

## 78. Karl Kindler, Herbert Oelschläger und Paul Henrich: Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, XIV. Mittel. \*): Spezifische Hydrierungen von 4-Halogen-2-acyl-phenolen zu 4-Halogen-2-alkyl-phenolen

[Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg]  
(Eingegangen am 1. Dezember 1952)

Baktericid wirkende 4-Fluor- und 4-Chlor-2-alkyl-phenole mit einer unverzweigten Kohlenstoffkette werden durch spezifische Hydrierungen der entsprechenden Halogen-acyl-phenole leicht zugänglich gemacht. Bei den Chlor-Verbindungen gelingt dies durch Verwendung von Schwefelsäure als auswählendem Aktivator.

4-Halogen-2-alkyl-phenole, die in 2-Stellung als Substituenten den Rest eines unverzweigten Kohlenwasserstoffs von mittlerem Molekulargewicht tragen, wirken meist stark baktericid. Ihre Darstellung durch Umsetzung von 4-Halogen-phenolen mit den üblichen Alkylierungsmitteln bereitet große Schwierigkeiten. Denn dabei entstehen statt der gewünschten *n*-Alkyl-phenole vorwiegend isomere Verbindungen mit verzweigter Kohlenstoffkette, die in der Regel beträchtlich schwächer baktericid wirken als die Isomeren mit gerader Kette.

Wegen der aufgezeigten Schwierigkeiten wurden 4-Halogen-2-*n*-alkyl-phenole bisher in der Regel aus den zugehörigen 4-Halogen-2-acyl-phenolen durch Reduktion nach Clemmensen gewonnen<sup>1)</sup>. Da hierbei nascierender Wasserstoff, entwickelt aus amalgamiertem Zink und heißer Salzsäure, zur Einwirkung kommt, verläuft die Reduktion nicht ausreichend spezifisch<sup>2)</sup>. So wird beispielsweise bei der Reduktion von Chlor-acyl-phenolen nicht nur die Carbonylgruppe in eine Methylengruppe umgewandelt, sondern auch das aromatisch gebundene Halogen in beträchtlicher Menge als Halogenwasserstoff abgespalten. Diese Abspaltung läßt sich, wie wir vor kurzem gezeigt haben\*), bei der Bereitung von 4-Chlor- bzw. 4-Brom-2-propyl-phenolen aus den zugehörigen Halogen-allyl-phenolen dadurch vermeiden, daß die jeweilige Allyl-Verbindung in Kohlenwasserstoffen oder in Alkohol unter Zusatz von Hemmstoffen hydriert wird. Dadurch wird die Reaktion so gelenkt, daß die Allylgruppe vollständig abgesättigt wird, ohne daß nennenswerte Mengen Halogen abgespalten werden.

Durch diese Erfolge ermutigt, versuchten wir auch spezifische Hydrierungen von 4-Halogen-2-acyl-phenolen zu 4-Halogen-2-alkyl-phenolen. Dabei erzielten wir bei allen bisher geprüften 4-Fluor-2-acyl-phenolen gute Ergebnisse. So entstanden beispielsweise aus 4-Fluor-2-acetyl-phenol 94 % 4-Fluor-2-äthyl-phenol und aus 4-Fluor-2-*n*-butyryl-phenol 89 % 4-Fluor-2-*n*-butyl-phenol, wenn die Hydrierung mit Palladiummohr in Eisessig bei Zimmertemperatur und schwachem Wasserstoffüberdruck durchgeführt wurde. Die Geschwindigkeit der Umsetzungen konnte durch Verwendung von Schwefel-

\*) XIII. Mittel.: K. Kindler, H. Oelschläger u. P. Henrich, Chem. Ber. 86, 167 [1953].

<sup>1)</sup> Siehe u. a. E. Klarmann, V. A. Shternov u. L. W. Gates, J. Amer. chem. Soc. 55, 2576 [1933]; P. P. T. Sah u. H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 63, 3164 [1941].

<sup>2)</sup> Siehe u. a. K. v. Auwers u. G. Wittig, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1275 [1924]; sie erhielten bei der Reduktion von 4-Chlor-2-acetyl-phenol nur 42 % 4-Chlor-2-äthyl-phenol.

säure als Aktivator erhöht werden. Eine Abspaltung von Fluorwasserstoff erfolgte höchstens spurenweise. Durch den neuen Weg, dessen Anwendungsbereich groß ist, sind Fluor-alkyl-phenole leicht zugänglich geworden.

Das war bisher nicht der Fall, wie die Schwierigkeiten beweisen, die C. M. Suter, E. J. Lawson und P. G. Smith<sup>3)</sup> hatten, als sie 4-Fluor-2-alkyl-phenole aus den zugehörigen Acyl-Verbindungen durch Reduktion nach Clemmensen zu bereiten versuchten. Sie erhielten dabei z. B. nur 36% sehr unreines 4-Fluor-2-äthyl-phenol; noch schlechter waren die Ergebnisse bei der Bereitung der höheren Homologen. Bei der Reduktion des 4-Fluor-2-valeryl-phenols erhielten sie nur noch teerartige Reaktionsprodukte. Wegen dieser Mißerfolge beschritten die genannten Forscher schließlich einen unbequemen und wenig ergiebigen Weg, der vom 4-Fluor-phenetol ausgeht und über sechs Stufen zu 4-Fluor-2-alkyl-phenolen führt.

Wesentlich anders als die Hydrierungen der Fluor-acyl-phenole verlaufen, wie wir weiter fanden, die der entsprechenden Chlor-Verbindungen: sie spalten, entsprechend der geringeren Haftfestigkeit des Chlors, beträchtliche Mengen des aromatisch gebundenen Halogens als Halogenwasserstoff ab. So entstanden bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-acetyl-phenols in Dioxan 12% und in Alkohol sogar 50% Chlorwasserstoff. Noch stärker trat diese Nebenreaktion bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-*n*-butyryl-phenols in Alkohol auf. Bei ihr wurden auch dann noch 52% Chlor abgespalten, wenn die Hydrierung unterbrochen wurde, sobald die für die Umwandlung der Carbonylgruppe in die Methylengruppe notwendige Menge Wasserstoff (2 Moll.) verbraucht worden war. Erfolgte die Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr bereits nach der Aufnahme von nur 1 Mol. Wasserstoff, so wurden doch noch 29% Chlor reaktiv losgelöst.

Versuche, die aufgezeigte Nebenreaktion durch solche Zusätze, die sich, wie etwa das Diäthylamid der Nicotinsäure, bei den bereits erwähnten spezifischen Hydrierungen von 4-Chlor-2-allyl-phenolen\*) als brauchbar erwiesen hatten, zurückzudrängen, zeigten keinen Erfolg. Auch die Verwendung der Kohlenwasserstoffe, in denen wir 4-Chlor-2-allyl-phenole ohne Abspaltung von Chlor zu 4-Chlor-2-propyl-phenolen hydrieren konnten, führte nicht zum Ziel, weil in diesen Lösungsmitteln überhaupt kein Wasserstoff aufgenommen wurde.

Schließlich gelang uns die Hydrierung des 4-Chlor-2-acetyl-phenols zu 4-Chlor-2-äthyl-phenol mit brauchbarem Ergebnis in Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure als Aktivator. Diese Säure aktiviert von den beiden

Tafel 1. Hydrierungen des 4-Chlor-2-acetyl-phenols in Carbonsäuren unter Zusatz von Schwefelsäure

Lösungsmittel	Dauer	Ausb.	Cl-Abspaltung
		%	%
Eisessig .....	6 1/2 Stdn.	70	17.1
Propionsäure .....	7 „	75	11.9
<i>n</i> -Buttersäure .....	8 „	75	11.2
<i>n</i> -Capronsäure .....	11 3/4 „	85	7.9

hydrierbaren Stellen des Moleküls vorwiegend die Carbonylgruppe bzw. die sekundäre Alkoholgruppe, die sich aus jener Gruppe bei der Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff bildet. Noch stärker als in Eisessig zeigt sich, wie die Zahlen der Tafel 1 veranschaulichen, die auswählende Aktivierung durch die

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 161 [1939].

Schwefelsäure bei Verwendung von höhermolekularen Carbonsäuren als Lösungsmittel.

Mit ähnlich gutem Ergebnis wie beim 4-Chlor-2-acetyl-phenol verlief die Hydrierung in Eisessig + Schwefelsäure beim 4-Chlor-2-*n*-butyryl-phenol. Bei ihr wurde durch den Zusatz von Schwefelsäure die Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs versechsfacht und die Neigung zur Abspaltung von Chlor verringert.

Außer 2-Acyl-Derivaten des 4-Chlor-phenols lassen sich nach unseren Beobachtungen auch 6-Acyl-Derivate des 4-Chlor-*m*-kresols spezifisch hydrieren. Dabei werden, wie ein Vergleich der Zahlen von Tafel 1 mit den Zahlen der Tafel 2 zeigt, verhältnismäßig kleine Mengen Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten.

Tafel 2. Chlor-Abspaltung bei Hydrierungen von 4-Chlor-6-acyl-*m*-kresolen in Propionsäure + Schwefelsäure

4-Chlor-6-acetyl- <i>m</i> -kresol .....	4.0%
4-Chlor-6-propionyl- <i>m</i> -kresol .....	4.8 „
4-Chlor-6- <i>n</i> -butyryl- <i>m</i> -kresol .....	5.6 „
4-Chlor-6- <i>n</i> -capronyl- <i>m</i> -kresol .....	4.0 „

Diese Erscheinung hat, wie wir annehmen, ihren Grund darin, daß die Methylgruppe der Kresol-Derivate die reduktive Abspaltung des Chloratoms hemmt, weil sie sich in *o*-Stellung zum Halogenatom befindet. Für die Annahme eines Orthoeffekts spricht unsere Beobachtung, daß auch bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-allyl-phenols zum 4-Chlor-2-propyl-phenol beträchtlich mehr Chlorwasserstoff gebildet wird als bei der Hydrierung seines Derivates, das in beiden *o*-Stellungen zum Chloratom Methylgruppen trägt: es wurde bei der Hydrierung der methylfreien Verbindung 8mal soviel Chlorwasserstoff gebildet als bei der des 4-Chlor-3.5-dimethyl-2-allyl-phenols.

Bei der Hydrierung von manchen 4-Chlor-2-acyl-phenolen zu 4-Chlor-2-alkyl-phenolen konnten wir an Stelle von Schwefelsäure auch 70-proz. Überchlorsäure oder Toluolsulfonsäure als Aktivator verwenden; mit diesen Säuren wurden jedoch weniger gute Erfolge erzielt.

### Beschreibung der Versuche

#### I.) Allgemeines über die Hydrierungen von 4-Halogen-2-acyl-phenolen

Alle Hydrierungen wurden unter Verwendung von Palladiummohr als Katalysator und unter kräftigem Schütteln bei Zimmertemperatur durchgeführt. Soweit dabei der Einfluß der Natur von Lösungsmitteln oder von aktivierenden Zusätzen auf die Reaktion studiert werden sollte, wurden stets Proben desselben Katalysators und desselben Acyl-phenols benutzt.

Die Bestimmung des reduktiv abgespaltenen Halogens erfolgte bei den Versuchen ohne Zugabe von Schwefelsäure in der bereits früher\*) beschriebenen Weise. Bei Versuchen unter Verwendung von Schwefelsäure als Aktivator wurde die Titration der Chlor-Ionen wegen der starken Acidität der zu prüfenden Lösung nach Volhard durchgeführt. Dadurch wurde auch eine mögliche Störung durch Bildung von Silbersulfat vermieden.

Bei den Titrationen wurde ein aliquoter Teil (10%) des Filtrats vom Katalysator mit 50 ccm dest. Wasser verdünnt und das ausgefallene Phenol durch Filtrieren (doppeltes angefeuchtetes Filter) abgetrennt. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure gab man zu der klaren Lösung in einem 100-ccm-Meßkolben eine gemessene Menge  $n_{10}$  AgNO<sub>3</sub>, füllte bis zur Marke auf, filtrierte 50 ccm ab und bestimmte darin in der üblichen Weise das nicht verbrauchte Silbernitrat. Bei der Berechnung des abgespaltenen Chlors wurde der von I. M. Kolthoff<sup>4)</sup> ermittelte Korrekturfaktor berücksichtigt.

Zur Aufarbeitung benutzten wir stets den Hauptteil des Reaktionsgutes, der verblieb, nachdem eine Probe zur titrimetrischen Bestimmung des abgespaltenen Chlors entnommen worden war. Nach dem Abdunsten des jeweiligen Lösungsmittels wurde der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und das verbleibende Rohprodukt fraktioniert destilliert.

Bei Hydrierungen unter Zusatz von Schwefelsäure oder Überchlorsäure wurde vor dem Abdunsten des Lösungsmittels die Mineralsäure durch die äquiv. Menge Natriumcarbonat neutralisiert.

## II.) 4-Fluor-2-alkyl-phenole aus 4-Fluor-2-acyl-phenolen

1.) 4-Fluor-2-äthyl-phenol: 7.7 g ( $1/20$  Mol) 4-Fluor-2-acetyl-phenol wurden in 50 ccm Eisessig unter Zusatz von 1 g Palladiummoor bei 2.5 atü hydriert. Die Reaktion kam nach dem Verbrauch der ber. Menge Wasserstoff nach etwa 15 Stdn. zum Stillstand. Bei der Aufarbeitung wurden 6.6 g (94.5% d. Th.) 4-Fluor-2-äthyl-phenol vom Sdp.<sub>15</sub> 95–97° erhalten. Die titrimetr. Gehalts-Bestimmung nach Suter und Mitarbb.<sup>5)</sup> zeigte, daß das Destillat 99.7% 4-Fluor-2-äthyl-phenol enthielt. Die zugehörige Phenoxyessigsäure schmolz beträchtlich höher, als in der Literatur<sup>5)</sup> angegeben ist, nämlich bei 114° statt bei 96–97°.

Dieselben Eigenschaften wie das Hydrierungsprodukt in Eisessig zeigte das Produkt der Hydrierung in Eisessig unter Zusatz von  $1/20$  Mol Schwefelsäure (96-proz.). Diese Umsetzung war bereits in  $4\frac{3}{4}$  Stdn. beendet.

2.) 4-Fluor-2-*n*-butyl-phenol: Die Hydrierung des 4-Fluor-2-*n*-butyryl-phenols wurde sowohl in Eisessig als auch in Eisessig + Schwefelsäure wie bei der entsprechenden Acetyl-Verbindung durchgeführt. Dabei wurden 82 bzw. 89% 4-Fluor-2-*n*-butyl-phenol vom Sdp.<sub>18</sub> 119–120° erhalten. Die aus ihm bereitete 4-Fluor-2-*n*-butyl-phenoxy-essigsäure schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>5)</sup> bei 73°.

## III.) 4-Chlor-2-alkyl-phenole aus 4-Chlor-2-acyl-phenolen

1.) Hydrierungen von 4-Chlor-2-acetyl-phenol in verschiedenen Lösungsmitteln ohne Zusatz von Aktivatoren. a) in Äthanol: 8.5 g ( $1/20$  Mol) 4-Chlor-2-acetyl-phenol wurden in 50 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von 1 g Palladiummoor hydriert. Dabei wurde das erste Mol. Wasserstoff, ber. auf 1 Mol. Phenol, bereits nach 30 Min. und das zweite Mol. nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Stdn. verbraucht. Da nach dieser Zeit bereits 50% des Chlors als Chlorwasserstoff abgespalten worden waren, wurde der Versuch nicht aufgearbeitet.

b) in Propanol: Die Hydrierung erfolgte wie beim Versuch a). Die Hydrierungsdauer betrug  $1\frac{1}{2}$  bzw. 6 Stunden. Auch dieser Versuch wurde nicht aufgearbeitet, da nach dem Ergebnis der Titration 51% Chlor reaktiv abgespalten worden waren.

c) in Äthanol unter Zusatz von Thiophen: Bei der wie unter a) durchgeführten Hydrierung setzten wir 1.7 mg (=  $1/50,000$  Mol) Thiophen zu. Nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. waren 2 Moll. Wasserstoff verbraucht, ohne daß die Hydrierung zum Stillstand kam. Es bildeten sich 56% Chlorwasserstoff; daher wurde nicht aufgearbeitet.

d) in Äthanol unter Zusatz von Nicotinsäure-diäthylamid: Bei der Hydrierung des 4-Chlor-2-acetyl-phenols (gemäß Versuch a)) in Ggw. von 122 mg ( $1/1000$  Mol)

<sup>4)</sup> Z. analyt. Chem. 56, 568 [1917].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 165 [1939].

Nicotinsäure-diäthylamid kam die Wasserstoffaufnahme innerhalb von 2 Stdn. nach Verbrauch von nur etwa 4% der ber. Menge Wasserstoff zum Stillstand. Die Titration zeigte, daß der verbr. Wasserstoff fast ausschließlich zur Loslösung des Chlors gedient hatte.

e) in Benzol bzw. in Cyclohexan: Bei Versuchen, 4-Chlor-2-acetyl-phenol in diesen Kohlenwasserstoffen entsprechend Versuch a) zu hydrieren, erfolgte keine Wasserstoffaufnahme.

f) in Dioxan: In diesem Lösungsmittel war unter den Versuchsbedingungen von a) erst nach 32 Stdn. die ber. Menge Wasserstoff (2 Moll.) verbraucht worden. Es wurden 11.9% Chlor abgespalten und 69% 4-Chlor-2-äthyl-phenol vom Sdp.<sub>12</sub> 121–123° gebildet. E. Klarman, V. A. Shternov und L. W. Gates<sup>6)</sup> geben den Sdp.<sub>2.5</sub> 98–102° an. Das Phenol bildete in überschüss., etwa 15-proz. Natronlauge ein schwerlösliches, gelbes Natriumsalz, das sich auf Zusatz von Wasser auflöste.

2.) Hydrierungen von 4-Chlor-2-acetyl-phenol in Carbonsäuren unter Zusatz von Aktivatoren. a) in Eisessig + Schwefelsäure: Eine Lösung von 8.5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) 4-Chlor-2-acetyl-phenol in 50 ccm Eisessig wurde unter Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Mol 96-proz. Schwefelsäure als Aktivator wie bei Versuch 1a) hydriert. Die Umsetzung, die etwa  $2\frac{1}{2}$  mal so rasch verlief als ohne Aktivator, ergab bei der Aufarbeitung 70% 4-Chlor-2-äthyl-phenol. Die Titration zeigte, daß 16.7% Chlor abgespalten worden waren.

Bei einem Wiederholungsversuch wurde die Schwefelsäure durch die äquiv. Menge *p*-Toluolsulfonsäure ersetzt. Die Hydrierungsdauer betrug etwa die Hälfte der Dauer beim Versuch ohne Aktivator. Es wurden 17.1% Chlor abgespalten und 67% 4-Chlor-2-äthyl-phenol erhalten.

b) in Propionsäure + Schwefelsäure: Ersetzte man beim Versuch 2a) den Eisessig durch die gleiche Menge Propionsäure, so stieg die Ausbeute auf 75% und die Menge des abgespaltenen Chlors sank auf 11.9%. Die Hydrierung dauerte etwa 7 Stunden.

c) in Buttersäure + Schwefelsäure: Diese Hydrierung unterschied sich vom Versuch 2a) nur dadurch, daß an Stelle von 50 ccm Eisessig 50 ccm *n*-Buttersäure als Lösungsmittel benutzt wurden. Der Reaktionsverlauf war ähnlich wie bei 2b). Die Hydrierung dauerte 8 Stdn.; es wurden 11.2% Chlor abgespalten und 75% 4-Chlor-2-äthyl-phenol gewonnen.

Bei der üblichen Aufarbeitung empfiehlt es sich, nach der Neutralisation der Schwefelsäure und dem Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels den Rückstand nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung etwa 10 Min. im Wasserbad auf 80° zu erwärmen. Dadurch werden die letzten Spuren Buttersäure neutralisiert. Unterläßt man die Neutralisation, so bewirkt die noch vorhandene Buttersäure eine Störung der fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes durch starkes Schäumen.

d) in Capronsäure + Schwefelsäure: Die Hydrierung von  $\frac{1}{20}$  Mol 4-Chlor-2-acetyl-phenol in 50 ccm *n*-Capronsäure unter Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Mol Schwefelsäure dauerte etwa  $11\frac{1}{2}$  Stunden. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Versuch 2c). Es wurden 7.9% Chlor abgespalten und 85% 4-Chlor-2-äthyl-phenol gebildet.

3.) Hydrierungen von 4-Chlor-2-*n*-butyryl-phenol zu 4-Chlor-2-*n*-butyl-phenol. a) in Äthanol: Eine Lösung von 9.9 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) 4-Chlor-2-*n*-butyryl-phenol in 50 ccm absol. Äthanol wurde unter Verwendung von 1 g Palladiummohr bei 2.5 atü hydriert. Die Umsetzung wurde unterbrochen, sobald pro Mol. Phenol 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen worden waren. Danach waren nach der Titration bereits 52% Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten worden.

Bei einem Wiederholungsversuch erfolgte die Unterbrechung der Hydrierung bereits nach dem Verbrauch von nur 1 Mol. Wasserstoff. Auch dann hatten sich noch 28.7% Chlorwasserstoff gebildet.

Beide Versuche wurden wegen ihres ungünstigen Verlaufes nicht aufgearbeitet.

b) in Eisessig + Schwefelsäure: Die Hydrierung von  $\frac{1}{20}$  Mol 4-Chlor-2-*n*-butyryl-phenol in 50 ccm Eisessig unter Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Mol Schwefelsäure (96-proz.)

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 2585 [1933].

gemäß den Angaben von Versuch 3a) verlief etwa 6mal rascher als ohne Zusatz dieser Mineralsäure. Es wurden 13.9% Chlor abgespalten und etwa 80% 4-Chlor-2-*n*-butylphenol gebildet, das bei 136–140°/13 Torr siedete. Klarmann und Mitarbb.<sup>6)</sup> geben den Sdp.<sub>18</sub> 140° an.

Eine analoge Hydrierung unter Verwendung von  $\frac{1}{20}$  Mol Überchlorsäure (70-proz.) als Aktivator führte zur Abspaltung von 15.8% Chlor und zur Bildung von 74% 4-Chlor-2-*n*-butylphenol.

#### IV.) 4-Chlor-3-methyl-6-alkylphenole aus 4-Chlor-3-methyl-6-acylphenolen (4-Chlor-6-acyl-*m*-kresolen)

Bei allen Hydrierungen in dieser Reihe wurden  $\frac{1}{20}$  Mol des jeweiligen Chlor-methyl-acylphenols in 50 ccm Propionsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Mol Schwefelsäure-monohydrat bei Zimmertemperatur und 2.5 atü hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß der gegebenen allgemeinen Vorschrift.

1.) 4-Chlor-3-methyl-6-äthylphenol: Die Hydrierung von 4-Chlor-3-methyl-6-acetylphenol dauerte 11 Stunden. Es wurden nur 4% Chlor reduktiv abgespalten. Bei der fraktionierten Destillation fielen etwa 83% eines bei 137–142°/23 Torr siedenden Öles an, das beim Abkühlen kristallisierte. Da die Kristalle sich in Laugen nicht klar lösten, also durch hydroaromatische Verbindungen verunreinigtes 4-Chlor-3-methyl-6-äthylphenol darstellten, wurden sie aus Petroläther umkristallisiert; das gelang unter großen Verlusten. Die Ausbeute an reinem Phenol vom Schmp. 73° betrug daher nur 51% d. Theorie. Den gleichen Schmelzpunkt fanden Klarmann, Shternov und Gates<sup>6)</sup>.

2.) 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-propylphenol: Die Hydrierung von 4-Chlor-3-methyl-6-propionylphenol, die wie bei IV, 1) erfolgte, dauerte 20 Stunden. An Chlor wurden 4.8% abgespalten. Die Ausbeute an rohem 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-propylphenol vom Sdp.<sub>14</sub> 143–145° betrug etwa 80%. Da auch dieses Rohprodukt in Laugen nicht klar löslich war, wurde es aus Petroläther umkristallisiert. Danach schmolz es in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>6)</sup> bei 49.5°; Ausb. an reinem Phenol 64% d. Theorie.

3.) 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-butylphenol: Bei der Hydrierung von 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-butyrylphenol gemäß IV, 1) i. Ggw. von 3 g Palladiummohr wurden 5.6% Chlor abgespalten und 79% rohes 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-butylphenol vom Sdp.<sub>22</sub> 160–161° gewonnen. Aus Xylol wurden 70% d. Th. reines Phenol vom Schmp. 56 bis 58° erhalten.

$C_{11}H_{15}OCl$  (198.7) Ber. Cl 17.85 Gef. Cl 17.68

4.) 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-hexylphenol: Die Hydrierung von  $\frac{1}{20}$  Mol 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-capronylphenol, die wie bei IV, 3) erfolgte, kam nach Verbrauch von 90% der ber. Menge Wasserstoff zum Stillstand. Es wurden 4% Chlor abgespalten. Bei der fraktionierten Destillation siedete das rohe 4-Chlor-3-methyl-6-*n*-hexylphenol bei 184–185°/18 Torr. Da es in Laugen nicht klar löslich war, wurde es aus Petroläther umkristallisiert; danach schmolz es bei 39–40°. P. P. T. Sah und H. H. Anderson<sup>7)</sup> fanden den Schmp. 27–29°; Ausb. 59% d. Theorie.

$C_{13}H_{19}OCl$  (226.8) Ber. Cl 15.64 Gef. Cl 15.89

#### V.) Nachweis des Orthoeffekts bei der Hydrierung des 4-Chlor-3,5-dimethyl-2-allylphenols

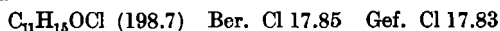
4-Chlor-2-allyl- und 4-Chlor-3,5-dimethyl-2-allylphenol wurden aus ihren Allyläthern durch die Claisensche Umlagerung gewonnen. Diese verlief bei dem Äther des 4-Chlor-3,5-dimethylphenols (Sdp.<sub>13</sub> 137–139°) stark exotherm. Die Reinigung des rohen 4-Chlor-3,5-dimethyl-2-allylphenols, das zwischen 154–164°/15 Torr übergang, geschah über das Natriumsalz und anschließendes Umkristallisieren aus Xylol. Das reine Phenol, von dem 69% d. Th. erhalten wurden, siedete bei 152–153°/12 Torr und schmolz bei 63°.

$C_{11}H_{13}OCl$  (196.7) Ber. Cl 18.03 Gef. Cl 18.18

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 3166 [1941].

Je  $\frac{1}{20}$  Mol 4-Chlor-2-allyl-phenol und 4-Chlor-3.5-dimethyl-2-allyl-phenol wurden unter völlig gleichen Bedingungen, und zwar in 50 ccm absol. Alkohol mit 0.1 g Palladiummohr bei 0.5 atü und 20°, hydriert.

Bei der Hydrierung der Allyl- zur Propylgruppe wurde bei der methylfreien Verbindung 14 mal mehr Chlor abgespalten als bei dem Dimethylphenol, dessen Methylgruppen sich in den *o*-Stellungen zum Chloratom befinden. Es entstanden 8.6 bzw. 0.6% HCl. Die Ausbeute betrug 80% 4-Chlor-2-propyl-phenol bzw. 94% 4-Chlor-3.5-dimethyl-2-propyl-phenol. Die letztgenannte Verbindung siedete bei 156–158°/15 Torr und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Hexan bei 95°.

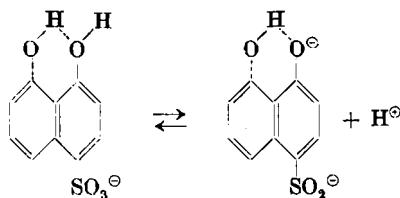


## 79. Herbert Hoyer: Ultrarotspektroskopische Untersuchung der Wasserstoffbrücken in *peri*-Derivaten des Naphthalins\*)

[Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Organisch-analytisches Laboratorium]  
(Eingegangen am 1. Dezember 1952)

Die ultrarotspektroskopische Untersuchung des 1.8-Dioxy-naphthalins, seines Monomethyläthers und einiger Vergleichsstoffe beweist, daß die *peri*-ständigen Oxygruppen des 1.8-Dioxy-naphthalins nicht durch eine starke Wasserstoffbrücke verbunden sind. Die Schlüsse von Zollinger und Büchler auf Grund der Messungen von Dissoziationskonstanten der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäuren über die Bindungsverhältnisse der beiden Oxygruppen müssen wahrscheinlich modifiziert werden.

Der Vergleich der Dissoziationskonstanten einiger Dioxynaphthalin-sulfonsäuren in wäßriger Lösung führte H. Zollinger und W. Büchler<sup>1)</sup> zu dem Schluß, „daß in den Peridioxysäuren eine ausgeprägte Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Hydroxylgruppen besteht“<sup>2)</sup>, die das Abdissoziieren eines



ersten Protons aus den Oxygruppen sehr erleichtert und die des zweiten beträchtlich erschwert. Z. B. ist die zweite Dissoziationskonstante der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Dioxy-S-säure) ( $\text{pK}_2 = 5.33$ )

\*) Frühere Veröffentlichungen über Wasserstoffbrücken: H. Hoyer, Kolloid-Z. 126 52 [1952], 122, 164 [1951], 122, 142 [1951], 121, 121 [1951], 116, 121 [1950]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 413 [1950]; Chem. Ber. 83, 131 [1950]; Fiat-Berichte „Physics of the Electron Shells“, Ultrarotspektrum, S. 28 (Dietrichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden [1948]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 451 [1941]; Z. phys. Chem. [B] 45, 389 [1940]; H. Hoyer u. Th. Förster, Naturwiss. 26, 774 [1938]; zusammenfassende Darstellung: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 97 [1943].

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 34, 591 [1951]. <sup>2)</sup> H. Zollinger, Helv. chim. Acta 34, 600 [1951].