mit Silbernitrat-Lösung keine Opaleszenz mehr eintrat. Die Abspaltung des Chlors wurde mit 3% ermittelt, während die Ausbeute an 4-Chlor-2-propyl-phenol 91% d.Th. betrug.

Hydrierungen des 4-Chlor-2-allyl-phenols in Eisessig und Dioxan

a) in Eisessig: $\frac{1}{20}$ Mol Wasserstoff wurden in 10 Min. aufgenommen; anschließend schritt die Hydrierung nur noch langsam fort. Die Cl-Abspaltung betrug 2.8%; bei der Aufarbeitung wurden 87% d.Th. des Phenols erhalten.

b) in Dioxan: Die Hydrierung dauerte doppelt so lange wie in Eisessig. Ausb. 93% d.Th. 4-Chlor-2-propyl-phenol; Cl-Abspaltung 2.8%.

Hydrierungen des 4-Chlor-2-allyl-phenols in Kohlenwasserstoffen

a) in thiophenfreiem Benzol: Es wurden zwei Hydrierungen bei verschiedenem Wasserstoffüberdruck durchgeführt. Der Verbrauch von $\frac{1}{20}$ Mol Wasserstoff erforderte bei 0.5 atü 40 Min., bei 2.5 atü 20 Min.; die wäbr. Ausschüttelung des Filtrats vom Katalysator war bei beiden Hydrierungen frei von Cl-Ionen. Ausbeuten an 4-Chlor-2-propyl-phenol 95 bzw. 96% d. Theorie.

b) in Cyclohexan, Xylol bzw. Decalin: Die Hydrierungen verliefen rascher als in Benzol; Cl-Abspaltung wurde nicht beobachtet. Ausb. in Benzol 95%, in Xylol 93%, in Decalin 81% d. Theorie. Das gewonnene 4-Chlor-2-propyl-phenol erstarrte zu einer verfilzten Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther scharf bei 31° schmolz.

Hydrierungen des 4-Chlor-2-allyl-phenols in Äthanol mit Zusätzen

a) unter Zusatz von 61 mg ($\frac{1}{2000}$ Mol) Nicotinsäureamid: Das Amid war vor der Verwendung mehrfach aus Methanol bis zur Schmp.-Konstanz (Schmp. 126°) umkristallisiert worden und wurde in frisch bereiteter alkohol. Lösung dem Reaktionsgemisch zugefügt. Die Hydrierung wurde durch diesen Zusatz gegenüber der Umsetzung ohne Amid-Zusatz verlangsamt; $\frac{1}{20}$ Mol Wasserstoff war erst nach 30 Min. verbraucht worden. Danach kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Nachdem vom Katalysator abfiltriert worden war, verdunstete man den Alkohol und nahm den verbliebenen Rückstand in Äther auf. Zur Befreiung vom Nicotinsäureamid wurde die äther. Lösung mehrfach mit wenig Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. an 4-Chlor-2-propyl-phenol 95% d.Th.; Chlor-Abspaltung 0.4%.

b) unter Zusatz von 89 mg ($\frac{1}{2000}$ Mol) bzw. 22.2 mg ($\frac{1}{8000}$ Mol) Nicotinsäurediäthylamid: Das Nicotinsäurediäthylamid wurde in Form seiner handelsüblichen wäbr. Lösung (Coramin-Ampullen) zugesetzt. Da der Zusatz nur 0.4 bzw. 0.1 cem betrug, konnte die durch den Zusatz der Coramin-Lösung bedingte geringe Verdünnung des Lösungsmittels unberücksichtigt bleiben. Bei beiden Versuchen war $\frac{1}{20}$ Mol Wasserstoff nach etwa 20 Min. verbraucht. Bei der Aufarbeitung, die wie bei a) erfolgte, wurden im ersten Fall 88% und im zweiten Fall 90% d.Th. an 4-Chlor-2-propyl-phenol erhalten. Die Cl-Abspaltung belief sich bei den Hydrierungen auf 0.8%.

c) unter Zusatz von 84 γ (10^{-6} Mol) bzw. 1.7 mg ($1/50000$ Mol) Thiophen: Die Hydrierung unter Zusatz von 10^{-6} Mol Thiophen verlief hinsichtlich der Hydriergeschwindigkeit, Cl-Abspaltung (8.6%) und der Ausbeute an 4-Chlor-2-propyl-phenol wie die Hydrierung ohne Thiophen. Beim Zusatz von $1/50000$ Mol Thiophen war eine deutliche Verlangsamung der Hydriergeschwindigkeit zu beobachten. Nach Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Bei der Aufarbeitung wurden 90% d.Th. 4-Chlor-2-propyl-phenol erhalten. Die Cl-Abspaltung betrug 0.6%. Der abfiltrierte Palladiummohr roch sehr stark nach Thiophen, während das Filtrat praktisch geruchlos war.

Hydrierungen des 4-Brom-2-allyl-phenols

a) in absol. Äthanol: 5.3 g ($1/40$ Mol) 4-Brom-2-allyl-phenol löste man in 50 ccm absol. Alkohol und hydrierte mit 0.5 g Palladiummohr bei 0.5 atü. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte so rasch, daß sie nur schwer meßbar war. Nach 10 Min. waren bereits 24% mehr Wasserstoff verbraucht worden, als der Theorie entsprachen, ohne daß eine merkliche Verlangsamung in der Hydriergeschwindigkeit eingetreten wäre. Der Versuch wurde daher abgebrochen. Im fünften Teil des Filtrats vom Katalysator wurde das abgespaltene Brom zu 28% bestimmt; es wurde daher nicht aufgearbeitet.

b) in thiophenfreiem Benzol: 10.7 g ($1/20$ Mol) 4-Brom-2-allyl-phenol wurden in 40 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 0.1 g Palladiummohr bei 0.5 atü und Zimmertemperatur hydriert. Es erfolgte in 10 Min. kein Wasserstoff-Verbrauch. Die Hydrierung wurde unterbrochen und nach Zugabe von weiteren 0.9 g Palladiummohr bei 2.5 atü fortgesetzt. Nunmehr wurde die ber. Menge Wasserstoff in 45 Min. aufgenommen, wonach die Hydrierung zum Stillstand kam. Die wäßr. Ausschüttelung des Filtrats vom Katalysator war frei von Brom-Ionen. Bei der Aufarbeitung ging das 4-Brom-2-propyl-phenol zwischen 142 und 143°/15 Torr über. Es erstarrte zu farblosen, unangenehm lauchartig riechenden Kristallen vom Schmp. 39°. Durch Umkristallisieren aus Petroläther konnte dieser Geruch beseitigt und der Schmp. auf 42° erhöht werden. Ausb. 90% d.Th. Klarmann, Gates, Shternov und P. H. Cox jr.¹¹⁾ fanden den gleichen Schmelzpunkt. Sie hatten das 4-Brom-2-propyl-phenol durch Reduktion des 4-Brom-2-propionyl-phenols nach Clemmensen gewonnen; die Ausbeute wurde nicht angegeben.

31. Helmut Zahn und Herbert Zuber: Über einige reaktionsfähige Fluor-Verbindungen der aromatischen Reihe*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 8. August 1952)

Es wurden aromatische Fluor-Derivate der Diphenyl- und Diphenylsulfon-Reihe dargestellt, in welchen die Fluoratome durch zwei geeignet eingeführte Nitrogruppen oder eine Nitrogruppe und eine Sulfogruppe derart aktiviert sind, daß sie mit Aminen, Aminosäuren, Phenolen und Proteinen zu reagieren vermögen.

Vor kurzem wurde über die Zugänglichkeit von Amino- und Phenolgruppen im Seidenfibroin gegenüber 2,4-Dinitro-fluorbenzol (DNFB) und 1,5-Difluor-2,4-dinitro-benzol (DNFFB) berichtet¹⁾. Das bifunktionelle DNFFB reagiert hierbei mit geeigneten Seitenkettengruppen der Polypeptid-Ketten unter Ausbildung von Dinitrophenylen-Brücken²⁾. Es war von Interesse die Reaktions-

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 4661 [1933].

*) Teil der Diplomarbeit von H. Zuber, Heidelberg 1951/52.

¹⁾ H. Zahn u. A. Würz, Biochem. Z. 322, 327 [1952].

²⁾ H. Zahn, Kolloid-Z. 121, 39 [1951].