

Über Phenacyläther und -thioäther. I

Umsetzungen mit Phenyl-phenacyläthern¹⁾

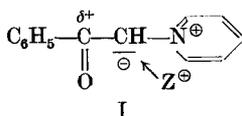
Von FRITZ KRÖHNKE, GERTRAUDE KRÖHNKE und GERD M. AHRENHOLZ²⁾

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Phenyl-phenacyläther setzen sich, offenbar nicht über die Nitrone, mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid zu den gleichen cyanierten Anilen um, die analog aus den ihnen wesensverwandten Phenacyl-pyridiniumbetainen entstehen. Mit aromatischen Aldehyden erhält man je nach Verfahrensweise Vinyläther oder die zugehörigen Alkohole; erstere geben mit alkalischem Wasserstoffperoxyd Epoxyverbindungen. Sehr glatt reagieren Phenyl-phenacyläther auch mit GRIGNARD-Reagens sowie, zu 3-Phenoxychinolinen, mit o-Aminobenzaldehyd. Über dessen Verhalten gegenüber starker Ameisensäure wird im Versuchsteil berichtet.

Die hohe Reaktivität von Phenacyl-pyridiniumbetainen (I)³⁾ wird durch die das Carb-anion flankierenden positivierten Atome bewirkt:



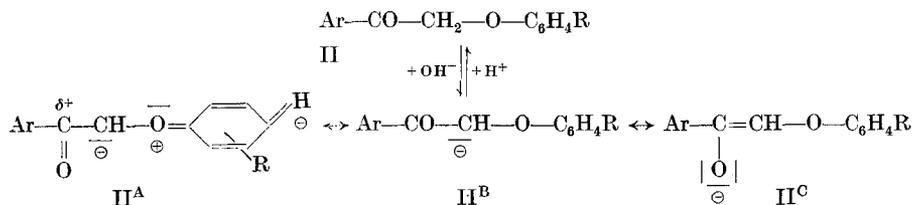
Sie machen einem elektrophilen Partner Z^{\oplus} den Zutritt möglich, weil — im Gegensatz zu den Verhältnissen etwa beim Phenacyl-trialkylammonium-Kation — die positive Ladung nicht streng am N-Atom des Pyridinium-Kations lokalisiert ist, sondern sich über den Kern des Heterocyclus verteilt.

¹⁾ Diese und die folgende Arbeit wurden im Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br. im Frühjahr 1944 begonnen. Dem ehem. Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr., Dr. h. e., Dr. e. h., Dr. h. c. H. STAUDINGER danke ich verbindlich für die damals gewährte Gastfreundschaft. F. K.

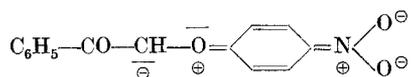
²⁾ Teil der Dissertation G. M. AHRENHOLZ, Gießen 1960, vgl. auch Diplomarbeit G. M. AHRENHOLZ, Gießen 1959, und Diplomarbeit H. BERNHARDT, Berlin 1947.

³⁾ Zusammenfassung: F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 605 (1953).

Bei Phenyl-phenacyläthern (II)⁴⁾ ist in alkalischer Lösung mit vergleichbaren Verhältnissen zu rechnen, wie das die Grenzstrukturen II^A bis II^C für das Anion ausdrücken mögen. Wenn im Verlauf von Umsetzungen aus II^A ↔ II^B ↔ II^C Phenol (wie aus den Pyridiniumbetainen Pyridin) abgespalten wird, kommt man sogar zu identischen Reaktionsprodukten. Wie im Betain I ist auch in II^A die Positivierung des Hetero-Atoms nicht stark genug, um den Herantritt eines elektrophilen Partners an das Carbanion zu verwehren.



Die Grenzstruktur II^C entspricht der der „Enolbetaine“⁵⁾ im engeren Sinne, die sich als reaktionslos erwiesen haben. Wie weit Grenzstruktur II^A den Reaktionsverlauf bestimmt, wird vor allem von der Art der Substitution im rechts, am Äthersauerstoff, stehenden Phenylkern abhängen. Tatsächlich wirkt etwa die p-Nitrogruppe stark reaktionsfördernd, weil durch sie die Grenzstruktur mit Carbeniat-zwitterion⁶⁾



begünstigt wird, die weitgehend der entspricht, die für die Umsetzungen der Pyridiniumbetaine (I) verantwortlich ist³⁾; allerdings erreicht auch der p-Nitrophenyl-phenacyläther deren Reaktivität nicht. Umgekehrt setzt sich im 2,4,6-Tribromphenylphenacyläther der + E-Effekt der drei Bromatome so stark durch, daß es als reaktionslos zu bezeichnen ist.

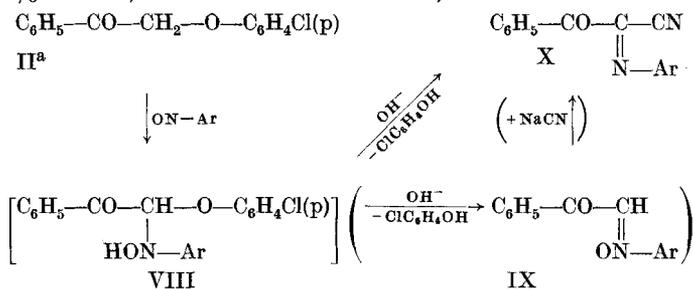
Mit aromatischen Aldehyden entstehen aus Phenyl- und β-Naphthyl-phenacyläthern unter den Bedingungen der „PERKIN-Reaktion“, aber auch in alkalisch-alkoholischer Lösung, jedenfalls über die „Aldole“ hinweg, in meist guter Ausbeute Vinyläther (III), wofür der

⁴⁾ Über deren manchmal vorteilhafte Darstellung (Verfahren von P. YATES¹⁸⁾); siehe im Versuchsteil.

⁵⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 656 (1934) und spätere Arbeiten; F. BOHLMANN und F. KRÖHNKE, Naturwiss. **39**, 43/4 (1952).

⁶⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 527 (1939); Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 60, 291 (1950); Carbeniat-zwitterionen der dort formulierten Art sind später von G. WITTIG [Liebigs Ann. Chem. **557**, 195 (1947)] „Ylide“ genannt worden.

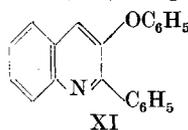
Dagegen konnten wir bei ihrer Umsetzung mit Nitrosodimethylanilin bisher keine Nitrone fassen, auch nicht mit Piperidin bei 50° (keine Reaktion!); wohl aber entstanden damit¹⁰⁾, bei Verwendung von Natriumcyanid statt Natronlauge als Kondensationsmittel, unter Abspaltung des (subst.) Phenolrestes die gleichen Benzoyl-glyoxylsäurenitril-p-dimethylaminoanile (X) („roten Anile“) in über 60% Ausbeute, die analog auch aus Phenacyl-pyridiniumbetainen (I) – diesfalls unter Abspaltung von Pyridin und in noch besserer Ausbeute (etwa 90% d. Th.) – entstanden waren¹⁰⁾:



Da das an sich hinreichend beständige Zwischenprodukt IX, das Nitron, sich aus II^a nicht gewinnen ließ, auch nicht mit Natronlauge statt Natriumcyanidlösung, muß man wohl die direkte Cyanolyse eines Zwischenproduktes VIII zu X annehmen. Schon früher¹¹⁾ haben wir aus Ausbeute-Daten bei der Bildung von Aroylcyanid-anilen aus Benzylhalogeniden mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid gefolgert, daß auch dieser Reaktionsweg offenbar nicht über die Nitrone verläuft.

Phenacyl-ester¹²⁾, C₆H₅COCH₂OCOC₆H₅, hatten, freilich mit schlechteren Ausbeuten (30–35% d. Th.) als Phenyl-phenacyläther, mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid zum Anil X reagiert, also unter Abspaltung von Benzoesäure, wobei, vielleicht aus dem gleichen Grunde, kein Nitron faßbar gewesen war.

Schließlich haben wir den Phenyl-phenacyläther noch mit o-Aminobenzaldehyd^{12a)} im Sinne einer FRIEDLÄNDER-Synthese zum 2-Phenyl-3-phenoxychinolin (XI) umgesetzt (Ausbeute 84% d. Th.),



¹⁰⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **80**, 298/9 (1947).

¹¹⁾ F. KRÖHNKE u. G. KRÖHNKE, Chem. Ber. **91**, 1474/5 (1958).

¹²⁾ K. ELLEGAST bei F. u. G. KRÖHNKE, Chem. Ber. **91**, 1476/7 (1958).

^{12a)} Über dessen Verhalten gegen starke Ameisensäure wird am Schluß des Ver- suchsteils berichtet.

das von anderen Autoren¹³⁾ thermisch aus 2-Phenyl-3-phenoxychinoninsäure (dargestellt durch PFITZINGER-Synthese aus Phenyl-phenacyläther und Isatin) erhalten worden war; entsprechend wurden 2-(p-Methoxyphenyl)-3-(p-chlorphenoxy)-chinolin (Ausbeute quantitativ) und, mit Phenyl-acetonyläther, 3-Phenoxychinaldin¹⁴⁾ (Ausbeute 72% d. Th.) dargestellt.

Daß Phenyl-phenacyläther auch der MANNICH-Reaktion zugänglich sind, haben J. B. WRIGHT und E. H. LINCOLN gezeigt¹⁵⁾.

Aus Phenyl-phenacyläthern lassen sich durch Ringschluß in Polyphosphorsäure oder Fluorwasserstoff 3-Phenyl- bzw. unter Wanderung des Phenylrestes 2-Phenyl-cumarone darstellen¹⁶⁾.

Es gelang bisher nicht, aus den „Äthanolen“ bzw. den Vinyläthern (III) in gleicher Weise wie bei den Pyridiniumverbindungen¹⁷⁾ Isatogene darzustellen.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Phenyl-phenacyläther (II, Ar = C₆H₅, R = H)¹⁸⁾. Eine Lösung von 73,6 g (0,37 Mol) frisch umkristallisiertem Bromacetophenon in 250 cm³ wasserfreiem Äther wird über 1,0 g fein gepulvertem Kaliumjodid 18 Stdn. stehengelassen. Diese Lösung wird während einer Zeit von 1½ Stdn. zu einem stark gerührten, am Rückfluß heftig siedenden Gemisch von 40 g (0,425 Mol) Phenol, 60 g (0,435 Mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat und 110 cm³ wasserfreiem Äther getropft. Das Rühren und Kochen am Rückfluß wird für weitere 5½ Stdn. fortgesetzt, das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Wasser, verdünnter wässriger Kaliumcarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und die Ätherschicht über wasserfreiem Natriumcarbonat oder Calciumchlorid getrocknet. Dann wird der Äther verdampft und der gelbe Rückstand aus 10 Teilen Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute an voluminösen, weißen Nadeln beträgt etwa 60 g = 76% d. Th.; Schmp. (aus Methanol oder Äthanol) 73,5/74,5°¹⁹⁾.

Das Phenylhydrazon (Schmp. 85/87°) und das Oxim (Schmp. 113/114°) des Phenacyl-phenyläthers waren schon von FRITZ²⁰⁾ beschrieben worden.

Nach der gleichen Methode¹⁸⁾ wurden dargestellt: p-Chlorphenyl-phenacyläther (IIa)¹⁵⁾ Ausbeute 80% d. Th. Aus 6 Teilen Alkohol kommen vier- und mehrseitige Tafeln vom Schmp. 98/100°.

C₁₄H₁₁O₂Cl (246,7) ber.: Cl 14,37; gef.: Cl 14,35.

¹³⁾ S. BERLINGOZZI u. A. TURCO, Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. (Napoli) (3) **31**, 191/3 (1925); C. **1927** II 576. R. ROYER u. E. BISAGNI, *Chimia* **13**, 335 (1959), erhielten bei 300—400° neben einer Säure und einem Phenol ein Gemisch zweier identifizierter Aldehyde.

¹⁴⁾ P. K. CALAWAY u. H. R. HENZE, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1355 (1939).

¹⁵⁾ J. B. WRIGHT u. E. H. LINCOLN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6301 (1952).

¹⁶⁾ W. DAVIES u. S. MIDDLETON, *J. chem. Soc. (London)* **1958**, 822 und ebenda **1959**, 3544; O. DANN u. M. KOKORUDZ, *Chem. Ber.* **91**, 172/180 (1958).

¹⁷⁾ F. KRÖHNKE u. I. VOGT, *Chem. Ber.* **85**, 376 (1952).

¹⁸⁾ P. YATES, D. G. FARNUM u. G. H. STOUT, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 196 (1958).

¹⁹⁾ R. MÖHLAU, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **15**, 2498 (1882).

²⁰⁾ V. FRITZ, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **28**, 3031 (1895).

p-Chlorphenyl-p'-methoxy-phenacyläther, Ausbeute 79% d. Th. Aus 8 bis 10 Teilen Alkohol kristallisieren schimmernde Blättchen vom Schmp. 100/101°.

$C_{15}H_{13}O_3Cl$ (276,7) ber.: C 65,11; H 4,74;
gef.: C 64,83; H 4,72.

Phenyl-p-methoxyphenacyläther, Ausbeute 73% d. Th. Aus 6–7 Teilen Methanol erscheinen Prismen vom Schmp. 83/84°.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242,3) ber.: C 74,35; H 5,82;
gef.: C 74,53; H 5,86.

Der m-Nitrophenyl-phenacyläther (Schmp. 130/131°²¹) wurde in einer Ausbeute von nur 10% gewonnen. Es zeigte sich, daß das Verfahren von YATES für die Nitroderivate der Phenyl-phenacyläther nicht brauchbar ist.

Diese Äther sind alle leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol und lassen sich leicht aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren. Sie geben alle positiven Legal-Test und, im Gegensatz zu den analogen Thioverbindungen, auch positive Pikrylchlorid-Reaktion.

Darstellung von p-Nitrophenyl-phenacyläther. Zu einer auf dem Wasserbad erhitzten Mischung von 9,95 g (50 mMol) Bromacetophenon in 30 cm³ Alkohol und 6,95 g (50 mMol) p-Nitrophenol in 10 cm³ Alkohol gibt man die Aufschlammung von 2,9 g (40 mMol) Calciumhydroxyd in 40 cm³ 90proz. Alkohol. Nach einer Stunde saugt man ab, wäscht mit Alkohol, digeriert mit 50 cm³ n Bromwasserstoffsäure, saugt ab und wäscht mit Wasser. Ausbeute: 9,1 g; aus der alkoholischen Mutterlauge werden noch 0,8 g gewonnen. Gesamtausbeute 9,9 g = 78% d. Th. Aus 60 Teilen Alkohol oder 10 Teilen Eisessig erhält man farblose, rechtwinklige Prismen vom Schmp. 149/50°¹⁹).

Darstellung von 2,4,6-Tribromphenyl-phenacyläther. Zur Lösung von 1,99 g (10 mMol) Bromacetophenon in 15 cm³ Alkohol gibt man in drei Anteilen die warme Mischung von 4 g (12,1 mMol) 2,4,6-Tribromphenol in 10 cm³ Alkohol und 0,48 g (12 mMol) NaOH in 1 cm³ Wasser; nach 20 Stdn. saugt man ab: 3,8 g = 84,5% d. Th. Aus 40 Teilen Alkohol erscheinen farblose Prismen vom Schmp. 129/31°.

$C_{14}H_9Br_3O_2$ (449,0) ber.: C 37,45; H 2,02;
gef.: C 37,62; H 2,05.

Das zur Darstellung des p-Chlorphenyl-p-methoxyphenacyläthers benötigte p-Methoxy- μ -bromacetophenon wurde wie folgt erhalten²²): In einen 1-Liter-Kolben, in dem sich etwa 650 g Schwefelkohlenstoff befinden, gibt man 152 g (0,75 Mol) Bromacetyl bromid und 81 g (0,75 Mol) Anisol. Zu diesem Gemisch gibt man portionsweise 80 g (0,6 Mol) fein gepulvertes Aluminiumchlorid, wobei sofort die Reaktion unter Entwicklung von HBr eintritt. Wenn alles AlCl₃ hinzugegeben ist und die Reaktion sich verlangsamt, erwärmt man langsam auf dem Wasserbad und kocht schließlich etwa 2 Stdn. am Rückfluß. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in einem 3-Liter-Becherglas auf etwa 1 kg Eis gegossen und zur Auflösung des Al(OH)₃ mit 150 cm³ konz. HCl versetzt. Dann trennt man die Schwefelkohlenstoffschicht ab und destilliert diesen vorsichtig ab. Der Rückstand erstarrt nach längerem Stehen in Eis fast vollständig, wird scharf abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und aus wenig Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 und 50% d. Th. Aus Methanol kommen farblose Prismen vom Schmp. 73/4°²²).

²¹) F. ARNALL, J. chem. Soc. (London) **125**, 816 (1924).

²²) F. KUNCKELL u. W. SCHEVEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 173 (1898).

(α -Benzoyl- β -phenyl)-vinyl-phenyläther (III Ar = Ar' = Phenyl): 6,36 g (30 mMol) Phenyl-phenacyläther in 60 cm³ Methanol werden mit 12 cm³ frisch destilliertem Benzaldehyd und 15 cm³ 2 n NaOH (30 mMol) 2 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Es tritt schon nach kurzem Kochen eine milchige Trübung und bald auch eine ölige Abscheidung auf. Nach beendeter Reaktion bringt man den Kolben in den Kühltank und beläßt ihn dort, bis sich das Öl klar abgesetzt hat. Dann gießt man die überstehende Lösung ab, um den überschüssigen Benzaldehyd, der die Kristallisation erschwert, zu entfernen und übergießt mit etwa 10 cm³ frischem Methanol. Nun läßt man bei 0° stehen, gegebenenfalls unter Animpfen, bis das Öl vollständig durchkristallisiert ist. Um schneller zum Ziele zu gelangen, kann man auch nach dem Abgießen der Mutterlauge mit Wasser versetzen und den Benzaldehyd mit Wasserdampf abblasen. Die Ausbeute beträgt 7,9 g = 87,7% d. Th. Aus 12 Teilen Methanol kristallisieren sehr kleine Blättchen vom Schmp. 59/60°.

C₂₁H₁₆O₂ (300,3) ber.: C 83,98; H 5,37;
gef.: C 83,72; H 5,59.

Die Vinyläther, von denen 10 verschiedene dargestellt wurden²³⁾, sind alle leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig.

Für die Kondensation der Phenyl-phenacyläther mit o-Nitrobenzaldehyd zu Vinyläthern des Typus III ist die PERKIN-Reaktion besser geeignet als die Kondensation in alkalischem Medium:

(α -Benzoyl- β -(2-nitrophenyl))-vinyl-p-nitrophenyläther (III, Ar = 2-Nitrophenyl, Ar' = 4-Nitrophenyl): 2,57 g (10 mMol) p-Nitrophenyl-phenacyläther und 2,6 g (etwa 17 mMol) o-Nitrobenzaldehyd läßt man in einer Lösung von 1 g Kaliumacetat in 27 cm³ Essigsäureanhydrid und 3 cm³ Eisessig 72 Stdn. bei 90° stehen. Der Ansatz wird dann im Vakuum zur Trockne gedampft, mehrmals mit Wasser digeriert und das zurückbleibende Öl mit etwas Alkohol zur Kristallisation gebracht. Aus 5 Teilen Methanol erscheinen farblose Nadelchen vom Schmp. 119/20°; Ausbeute 2,38 g = 61% d. Th.

C₂₁H₁₄N₂O₆ (390,3) ber.: C 64,61; H 3,62;
gef.: C 64,49; H 3,53.

Das Kondensationsprodukt aus p-Chlorphenyl-p-methoxyphenacyläther und o-Nitrobenzaldehyd wurde nach dem gleichen Verfahren in einer Ausbeute von 65% d. Th. erhalten. Aus Methanol kristallisieren fast farblose Prismen vom Schmp. 143/144°.

C₂₂H₁₆ClNO₅ (409,4) ber.: N 3,42; gef.: N 3,38.

(α -Benzoyl- β -(2-nitrophenyl))-vinyl-nitrophenyläther (III, Ar = 2-Nitrophenyl, Ar' = Phenyl): 0,6 g Phenyl-phenacyläther und 0,8 g o-Nitrobenzaldehyd in einer Lösung von 0,3 g trockenem Kaliumacetat in 8 cm³ Essigsäureanhydrid und 1 cm³ Eisessig bleiben 72 Stdn. bei 90°. Man verdampft dann zur Trockene, versetzt mit Alkohol und gibt wenig Wasser hinzu. Es fällt ein Öl, von dem man abdekantiert. Das Dekantat davon wird mit 5 cm³ Pyridin und 0,2 cm³ Diäthylamin 2 Stdn. gekocht, worauf Wasser 0,3 g = 38% d. Th. feine Prismen vom Schmp. 98–100° ausfällt.

C₂₁H₁₅NO₄ (345,3) ber.: C 73,04; H 4,38;
gef.: C 73,18; H 4,47.

²³⁾ G. M. AHRENHOLZ, Diplomarbeit, Gießen 1959.

(α -Benzoyl- β -phenyl)-vinyl-p-nitrophenyläther (III, Ar = Phenyl, Ar' = p-Nitrophenyl): Die Kondensation wurde wegen der Alkaliempfindlichkeit dieses Äthers wie folgt durchgeführt: 2,57 g (10 mMol) p-Nitrophenyl-phenacyläther werden in einem Gemisch von 2 cm³ Eisessig und 1 cm³ Piperidin mit 1,2 cm³ Benzaldehyd auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist (etwa 2 Stdn.). Das über Nacht bei 0° abgeschiedene Öl läßt sich durch Reiben mit etwas Methanol zur Kristallisation bringen. Ausbeute: 3,15 g = 91,3% d. Th. Aus 6 Teilen Eisessig kommen sechseckige Blättchen vom Schmp. 115/7°.

C₂₁H₁₅NO₄ (345,3) ber.: C 73,03; H 4,38;
gef.: C 73,16; H 4,40.

1-(p-Methoxyphenyl)-2-(p-chlorphenoxy)-3-(2-nitrophenyl)-propanol-(3)on(1) (VI): 2,22 g (8 mMol) p-Chlorphenyl-p-methoxyphenacyläther und 1,21 g (8 mMol) o-Nitrobenzaldehyd werden warm in 10 cm³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Es beginnen sich sofort Kristalle der Ausgangssubstanz abzuscheiden. Nach 1¹/₂stündigem Einleiten gehen diese wieder langsam, nach 4¹/₂ Stdn. vollständig in Lösung. Jetzt wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Methanol übergossen und über Nacht bei 0° stehengelassen. Durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem Methanol läßt sich der unveränderte Phenacyläther herauswaschen und man erhält 1,1 g = 32% d. Th. des Aldols VI. Aus 35 Teilen Alkohol kommen farblose Rauten vom Schmp. 162°.

C₂₂H₁₈ClNO₅ (427,8) ber.: C 61,76; H 4,24; N 3,27;
gef.: C 61,65; H 4,22; N 3,35;
C 61,67; H 4,32; N 3,17.

Die Umsetzung von p-Nitrophenyl-phenacyläther mit m-Nitrobenzaldehyd in Eisessig/Chlorwasserstoff gelang nicht.

Oxydation des (α -Benzoyl- β -phenyl)-vinyl-phenyläthers mit alkalischem Wasserstoffperoxyd nach WEITZ-SCHEFFER (III → IV): 6 g (20 mMol) des Vinyläthers werden in einem Gemisch von 60 cm³ Aceton und 60 cm³ Methanol gelöst und bei 20° mit 2,2 cm³ 30proz. H₂O₂ und 10 cm³ 2 n NaOH versetzt. Nach 30 Minuten wird mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, ausgeäthert, die Ätherschicht abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt eine fast farblose Kristallmasse, die abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen wird.

Ausbeute 5,6 g = 88,5% d. Th. Aus 5 Teilen Methanol erhält man farblose, derbe Prismen vom Schmp. 105/7°.

C₂₁H₁₆O₃ (316,3) ber.: C 79,73; H 5,10;
gef.: C 79,59; H 5,13.

1-(p-Chlorphenoxy)-2-phenyl-2-(p-methoxyphenyl)-äthanol(2) (VII, Ar = p-Methoxyphenyl, R = p-Cl): Zur GRIGNARD-Lösung aus 2,36 g (15 mMol) Brombenzol in 5 cm³ Äther und 0,364 g (15 mMol) Magnesiumspänen gibt man bei 0° die Aufschlammung von 1,38 g (5 mMol) p-Chlorphenyl-p-methoxyphenacyläther in 20 cm³ Äther. Man erwärmt langsam und erhitzt schließlich 15 Minuten unter Rückfluß, gießt dann auf Eis und versetzt mit 2 cm³ konz. HCl. Die Ätherschicht wird abgetrennt, über CaCl₂ getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert mit Ligroin. Ausbeute 1,4 g = 79% d. Th. Aus 4 Teilen Methanol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 103/5°.

C₂₁H₁₉ClO₃ (354,8) ber.: C 71,09; H 5,40; Cl 9,99;
gef.: C 70,88; H 5,47; Cl 9,97.

Das Reaktionsprodukt aus Phenyl-phenacyläther und Phenylmagnesiumbromid (1-Phenoxy-2,2-diphenyl-äthanol (2), VII, Ar = Phenyl, R = H) entstand auf gleichem Wege in einer Ausbeute von 83% d. Th.; es bildet aus 4 Teilen Methanol farblose Prismen vom Schmp. 100/1°.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290,3) ber.: C 82,73; H 6,25;
gef.: C 82,69; H 6,18.

Bei der Umsetzung von p-Chlorphenyl-phenacyläther mit Phenylmagnesiumbromid betrug die Ausbeute 96% d. Th. (1-p-Chlorphenoxy-2,2-diphenyl-äthanol(2), VII, Ar = Phenyl, R = H). Aus 5 Teilen Alkohol kristallisieren farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 87°. Die Substanz zeigt starke, hellblaue Lumineszenz im Quarzlicht.

$C_{20}H_{17}O_2Cl$ (324,8) ber.: C 73,95; H 5,28; Cl 10,92;
gef.: C 74,06; H 5,38; Cl 10,83.

Umsetzung von p-Chlorphenyl-phenacyläther mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid zu X: 0,74 g (3,3 mMol) p-Chlorphenyl-phenacyläther in 15 cm³ Alkohol und 0,5 g (3,3 mMol) Nitrosodimethylanilin in 15 cm³ Aceton versetzt man bei 20° mit einer Lösung von 0,3 g (etwa 6 mMol) Natriumcyanid in 2 cm³ Wasser, läßt die tiefrote Lösung 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und versetzt dann vorsichtig mit etwas Wasser. Nach 2stündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt: 0,53 g = 63% d. Th. an roten Nadelchen; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus 8 Teilen Eisessig 125°, Mischschmelzpunkt mit Benzoyl-glyoxyssäurenitril-p-dimethylamino-anil: 126/7°.

Darstellung von Chinolin-abkömmlingen aus Phenyl-phenacyläthern und o-Aminobenzaldehyd (XI): 2,12 g (10 mMol) Phenyl-phenacyläther und 1,21 g (10 mMol) o-Aminobenzaldehyd werden in 25 cm³ Methanol mit 8 cm³ methanolischer 2 n NaOH (16 mMol) 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit Tierkohle, kocht noch einmal kurz auf, filtriert und läßt erkalten. Es fällt ein kristalliner Niederschlag. Nach kurzem Stehen in Eis wird abgesaugt: 2,5 g = 84,2% d. Th. an schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 132/3°, der sich auch nach dem Umkristallisieren aus 7 Teilen Methanol nicht mehr ändert.

2-Phenyl-3-phenoxychinolin

$C_{21}H_{15}NO$ (297,4) ber.: N 4,71;
gef.: N 4,65.

Auf gleiche Weise wurden dargestellt:

2-(p-Methoxyphenyl)-3-(p-chlorphenoxy)-chinolin in beinahe quantitativer Ausbeute; es bildet aus 8 Teilen Methanol fast farblose Polyeder vom Schmp. 120/2°.

$C_{22}H_{16}ClNO_2$ (361,83) ber.: N 3,87;
gef.: N 3,77.

Ferner aus Acetonyl-phenyläther das 3-Phenoxy-chinaldin¹⁴⁾ in einer Ausbeute von 76% d. Th.; aus 6 Teilen Methanol kommen gelbliche Prismen vom Schmp. 73/74°.

$C_{16}H_{13}NO$ (235,3) ber.: N 5,96;
gef.: N 5,89.

Die Fähigkeit des o-Aminobenzaldehyds, in starken Mineralsäuren mit roter Farbe in Lösung zu gehen, ist schon früher von verschiedenen Autoren ²⁴⁾ beobachtet

²⁴⁾ P. FRIEDLÄNDER u. R. HENRIQUES, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2105 (1882); P. FRIEDLÄNDER u. C. F. GÖHRING, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 456 (1884); E. BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 314 (1927).

worden. Dabei bilden sich Salze von Anhydroverbindungen des o-Aminobenzaldehyds, die F. SEIDEL²⁵⁾ isoliert und untersucht hat. Wir fanden, daß diese Salze besonders leicht durch Lösen des Aldehyds in 80proz. Ameisensäure und Fällen mit Mineralsäuren darstellbar sind. Auf diese Weise wurden von uns das bisher nicht beschriebene Perchlorat und das Jodid dargestellt. Diesen Salzen liegt die gleiche farblose Base zugrunde wie den von SEIDEL untersuchten Salzen; die von ihm angenommene Konstitution als „Anhydrotetrakis-o-aminobenzaldehyd“ erscheint uns jedoch nicht gesichert.

Perchlorat des „Anhydro-tetrakis-o-aminobenzaldehyds“: 2,42 g (20 mMol) o-Aminobenzaldehyd werden bei 20° in 10 cm³ 80proz. Ameisensäure gelöst. Es bildet sich sofort eine tiefrote Lösung. Nun fällt man mit 3 cm³ 60proz. Perchlorsäure, kühlt auf 0°, saugt ab, wäscht mit Methanol und Äther und erhält 2,8 g eines prächtig roten, feinkristallinen Salzes, das in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Ausbeutedaten sprechen für eine Aufnahme von 1 Äquivalent Perchlorsäure auf 4 Äquivalente o-Aminobenzaldehyd bzw. 1 Äquivalent „Anhydro-tetrakis-o-aminobenzaldehyd“. Durch Alkalien, am besten durch Pyridin in Äthanol, wird das Salz unter Bildung der freien Base entfärbt. Die aus dem Reaktionsgemisch gewonnene freie Base hat die gleichen Eigenschaften wie der von F. SEIDEL²⁵⁾ beschriebene Anhydro-tetrakis-o-aminobenzaldehyd. Auf die oben beschriebene einfache Weise lassen sich auch andere Salze dieser Base darstellen.

Frau ISOLDE VOGT und Herrn G. v. PILINSZKY danken wir herzlich für die Hilfe bei den Versuchen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Forschungsstipendiums (an G. M. A.).

²⁵⁾ F. SEIDEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1894ff. (1926).

Freiburg, Berlin und Gießen, Chemische Institute der Universitäten und Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, ehem. Säckingen/Baden.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1960.