

Über Derivate des Phenyläthers

I. Mono-Nitro-, Amino- und Oxy-Derivate

Von
Gunther Lock

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien
(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

In letzter Zeit haben Abkömmlinge des Phenyläthers, besonders Oxyderivate, an Interesse gewonnen, da es gelungen ist, einige von ihnen aus Naturprodukten zu isolieren. So erwiesen sich Abbauprodukte von Alkaloiden, z. B. des Oxyakanthins¹ und des Isochondodendrins² als Methoxy-phenyläther-dikarbonsäure $C_6H_3(OCH_3)(COOH) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ bzw. Dimethoxy-phenyläther-trikarbonsäure



während ein Hormon, das Thyroxin³, durch Synthese als Tetraiod-oxy-phenyläther- α -aminopropionsäure



festgelegt wurde. Außerdem konnte aus dem roten Xanthorrhheaharz eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_2$ isoliert werden, welche wahrscheinlich die Konstitution eines Methoxy-phenyläthers hat. Ein eindeutiger Beweis dafür steht allerdings noch aus⁴.

Gelegentlich Untersuchungen über Halogenphenole wurde eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$ erhalten, welche nur zwei phenolische Hydroxylgruppen enthielt, es war daher naheliegend, ein Phenylätherderivat, nämlich einen Dioxy-phenyläther zu vermuten. Derivate des Phenyläthers sind nur wenig untersucht, anscheinend wegen der seinerzeit schweren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials. Heute ist Phenyläther nach der Ullmannschen Methode leicht herstellbar⁵, außerdem ist er ein billiges Handelsprodukt geworden, da er in der Riechstoffindustrie Anwendung findet. Von den in erster Linie interessierenden einfachen Oxyderivaten des Phenyläthers sind nur vier bekannt geworden, nämlich *o*-, *p*-, *o o'*- und *p p'*-, und selbst diese sind sowohl hinsichtlich ihrer Bildungsmöglichkeiten als auch ihrer Eigenschaften wenig untersucht worden.

Zur Darstellung von Oxyderivaten stehen hauptsächlich zwei Wege zur Verfügung, erstens die direkte Einführung von Substituenten (praktisch kommt nur die Nitrogruppe in

¹ Späth und Pikel, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2251. ² Faltis und Troller, Ber. D. ch. G. 64, 1928, S. 345. ³ Harington, Biochem. Journ. 20, 1926, S. 300; Chem. Centr. II, 1926, S. 245. ⁴ Journ. Chem. Soc. London 117, 1920, S. 338; Chem. Centr. III, 1920, S. 353. ⁵ Ullmann und Sponagel, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 2211; Liebigs Ann. 350, 1906, S 83.

Betracht und deren Umwandlung in die Oxyverbindung) und zweitens die Kondensation von Phenolaten mit entsprechenden Halogenbenzolen. Es wurde daher vorerst die Nitrierung des Phenyläthers genauer untersucht. Diejenigen Derivate, welche durch direkte Nitrierung nicht erhalten werden konnten, mußten nach der zweiten Methode hergestellt werden. Um speziell zu Oxyderivaten zu gelangen, kann man von den entsprechenden Nitro-, Amino- oder Methoxy-Körpern ausgehen. Nitroderivate, besonders wenn sie in Form von Nitrophenolaten vorliegen, und dies ist bei der Herstellung der Diderivate meist der Fall, verpuffen leicht und verkohlen dabei das gesamte Reaktionsprodukt, während bei der Kondensation der Aminoverbindungen die Neigung zur Farbstoffbildung sehr störend wirken kann. Der kürzeste Weg, nämlich die Anwendung der Methoxykörper, scheint allgemeiner Anwendung fähig zu sein, wenn auch deren Reaktionsträgheit hinderlich im Wege steht.

Die direkte Anwendung der freien Phenole, ohne Umweg über die Methoxykörper, schien nach den Literaturangaben nicht gangbar zu sein. Es gelang mir aber auf diesem Wege die Darstellung des ortho- und para-Oxy-phenyläthers direkt aus dem Bromphenol und Kaliumphenolat, wenn auch in weniger guten Ausbeuten.

Die direkte Nitrierung des Phenyläthers zu Monoderivaten wurde von Mailhe und Murat⁶ durchgeführt, u. zw. mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung, wobei *p*-Nitrophenyläther vom Schmelzpunkt 56° und ortho-Nitrophenyläther vom Kp_{35} 185° erhalten wurden. Einzelheiten über die Reaktionsbedingungen, wie auch Angaben über Ausbeuten wurden nicht gemacht. Vor kurzem haben Lange und Reed⁷ durch dieselbe Reaktion para-Nitro-phenyläther in einer Ausbeute von 30% erhalten, neben *p, p'*-Dinitrophenyläther. Ob auch das ortho-Derivat daneben entsteht, wurde nicht angegeben.

Nach meinen Versuchen gelingt die Nitrierung leicht und mit guten Ausbeuten, nur ist die angewandte Eisessigmenge ausschlaggebend für das qualitative Resultat. Man kann nämlich mit der gleichen Menge Phenyläther und Salpetersäure (*d* 1.48) durch Variation der Eisessigmenge entweder nur Mono- oder nur Diderivate herstellen. Zur Darstellung von Mono-Nitro-phenyläther wurden 10—12 Mole Eisessig, bezogen auf ein Mol Phenyläther, angewandt, bei der Dinitrierung bloß 3—4 Mole Eisessig⁸. Bei dazwischenliegenden Eisessigkonzentrationen treten Gemische von Mono- und Di-Derivaten auf. So haben Lange und Reed⁷ unter Verwendung von

⁶ Compt. rend. Acad. Sciences 154, 1912, S. 715; Bull. soc. Chim. France (4) 11, S. 415; Chem. Centr. I/2, 1912, S. 1451. ⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 1069, vgl. auch Anmerkung. ⁸ Chem. Centr. I, 1926, S. 3398. ⁹ Die Nitrierung des Phenyläthers in 3—4 Molen Eisessig wird in einer folgenden Arbeit beschrieben werden.

6 $\frac{2}{3}$ Molen Eisessig gearbeitet und neben *p*-Nitro-phenyläther auch *p*, *p'*-Dinitro-phenyläther erhalten⁹.

Bei der Mononitrierung wurden 44% d. Th. para-Nitro-phenyläther und 24% d. Th. ortho-Nitro-phenyläther neben einer zu vernachlässigenden Menge Dinitroprodukt erhalten. Außerdem wurde noch das Auftreten geringer Mengen phenolischer Körper beobachtet, die ihre Bildung anscheinend der oxydierenden Wirkung der rauchenden Salpetersäure verdanken und deren nähere Untersuchung beabsichtigt ist.

In den essigsäuren Mutterlaugen wurden, ebenso wie im rohen Nitro-phenyläther selbst, beträchtliche Mengen Pikrinsäure gefunden, welche durch ihr Färbevermögen und ihren bitteren Geschmack leicht zu erkennen ist. Da der Phenyläther besonders im Hinblick auf etwaigen Phenolgehalt gereinigt wurde, kann die Pikrinsäure nur aus intermediär gebildetem Phenol, also durch Spaltung des Phenyläthers selbst oder eines seiner Derivate, entstanden sein.

Diese Beobachtung ist wegen der sonstigen schweren Spaltbarkeit des Phenyläthers hervorzuheben. Es gab lange Zeit überhaupt kein Mittel, die Spaltung herbeizuführen, während von einigen wenigen Derivaten, welche ortho- und para-ständige Nitrogruppen enthalten, bekannt ist, daß sie durch Amine, wie Ammoniak, Anilin, Hydrazine und Piperidin¹⁰, verseift werden. Phenyläther selbst wird jedoch selbst durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 250° nicht verändert¹¹. Erst in neuerer Zeit wurden zwei Methoden bekannt, mit denen die Spaltung durchgeführt werden kann, nämlich die katalytische Hydrierung bei Gegenwart von Nickel oder Nickeloxyd¹², wobei unter anderem Zyκλο-hexan, Zyκλο-hexanol usw., also hydrierte Spaltprodukte, gefaßt werden konnten, und die überaus einfache und glatte Spaltung mit metallischem Natrium bei 180°¹³, wobei Phenol und Benzol erhalten wurde. Ein weiteres Mittel, den Phenyläther aufzuspalten, wurde also

⁹ Nach Abschluß der Versuche erschien eine Arbeit, welche sich zum Teil mit demselben Thema beschäftigt, C. M. Suter, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 1929, S. 2581; Chem. Centr. II, 1929, S. 2180, Suter nitriert den Phenyläther, aber nicht in Eisessig, sondern in Essigsäureanhydrid, um die Bildung alkalilöslicher Körper zu vermeiden, bekommt aber dennoch eine geringere Ausbeute an para-Nitrophenyläther (ca. 33% d. Th.) als bei meiner im Versuchsteil ausführlich beschriebenen Nitrierung in Eisessig, trotzdem bei letzterer auch alkalilösliche Körper entstehen. Außerdem gibt Suter an, nach Kristallisation aus Methanol für *p*-Nitrophenyläther den Schmp. 57° erhalten zu haben. Wie man sich aber durch diesbezügliche Versuche leicht überzeugen kann, ist der Schmp. nach zweimaliger Kristallisation aus der eineinhalbfachen Menge Methanol unscharf bei 57–53°, nach vorhergehendem Erweichen, während nach noch zweimal wiederholter Kristallisation der scharfe Schmp. 61° (korr.) erhalten wird. ¹⁰ Nietzki und Schündelen, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 3586; Borsche, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1488; Chem. Centr. II, 1927, S. 1274 und I, 1929, S. 2878. ¹¹ Hoffmeister, Ber. D. ch. G. 3, 1870, S. 747; Liebigs Ann. 159, 1871, S. 191. ¹² Mailhe und Murat, Bull. soc. chim. France (4), 17, S. 122; Chem. Centr. I/1, 1912, S. 905; Ipatiew und Philipow, Ber. D. ch. G. 47, 1908, S. 1001. ¹³ Paul Schorigin, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 176; vgl. auch Durand, Chem. Centr. I, 1921, S. 665, bzw. die Berichtigung Schorigins, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1627.

in der Salpetersäure gefunden, wobei als Spaltprodukt Pikrinsäure gefaßt werden konnte¹⁴.

Neben Pikrinsäure wurde noch eine ziemliche Menge Oxalsäure erhalten. Es war naheliegend, anzunehmen, daß die Oxalsäure durch weitere Oxydation der Pikrinsäure entsteht, da nach einer alten Literaturangabe¹⁵ bei andauerndem Kochen von Indigo mit Salpetersäure neben wenig Pikrinsäure viel Oxalsäure gebildet wird, während bei kürzerer Einwirkungsdauer bedeutend höhere Ausbeuten an Pikrinsäure erhalten wurden. Weitere Versuche in dieser Hinsicht lagen nicht vor. Reine Pikrinsäure in Eisessiglösung, unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Nitrierung des Phenyläthers mit Salpetersäure behandelt, ergab aber keine Oxalsäure. Es muß daher dahingestellt bleiben, welchem Reaktionsprodukt der Nitrierung die Oxalsäure ihre Entstehung verdankt.

Über das Hauptprodukt der Nitrierung, den para-Nitrophenyläther, liegen verschiedene, zum Teil sehr weit auseinanderliegende Schmelzpunktangaben vor. Häussermann und Teichmann¹⁶, welche vom *p*-Chlor-nitro-benzol ausgehen, geben 61° an, während Mailhe und Murat⁶ durch direkte Nitrierung den Schmelzpunkt 56° finden. Jones und Cook¹⁷ arbeiten nach den Angaben von Häussermann und Teichmann und geben den Schmelzpunkt 56° an, während sie, vom *p*-Brom-nitro-benzol ausgehend, zum Schmelzpunkt 123° gelangen, den sie als „wahren“ Schmelzpunkt bezeichnen. In letzter Zeit wurden von Lange und Reed⁷ 56—57° (durch direkte Nitrierung) und von Raiford und Colbert¹⁸ 60—61° (aus *p*-Chlor-nitro-benzol) als Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyläthers genannt.

Wie schon Raiford und Colbert vermuten, dürften Jones und Cook mit der Substanz vom Schmelzpunkt 123° nicht *p*-Nitrophenyläther, sondern unverbrauchtes Ausgangsprodukt, *p*-Brom-nitro-benzol, in Händen gehabt haben. Die Stickstoffbestimmung ist nicht beweisend, da beide einen ähnlichen Stickstoffgehalt aufweisen. Das von Jones und Cook erhaltene Sublimat wurde auch von mir beobachtet und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt tatsächlich als *p*-Brom-nitro-benzol. Dadurch ist es leicht erklärlich, daß die Autoren angeben konnten, sie hätten Schmelzpunkte von 65° aufwärts bis 123° erhalten.

Von diesen irreführenden Angaben abgesehen, liegen zwei Schmelzpunktangaben vor: 56—57° (durch direkte Nitrierung) und 60—61° (durch Kondensation). Um den Sachverhalt

¹⁴ Eine weitere Phenyläther-Spaltung mit verdünnten Alkalien bei 300° wird von K. H. Meyer und F. Bergius, Ber. D. ch. G. 47, 1915, S. 3153, bei der Phenolbildung aus Chlorbenzol erwähnt, wobei Phenyläther als Nebenprodukt entsteht. Versuche mit reinem Phenyläther sind aber nicht gemacht worden. ¹⁵ Blumenau, Liebigs Ann. 67, 1848, S. 115. ¹⁶ Ber. D. ch. G. 29, 1893, S. 1446. ¹⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, S. 1534; Chem. Centr. II/2, 1916, S. 1008. ¹⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 2632; Chem. Centr. II, 1926, S. 2894.

zu klären, wurde daher *p*-Nitro-phenyläther nach verschiedenen Methoden hergestellt. Aus *p*-Brom-nitro-benzol hergestellte Substanz zeigt den Schmelzpunkt 61°, während bei der direkten Nitrierung wohl Substanzen vom Schmelzpunkt 56—57° erhalten werden, der aber bei sorgfältiger wiederholter Reinigung auch hier unschwer auf 61° erhöht werden kann⁹. Anscheinend haftet eine Beimengung hartnäckig an, wie ja auch die rötliche oder gelbliche Färbung erst nach wiederholter Kristallisation verschwindet. Außerdem wurde *p*-Nitro-phenyläther noch aus *p*-Dinitro-benzol und Phenolkali hergestellt¹⁰, wobei ebenfalls der Schmelzpunkt 61° beobachtet werden konnte.

Auch über den Schmelzpunkt des para-Amino-phenyläthers finden sich widersprechende Angaben. Häussermann und Teichmann geben 84° an, während alle Autoren, welche ihr Material durch Reduktion des durch direkte Nitrierung erhaltenen *p*-Nitro-derivates herstellen, 82° beobachten. Jones und Cook finden den Schmelzpunkt 95° und Nollan und Daniels²⁰ 34°. Durch Reduktion von para-Nitro-phenyläther von konstantem Schmelzpunkt 61° von mir hergestellter *p*-Amino-phenyläther zeigte nach Vakuumdestillation und wiederholter Kristallisation den konstanten Schmelzpunkt 84.5—85°, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Häussermann und Teichmann.

Außer durch direkte Nitrierung wurden ortho- und para-Nitro-phenyläther sowie das hiebei nicht zu beobachtende meta-Derivat unter gleichen Reaktionsbedingungen durch Kondensation von Kaliumphenolat mit den leicht rein zu erhaltenden Brom-nitro-benzolen hergestellt. Das unbequeme Kaliummetall, welches bisher meist angewandt wurde, konnte durch das billige Ätzkali ersetzt werden, ebenso konnten Lösungsmittel, wie sie öfters empfohlen wurden, als unnötig weggelassen werden. Das *o*- und *p*-Brom-nitro-benzol setzten sich unter den angewandten Bedingungen mit guten Ausbeuten um, während das meta-Derivat keinen Nitro-phenyläther, sondern eine wasser- und ätherunlösliche Masse als Reaktionsprodukt gab. Erst Zusatz von geringen Mengen Kupferpulver als Katalysator ergab bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen die gewünschte Umsetzung, wie ja auch Ullmann und Spönagel, speziell bei der Darstellung von Phenyläther und *p*-Amino-phenyläther durch Kondensation, die Notwendigkeit des Kupferzusatzes festgestellt haben⁵.

Das *o*-Derivat reagiert schwerer als das *p*-Derivat, da bei ersterem ca. 10% des Ausgangsmaterials unverbraucht zurück-erhalten wurden, während *p*-Brom-nitro-benzol vollständig in Reaktion getreten war. Noch schwerer setzt sich *m*-Brom-

⁹ Analog den Angaben des Franz. Pat. 645.963 (Chem. Centr. I, 1929, S. 1508) für das ortho-Produkt. ²⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 1885; Chem. Centr. I/1, 1915, S. 665.

nitro-benzol mit Phenolkali und Kupfer um, da ca. 30% des Ausgangsmaterials unverbraucht zurückerhalten wurden.

Die drei Mono-amino-Derivate des Phenyläthers wurden durch Reduktion der Nitrokörper mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure hergestellt und die abgetrennten Zinndoppelsalze mit Lauge zersetzt. Aus dem ortho-Aminoprodukt konnte ortho-Oxy-phenyläther von Gräbe und Ullmann²¹ durch Verkochen der Diazolösung nicht erhalten werden. Es trat entweder überhaupt keine Zersetzung ein oder es bildete sich Diphenylenoxyd. Ullmann und Stein²² stellten daher *o*-Methoxy-phenyläther durch Kondensation der entsprechenden Methoxykörper her, woraus durch Verseifung mit Aluminiumchlorid *o*-Oxy-phenyläther erhalten wurde.

Wie schon früher erwähnt wurde, vermochte ich aber auch vom freien ortho-Brom-phenol aus direkt zum *o*-Oxy-phenyläther zu gelangen. Da man dabei die Methylierung zum Anisol und die Verseifung des Methoxykörpers erspart, wird man die verhältnismäßig geringe Ausbeute (ca. 20% d. Th.) in Kauf nehmen, falls man mühelos und rasch zu *o*-Oxy-phenyläther gelangen will, zumal wo man das direkt bei der Monobromierung des Phenols durch fraktionierte Destillation vom para-Brom-phenol abtrennbare Gemisch von Phenol und *o*-Bromphenol verwenden kann, dessen Trennung mit sehr großen Verlusten (80% des Ausgangsmaterials)²³ verbunden ist.

Der bisher nicht beschriebene meta-Oxy-phenyläther wurde durch Verkochung des meta-Phenyläther-diazoniumsulfates hergestellt, während sein Methyläther aus Resorzinmono-methyläther und in besonders glatter Weise aus meta-Brom-anisol durch Kondensation erhalten wurde. Die Verseifung der Methoxyverbindung wurde wie beim para-Oxyderivat mit Jodwasserstoffsäure durchgeführt. Beide Substanzen sind hochsiedende Flüssigkeiten, welche bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnten.

Para-Oxy-phenyläther kann nach Häussermann und Bauer²⁴ durch Verkochen der Diazolösung gewonnen werden. Da keine Angabe über die dabei erhaltene Ausbeute vorliegt, wurde dieser Versuch wiederholt. Die Diazotierung ist wegen der geringen Löslichkeit der Aminoverbindung bzw. deren Sulfates nur mit großem Zeitaufwand durchzuführen, die Ausbeute ist gering (8% d. Th.) und das Produkt nur unter großen Verlusten völlig zu reinigen. Leichter ist para-Oxy-phenyläther aus der entsprechenden Methoxyverbindung, welche kürzlich von Harrington³ beschrieben wurde, auch in größerer Menge herstellbar, analog der Darstellung des *o*-Oxy-phenyläthers nach Ullmann und Stein²². Die dort angegebene Verseifung mit Aluminiumchlorid gab hier unter

²¹ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 1876. ²² Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 623. ²³ Wohleben, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4373. ²⁴ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 2083.

den angewandten Bedingungen keine guten Ausbeuten, nur ca. 9% d. Th., während die halbe Substanzmenge unverändert zurückerhalten wurde, neben einer relativ großen Menge eines harzigen Körpers. Gute Resultate wurden hingegen bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure als Verseifungsmittel erhalten. Aber auch auf direktem Wege, aus dem freien para-Brom-phenol, konnte der *p*-Oxy-phenyläther, analog dem *o*-Derivat, hergestellt werden.

Zusammenfassung.

Phenyläther wurde zu Monoderivaten nitriert, wobei 44% der theoretischen Ausbeute an para-Nitro-phenyläther und 24% ortho-Nitro-phenyläther erhalten wurden. Als Nebenprodukte traten Oxalsäure und Pikrinsäure auf, letztere in einer Ausbeute von 8% d. Th. (unter Annahme der Spaltung).

Phenyläther und seine drei mono-Nitro-derivate wurden unter einander ähnlichen Bedingungen aus den entsprechenden Bromprodukten durch Kondensation mit Phenol und Ätzkali hergestellt. Para-Brom-nitro-benzol war vollständig in Reaktion getreten, während vom Brombenzol und ortho-Brom-nitro-benzol nicht in Reaktion getretene Mengen zurückerhalten wurden. Meta-Brom-nitro-benzol reagiert unter Bildung von *m*-Nitro-phenyläther überhaupt erst nach Zusatz von Kupfer, und auch dann noch schwerer als das ortho-Derivat. Para-Nitro-phenyläther, über dessen Schmelzpunkt in der Literatur die widersprechendsten Angaben gemacht werden (56°, 61°, 123°), wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt, unter anderem auch aus para-Dinitro-benzol und Phenolkali. In allen Fällen wurde, nach entsprechender Reinigung, der Schmelzpunkt 61° beobachtet. Das Produkt mit dem Schmelzpunkt 123° wurde auch erhalten und durch den Mischschmelzpunkt als para-Brom-nitro-benzol, also unverbrauchtes Ausgangsmaterial, identifiziert.

Aus den Nitroprodukten wurden unter einander gleichen Bedingungen die Aminoderivate hergestellt und die Ausbeuten ermittelt.

Ortho- und para-Oxy-phenyläther konnten durch direkte Kondensation der Bromphenole mit Phenolkali in bequemer, wenn auch unvollständiger Weise erhalten werden. Die günstigsten Bildungsbedingungen wurden ermittelt und von beiden die gut kristallisierenden Benzoate hergestellt. Schließlich wurden auch noch die Bildungsbedingungen des meta- und para-Oxyderivates durch Verkochen der Aminoverbindungen bzw. durch Verseifen der Methoxykörper untersucht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Phenyläthers.

Der als Ausgangsprodukt benötigte Phenyläther wurde nach der Ullmannschen Methode³, allerdings in größeren

Ansätzen, hergestellt, die einige Abänderungen nötig machten, zum Teil wurde auch ein Handelsprodukt (Schimmel & Co.) benützt. Bei der Darstellung unter Verwendung von Ätzkali ist es unerläßlich, das heftiges Stoßen hervorrufende Reaktionswasser zu entfernen. Am einfachsten geschieht dies durch Abdestillieren des gesamten Brombenzols. Ein weiterer Vorteil dabei liegt in der für die Reaktion besonders geeigneten lockeren Form, in der das Kaliumphenolat zurückbleibt.

Molekulare Mengen Phenol (94 g), Brombenzol (157 g) und Ätzkali wurden im Ölbad am absteigenden Kühler auf 180—190° erhitzt, bis das Phenolat erstarrt und kein Destillat mehr übergeht. Die mit dem Brombenzol übergegangene Wassermenge betrug 17 cm³ (anstatt 18 cm³ d. Th.). Das Brombenzol wurde getrocknet in den Kolben zurückgebracht, mit 0.5 g Kupferpulver versetzt und drei Stunden auf 180—190° (im Bade) erhitzt. Ullmann isolierte den Phenyläther durch Wasserdampfdestillation, aber bei größeren Ansätzen ist dies wegen der schweren Flüchtigkeit zu zeitraubend. Daher wurde das erkaltete Reaktionsprodukt mit 150 cm³ Wasser versetzt, um das Bromkali in Lösung zu bringen, und absitzen gelassen. Die obere Schichte, den Phenyläther enthaltend, wurde mit viel Äther verdünnt und filtriert. Die untere Schichte wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Lauge und Wasser gewaschen und eingengt. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert. Es wurden erhalten: 30 g Brombenzol und 115 g Phenyläther, d. s. 84% d. Th.

Nitrierung des Phenyläthers zu Monoderivaten.

Der Reinheit des verwendeten Phenyläthers, insbesondere bezüglich seiner Phenolfreiheit, wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Konstant siedender Phenyläther wurde einige Male mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fraktioniert destilliert, wobei die gesamte Menge innerhalb eines Grades übergeht, Kp.₇₅₁ 254° (korr.).

85 g (½ Mol) Phenyläther wurden in 300 cm³ Eisessig gelöst und am siedenden Wasserbade mit einer erkalteten Mischung von 250 g Salpetersäure ($d = 1.48$) und 300 cm³ Eisessig in Teilen zu je 50 cm³ versetzt. Die Reaktion setzt erst nach einiger Zeit ein, welche durch Aufsieden und am Ausstoßen nitroser Dämpfe verfolgt werden kann. Insgesamt wurde innerhalb zweier Stunden nitriert und weitere 2½ Stunden am Wasserbad erhitzt, dann wurde mit 2 l Wasser verdünnt und über Nacht absitzen gelassen.

Das ausgefallene rote Öl wurde von der darüberstehenden gelbgrünen Flüssigkeit abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in 500 cm³ Äther gelöst und dreimal mit je 50 cm³ 10%iger Kalilauge gewaschen, wobei eine gelbe Fällung erhalten wird.

Schließlich wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben 76 g Rückstand (A).

Die vom öligen Reaktionsprodukt abgetrennte essigsäure Lösung samt dem Waschwasser wurde am Wasserbad zur Trockene verdampft und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 21 g Rückstand erhalten (B).

Die alkalischen Waschflüssigkeiten wurden ausgeäthert, um von eventuell noch anhaftenden neutralen Bestandteilen abzutrennen, und mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurden durch Abaugen 13 g Rückstand erhalten (C).

Verarbeitung von A.

Dieser beim Abkühlen sofort erstarrende Äherrückstand wurde nach einigem Stehen bei Raumtemperatur auf einer Glassinternutsche abgesaugt, bis die anfangs halbstarre, rote Masse hellgelb und völlig ölfrei war. Wenn die Isolierung der Kristalle ohne vorheriges Waschen mit Kalilauge vorgenommen wird, bekommt man weniger reine, orangerot gefärbte Kristalle. Es wurden 41 g vom Schmelzpunkt 56° erhalten. Durch Ausfrieren des Filtrates bei -20° beginnt erst nach mehreren Stunden weitere Substanz auszufallen, die sich beim Auftauen leicht absetzte. Schließlich wurde noch einige Tage mit fließendem Wasser gekühlt, bis keine Zunahme an Kristallen mehr zu beobachten war, welche wieder wie oben isoliert wurden (6 g). Durch weiteres Abkühlen selbst auf -80° konnten keine Kristalle mehr abgetrennt werden. Insgesamt wurden also 47 g *p*-Nitro-phenyläther erhalten, d. s. 44% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Methanol steigt der Schmelzpunkt auf 61° (korr.)⁹.

0·1658 g Substanz gaben $9\cdot15\text{ cm}^3$ bei 17° und 745 mm

0·1641 g „ „ $9\cdot7\text{ cm}^3$ „ 17° „ 745 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber.: N 6·5%.

Gef.: N 6·4, 6·8%.

Das abgesaugte Öl, aus welchem durch Ausfrieren keine Kristalle mehr zu isolieren waren, wurde im Vakuum destilliert. Es wurden 26 g *o*-Nitro-phenyläther vom Kp_{12} 188—189° erhalten, d. s. 24% d. Th.

0·1668 g Substanz gaben $10\cdot0\text{ cm}^3$ bei 18° und 741·5 mm

0·1990 g „ „ $11\cdot4\text{ cm}^3$ „ $18\cdot5^{\circ}$ „ 747·7 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber.: N 6·5%.

Gef.: N 6·8, 6·6%.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Vakuumdestillat (24 g) durch Reduktion der alkoholischen Lösung mit Zinn (II)-chlorid und Salzsäure auf übliche Weise in das Aminprodukt umgewandelt und dieses durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute 18·5 *g*, d. s. 90% d. Th. Dieses Aminoprodukt kristallisiert langsamer und weniger vollständig als reiner *o*-Amino-phenyläther, es scheint mit etwas *para*-Aminoderivat vermengt zu sein. Durch Umkristallisieren aus Ligroin und Absaugen des in der Kälte vollständig erstarrten Aminoproduktes wurden 14 *g* *o*-Amino-phenyläther vom Schmelzpunkt 40° erhalten. Im Filtrat blieb nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein dunkles Öl, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Aminoprodukte.

Außerdem destilliert unter starken Zersetzungserscheinungen noch eine geringe Menge (1 *g*) eines höher siedenden Anteiles, welcher nach kurzem Stehen völlig erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt ca. 96° erhalten. Sie entstehen fast ausschließlich bei der Nitrierung des Phenyläthers unter Anwendung von weniger Eisessig als Lösungsmittel und erweisen sich als Gemenge zweier Dinitro-phenyläther.

Verarbeitung von B.

Die gelbgefärbte, etwas klebrige Kristallmasse wurde mit Chloroform erschöpfend ausgekocht, wodurch von einem unlöslichen Körper abgetrennt wurde. Die Hälfte der Chloroformextrakte wurde eingedampft und der Rückstand aus kochendem Wasser umkristallisiert. Es wurden 5·8 *g* Pikrinsäure vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 119° erhalten. Weitere Krisallisationen hatten keine Erhöhung des Schmelzpunktes mehr zur Folge, da eine geringe Verunreinigung hartnäckig anhaftete und nur unter großen Verlusten abzutrennen ist. Leicht aber gelingt die Reinigung und Identifizierung als Naphthalinpikrat.

Die andere Hälfte der Chloroformextrakte wurde auf 75 *cm*³ eingengt und noch warm mit einer Lösung von 3·5 *g* Naphthalin in 10 *cm*³ Chloroform versetzt. Beim Erkalten fallen grügelbe Kristalle aus, welche sofort schmelzpunktrein sind. Aus den Mutterlaugen können leicht weitere Mengen gewonnen werden. Insgesamt wurden 7·5 *g* Naphthalinpikrat vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 151° (korr.) erhalten.

Die bei den Chloroformextraktionen unlöslich zurückbleibende Kristallmasse (8 *g*) wurde mit 10 *cm*³ Wasser erwärmt und von geringen unlöslichen Anteilen abfiltriert. Im Filtrat fallen beim Erkalten etwas gelbgefärbte Kristalle aus, welche nach dem Trockensaugen mit Chloroform farblos gewaschen wurden: 7 *g* vom Schmelzpunkt ca. 100°. Die Substanz enthält Kristallwasser und wurde daher im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: Es wurden 5 *g* wasserfreie Oxalsäure vom Schmelzpunkt 189–190° (unter Zersetzung) erhalten.

0·2188 g, 0·2186 g, 0·2070 g Substanz verbrauchten 48·5 cm³, 48·2 cm³, 45·8 cm³ n/10 Kalium-permanganat.

Gef.: 0·2184 g, 0·2171 g, 0·2060 g Oxalsäure, d. s. 99·88%, 99·32%, 99·54% der Einwaage.

Verarbeitung von C.

Die braune, von gelben Kristallen durchsetzte Masse wurde mit 150 cm³ Wasser ausgekocht und heiß filtriert, bis das Filtrat ölfrei war. Nach noch zweimaligem Auskochen mit je 50 cm³ Wasser wurden die vereinigten wässerigen Extrakte wie früher auf Pikrinsäure aufgearbeitet, wobei 7 g erhalten wurden. Als Rückstand bleibt eine braune, unter heißem Wasser schmelzende Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser können die letzten Reste Pikrinsäure entfernt werden. Die nähere Untersuchung dieser Substanz, vermutlich handelt es sich um ein Nitro-oxy-Derivat des Phenyläthers, ist im Gange.

Einwirkung von Salpetersäure auf Pikrinsäure.

22·9 g Pikrinsäure wurden in 150 cm³ Eisessig gelöst und in der bei der Nitrierung des Phenyläthers angegebenen Weise mit einer Mischung von 150 g Salpetersäure ($d = 1·48$) und 150 cm³ Eisessig versetzt. Dann wurde weitere 2½ Stunden am Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser wurde keine Fällung erhalten, daher wurde zur Trockene verdampft. Der trockene Rückstand bestand aus 20·6 g Pikrinsäure, welche in 250 cm³ Chloroform vollständig löslich war. Es war also keine Oxalsäure gebildet worden.

Ortho-Derivate.

Ortho-Nitro-phenyläther: Dieses Derivat wurde von Häussermann und Teichmann¹⁶ aus *o*-Chlor-nitrobenzol und Phenolkali bei Gegenwart von überschüssigem Phenol hergestellt, während Jones und Cook¹⁷ von *o*-Brom-nitrobenzol ausgehen. Inwieweit sich beide Reaktionen umsetzen, ist nicht angegeben, nur bei Anwendung von metallischem Natrium soll die Ausbeute „quantitativ“ sein.

16 g Ätzkali wurden unter Erwärmen in 24 g ($\frac{1}{4}$ Mol) Phenol gelöst und mit 50·5 g ($\frac{1}{4}$ Mol) *o*-Brom-nitrobenzol (dargestellt nach Ullmann²⁵) versetzt und drei Stunden im Ölbad auf 180—190° erhitzt. Die Reaktion geht schon bei viel tieferer Temperatur vor sich, doch sollte bei gleicher Temperaturverhältnissen der Grad der Umsetzung bei allen drei Nitro-brom-benzolen bestimmt werden. Das erkaltete Reak-

²⁵ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 1878.

tionsgemisch wurde mit Äther verrührt, filtriert und mit Lauge gewaschen und der Äther abdestilliert²⁶.

Ausbeute: 41 g *o*-Nitro-phenyläther und 5 g unverbrauchtes *o*-Brom-nitro-benzol, d. s. 87% d. Th.

Ortho-Amino-phenyläther wurde nach Ullmann²⁶ hergestellt, jedoch wurde die Zerlegung des Zinn-doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrates im Schwefelwasserstoffstrom durch die Zersetzung durch Ätzalkalien ersetzt, wonach durch Ausäthern das Amino-produkt leicht isoliert werden kann. 21.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Nitro-körper gaben 13.5 g Aminoprodukt vom Schmelzpunkt 43°, d. s. 74% d. Th. Weitere Mengen können noch durch Aufarbeiten der Mutterlauge auf dieselbe Art erhalten werden (siehe Reduktion des *para*-Nitro-phenyläthers).

Ortho-Oxy-phenyläther²⁷: 18 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *o*-Brom-phenol, 10 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Phenol und 12 g Ätzkali ($\frac{1}{5}$ Mol) wurden unter Zusatz von 0.5 g Kupferbronze im Ölbad unter Rückfluß zwei Stunden auf 180–200° erwärmt. Bei 150–160° beginnt unter Blasenbildung die Einwirkung. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst geht Phenol über, später ein bald erstarrendes Öl und schließlich farblose Kristalle. Fast die gesamte angewandte Phenolmenge wurde unverbraucht zurückerhalten (ca. 9 g). Die Ausbeute an *o*-Oxy-phenyläther nach Kristallisation der Kristalle aus Ligroin beträgt 0.5 g, d. s. ca. 3% d. Th. Als Wasserdampfdestillationsrückstand blieben ca. 9 g einer braunen amorphen Masse, die ihre Bildung wahrscheinlich einer Zersetzung des Kalium-*o*-brom-phenolates verdankt, denn das zurückgewonnene Phenol war frei von Brom-phenol. Es war also das *o*-Brom-phenol in die amorphe braune Masse übergegangen.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Kondensation des *o*-Brom-phenols mit Phenol-kali unter Anwendung von überschüssigem Phenol vorzunehmen, eine weitere Steigerung der Ausbeute konnte durch allmählichen Zusatz des *o*-Brom-phenol-kalis erreicht werden. Bei Anwendung von 30 g Phenol bei sonst ganz gleichen Bedingungen wurde fast die sechsfache Ausbeute erhalten, nämlich 2.8 g *o*-Oxy-phenyläther, d. s. 15% d. Th. Bei allmählichem Eintragen des *o*-Brom-phenol-kalis in sechs Teilen wurden 3.8 g *o*-Oxy-phenyläther erhalten, d. s. 20% d. Th.

Der so erhaltene *o*-Oxy-phenyläther zeigt den Schmelz-

²⁶ Wie vorher an reiner, vakuumdestillierter Substanz versucht wurde, ist *o*-Nitro-phenyläther bei gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillierbar. Aus 26 g wurden 25.1 g dunkelgefärbtes Destillat erhalten. ²⁷ Die Darstellung des *o*-Oxy-phenyläthers wie auch die Isolierung der Pikrinsäure wurde von Fritz Asinger mitbearbeitet.

punkt 100—104°, durch einmaliges Kristallisieren aus Ligroin war er völlig rein, Schmelzpunkt 106—107°²².

Darstellung des Methyläthers: 4 g *o*-Produkt wurden in verdünnter Kalilauge (enthaltend 1 g Ätzkali) gelöst und mit 3 g Dimethylsulfat nach und nach versetzt. Unter Erwärmung fällt der Methyläther als farblose Kristallmasse aus, welche nach dem Absaugen durch Kristallisation aus Ligroin gereinigt wurde, Schmelzpunkt 78—79° in Übereinstimmung mit Ullmann und Stein²².

Darstellung des Benzoates: 2 g *o*-Oxy-Derivat wurden auf ähnliche Weise mit 0.6 g Ätzkali und 1.5 g Benzoylchlorid benzoiliert. Das ausfallende Benzoat war ölig und wurde daher durch Ausäthern isoliert. Der Ätherrückstand zeigte anfangs keine Neigung zur Kristallisation, erst nach mehrmonatlichem Stehen war er gänzlich erstarrt. Auch durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird er nur ölig erhalten, erstarrt aber beim Impfen sofort. Ausbeute 1.9 g, d. s. 80% d. Th., vom Schmelzpunkt 48.5° (korri.).

0.1012 g Substanz gaben 0.2919 g CO₂ und 0.0445 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₃. Ber.: C 78.6, H 4.8%.

Gef.: C 78.7, H 4.9%.

Meta-Derivate.

Meta-Nitro-phenyläther wurde von Ullmann und Sponagel⁵ aus *m*-Brom-nitro-benzol, metallischem Kalium gelöst in überschüssigem Phenol und Kupfer erhalten. Ullmann und Sponagel empfehlen ausdrücklich überschüssiges Phenol und Vermeidung hoher Temperaturen, sie erhitzen drei Stunden auf 150° und eine halbe Stunde auf 180°. Wie gefunden wurde, ist das metallische Kalium durch Ätzkali ersetzbar, außerdem braucht man kein überschüssiges Phenol anzuwenden und Arbeiten bei höherer Temperatur (200 bis 220°) setzt die Ausbeute nicht herab. Ein Unterschied gegenüber der Darstellung des *o*- und *p*-Derivates liegt nur in der Notwendigkeit, mit Kupfer zu arbeiten. Bei einem ganz analog wie beim *o*-Derivat durchgeführten Versuch wurde eine wasser- und ätherunlösliche Masse, welche am Wasserbad nicht niederschmolz, erhalten, während durch Zusatz von ½ g Kupfer glatte Reaktion unter Bildung von *m*-Nitro-phenyläther eintrat. Bei der Fraktionierung wurden 15 g unverbrauchtes Ausgangsprodukt und 28 g *m*-Nitroprodukt erhalten, d. s. 74% d. Th. Auch das meta-Derivat kann bei gewöhnlichem Druck, aber unter Dunkelfärbung des Destillates destilliert werden. Im übrigen färben sich auch helle, vakuumdestillierte *o*- und *m*-Derivate beim Stehen in verschlossenem Glase völlig dunkel. Bei einem Kontrollversuch mit dem doppelten Ansatz (½ Mol), bei dreistündigem Erhitzen auf 200—220° wurden 61 g *m*-Nitro-

phenyläther und 25 g Ausgangsprodukt erhalten, d. s. 75% d. Th.

Auf das Waschen der ätherischen Lösungen mit Lauge, speziell im Hinblick auf die Angabe von Ullmann und Sponagel, überschüssiges Phenol anzuwenden, ist besonders Gewicht zu legen. Bei allen Versuchen, mit oder ohne besonderen Phenolüberschuß, bei welchem das Waschen mit Lauge wegen der meist schlecht erkennbaren Schichten unterlassen wurde, trat bei der Fraktionierung sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum, nachdem das Phenol schon abdestilliert worden war, von selbst erfolgende Überhitzung ein, durch welche die Substanz überschäumte bzw. verkohlte.

Meta-Amino-phenyläther wurde von Ullmann und Sponagel⁵ durch Kondensation von *m*-Brom-anilin mit Phenol-kali dargestellt. Die Reduktion des *m*-Nitroderivates ist nicht beschrieben, ist aber ähnlich der des *o*-Produktes leicht durchzuführen.

21.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *m*-Nitro-phenyläther wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und in einer Porzellanschale mit einer heißen Lösung von Zinn(II)chlorid (75 g) in 75 cm³ Salzsäure ($d = 1.19$) versetzt und am kochenden Wasserbad gerührt, bis völlige Lösung eingetreten ist, was nach einer halben Stunde der Fall ist. Durch weiteres Erhitzen wird zur Kristallisation eingengt und die Kristalle abgesaugt. Das Zinndoppelsalz wird wieder mit Lauge zersetzt und die Base mit Äther ausgeschüttelt, wobei nach einiger Zeit eine langsame Blaufärbung der alkalischen Lösung zu beobachten ist, daher wird zweckmäßig rasch ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert: Kp_{11} 180°, Ausbeute 14.5 g, d. s. 78% d. Th.

Meta-Oxy-phenyläther: a) Aus *m*-Amino-phenyläther: 46.2 g ($\frac{1}{4}$ Mol) *m*-Amino-phenyläther wurden mit 300 cm³ 10%iger Schwefelsäure versetzt, auf -5° abgekühlt und mit 16 g Natriumnitrit diazotiert, wobei das anfangs ausgeschiedene, schwer lösliche Sulfat nach und nach fast vollständig in Lösung geht. Die filtrierte klare Diazoniumlösung wurde durch Einfließenlassen in eine auf 130° erhitze schwefelsaure Kupfersulfatlösung (500 g Schwefelsäure [1:1] und 40 g Kupfersulfat, kristallisiert) verkocht. An der Oberfläche scheidet sich sehr viel dunkles Öl ab, welches von Äther leicht aufgenommen wird. Die ätherischen Lösungen wurden einige Male mit 10%iger Kalilauge gewaschen und die alkalischen Waschflüssigkeiten angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (25 g) wurde im Vakuum destilliert, wobei der Hauptteil bei 12 mm bei zirka 185° als gelbes Öl übergang. Die genauere Fraktionierung wurde bei gewöhnlichem Druck vorgenommen, wobei ein geringer, nach Phenol riechender Vorlauf abgetrennt wurde. Meta-Oxy-phenyläther siedet unzersetzt bei 320° (korr.) bei 743 mm. Es wurden 19 g konstant siedenden Produktes erhalten, d. s. 40% d. Th.

0·1322 g Substanz gaben 0·3748 g CO₂ und 0·0652 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber.: C 77·4, H 5·4%.

Gef.: C 77·3, H 5·5%.

b) Aus Resorzin-mono-methyläther: 12 g Ätzkali werden durch Erwärmen in 25 g ($\frac{1}{5}$ Mol) frisch destilliertem Resorzin-mono-methyläther in Lösung gebracht, 33 g Brom-benzol und 0·5 g Kupfer hinzugefügt und im Ölbad am Rückflußkühler auf 180—220° drei Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasserdampfdestillation in Brom-benzol und *m*-Methoxy-phenyläther einerseits und Resorzin-mono-methyläther andererseits, welcher nach dem Ansäuern durch Ausäthern des Rückstandes zurückgewonnen werden kann, zerlegt. Das Wasserdampfdestillat wird in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand fraktioniert destilliert. Auf diese Weise wurden erhalten neben 21 g Brom-benzol und 17 g Resorzin-mono-methyläther 13 g *m*-Methoxy-phenyläther, d. s. 33% d. Th. (bezogen auf $\frac{1}{5}$ Mol Ausgangsmenge). Ein auf analoge Weise durchgeführter Versuch, bei dem 15 Stunden erhitzt wurde, ergab 18 g *m*-Methoxy-phenyläther, d. s. 45% d. Th. vom Kp₇₄₅ 303° (korr.).

0·201 g Substanz gaben 0·2313 g AgJ (Zeisel).

C₁₂H₉O(OCH₃). Ber.: CH₃O 15·5%.

Gef.: CH₃O 15·2%.

c) Aus *m*-Brom-anisol: 5 g Phenol, 3 g Ätzkali und 8 g *m*-Brom-anisol (dargestellt nach Diels und Bunzl²⁸) wurden unter Zusatz von Kupferpulver mehrere Stunden im Ölbad auf 220—250° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther versetzt und die ätherischen Extrakte nach dem Filtrieren mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Neben einem geringen aus *m*-Brom-anisol bestehenden Vorlaufe (0·5 g) wurden 6 g *m*-Methoxy-phenyläther vom Kp₇₄₅ 303° (korr.) erhalten, d. s. 75% d. Th.

Verseifung des *m*-Methoxy-phenyläthers: 18 g *m*-Methoxy-phenyläther wurden mit 72 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1·7$) unter Zusatz von Tonscherben fünf Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Jodwasserstoffsäure abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumthio-sulfatlösung vom freien Jod befreit, einige Male mit Natronlauge gewaschen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus 2 g *m*-Methoxy-phenyläther. Die alkalischen Waschflüssigkeiten wurden angesäuert, ausgeäthert und der Äther-rückstand im Vakuum destilliert. Es destilliert bei 185° und 12 mm ein rötliches Öl im Gewichte von 7 g.

0·1246 g Substanz gaben 0·3525 g CO₂ und 0·0618 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber.: C 77·4, H 5·4%.

Gef.: C 77·2, H 5·6%.

²⁸ Ber. D. ch. G. 38, 1905, 1497.

Para-Nitro-phenyläther.

Dieses Derivat wurde von Häussermann und Teichmann¹⁶ auf analoge Art wie das ortho-Derivat hergestellt. Kürzlich wurde es auf gleiche Weise von Raiford und Colbert¹⁸ in einer Ausbeute von 66% d. Th. erhalten. Zur Kontrolle des Schmelzpunktes wurde *p*-Nitro-phenyläther außer durch direkte Nitrierung noch auf zwei anderen Wegen von mir hergestellt:

a) Aus *p*-Brom-nitro-benzol: Die Darstellung erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die des ortho- und meta-Derivates (ohne Zusatz von Kupfer). Das während der Reaktion im Rückflußkühler sich festsetzende Sublimat wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 125° und einen Mischschmelzpunkt mit reinem *p*-Brom-nitro-benzol von 126°. Der wie früher erhaltene Ätherrückstand wird durch Kristallisation aus Alkohol oder auch durch Destillation gereinigt. Unverbrauchtes *p*-Brom-nitro-benzol wurde nicht beobachtet. Das reine Produkt schmolz scharf bei 61°. Ausbeute: 49 g, d. s. 91% d. Th.

b) Aus *p*-Dinitro-benzol: Die Darstellung auf diesem Wege gelang analog einer kürzlich angegebenen Darstellungsweise von *o*-Nitro-phenyläther¹⁹. 16.8 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *p*-Dinitro-benzol, hergestellt aus *p*-Nitranilin²⁰, wurden mit Kalium-phenolat aus 10 g Phenol und 7 g Ätzkali drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde angesäuert und durch Wasserdampfdestillation von Phenol und *p*-Dinitro-benzol befreit. Der Rückstand wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ (19.5 g). Das sofort erstarrende Destillat konnte durch Kristallisation aus Methanol nicht rein erhalten werden, (es zeigte nach viermaliger Kristallisation den unscharfen Schmelzpunkt 57—58°), wohl aber durch Kristallisation aus Äther (Schmp. 61°).

Para-Amino-phenyläther.

Häussermann und Teichmann¹⁶ reduzierten das para-Nitro-Derivat mit Zinn und Salzsäure zu para-Amino-phenyläther, während Mailhe und Murat⁶ statt Salzsäure Essigsäure anwenden. Viel bequemer ist jedoch die Anwendung von Zinn(II)chlorid.

190 g kristallisiertes Zinn(II)chlorid wurden heiß in 190 cm³ Salzsäure ($d = 1.19$) gelöst und eine heiße Lösung von 54 g ($\frac{1}{4}$ Mol) *p*-Nitro-phenyl-äther vom Schmelzpunkt 61° in 100 cm³ Alkohol einfließen gelassen. Die Reaktion ist so heftig, daß man mit fließendem Wasser kühlen muß. Das Reaktionsprodukt

²⁰ Chapas, Bull. Soc. Chim. de France (4) 41, S. 193; Chem. Centr. I, 1927, S. 2063.

wird in der Porzellanschale zur Kristallisation eingeengt. Die von der Mutterlauge abgetrennten Kristalle wurden, wie beim *o*-Produkt angegeben, mit Lauge zersetzt und ausgeäthert. Die alkalische Lösung färbt sich rasch dunkelblau, daher ist ein großer Alkaliüberschuß zu vermeiden und das Ausäthern rasch durchzuführen. Im übrigen stört die Dunkelfärbung die Schichtentrennung nicht sehr. Der kristallisierte Ätherrückstand wog 33 g, d. s. 72% d. Th.

Durch analoges Aufarbeiten der Mutterlauge, wobei viel größere Laugemengen nötig sind als zur Zersetzung des kristallisierten Zinndoppelsalzes, sind noch weitere 8.5 g Substanz erhältlich. Insgesamt also 90% d. Th. Die Blaufärbung tritt auch hier auf. Sie wurde schon von Ullmann bei der direkten Kondensation erwähnt. Durch Tierkohle sind die gefärbten Beimengungen leicht zu entfernen. Am raschesten gelingt jedoch die Reinigung durch Vakuumdestillation, $K_{p_{10}}$ 180°, wobei man fast verlustlos ein farbloses Produkt bekommt, welches, aus Ligroin kristallisiert, den Schmelzpunkt 84.5—85° (korr.) zeigt.

p-Oxy-phenyläther.

a) Aus *p*-Amino-phenyläther: 18.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol fein gepulverter *p*-Amino-phenyläther vom Schmelzpunkt 84.5—85° wurden in 400 cm³ Wasser und 20 cm³ Schwefelsäure ($d = 1.84$) versetzt und unter Kühlung mit fließendem Wasser mit 6.9 g Natriumnitrit in 70 g Wasser diazotiert. Der Nitritzusatz erfolgte nur sehr langsam, da die Diazotierung wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates nur mit sehr geringer Geschwindigkeit verlief (innerhalb 48 Stunden). Das Sulfat geht nach und nach in Lösung, bis auf einen geringen Rest, welcher durch Filtration entfernt wurde. Die klare grünliche Lösung wurde durch langsames Anwärmen am Wasserbad zersetzt, was an der Orangefärbung und Trübung und schließlich an der Ölabscheidung verfolgt werden kann. Die Lösung wurde mit Lauge alkalisch gemacht, filtriert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand, zirka 4 g, wurde nicht näher untersucht, enthält aber unter anderem Phenyläther. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand, welcher geringe Kristallansätze zeigte, im Vakuum destilliert. $K_{p_{12}}$ 180—190°. Es wurden 4 g eines beim Erkalten zu einer gelben Kristallmasse erstarrenden Destillates erhalten; durch mehrmaliges Umkristallisieren wurde der Schmelzpunkt auf 83° gebracht, Ausbeute 1.5 g. Diese geringe Schmelzpunktdepression rührt wahrscheinlich von der gelb färbenden Beimengung her, welche nur unter großen Verlusten zu entfernen ist.

b) Aus *p*-Methoxy-phenyläther: 40 g ($\frac{1}{5}$ Mol) *p*-Methoxyphenyläther, dargestellt nach Harington aus *p*-Bromanisol, wurden mit der vierfach molekularen Menge Jodwasser-

stoffsäure ($d = 1.7$) mit Tonscherben unter Rückfluß gekocht (drei Stunden) und die überschüssige Säure abdestilliert. Der in Äther aufgenommene Rückstand wurde mit Lauge ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ergab 5 g unverseiften Methyläther. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, mit Natriumthiosulfat vom Jod befreit, ausgesäuert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Kp_{10} 175—177°, Ausbeute 22.5 g vom Schmelzpunkt 75°, d. s. 70% d. Th. Nach Kristallisation aus Ligroin wird der Schmelzpunkt 84.5—85° erhalten.

c) Aus *p*-Brom-phenol: 18 g *p*-Brom-phenol, 30 g Phenol, 12 g Ätzkali und 0.5 g Kupfer wurden unter allmählichem Eintragen des *p*-Brom-phenol-kalis auf dieselbe Art, wie es bereits bei *o*-Oxy-phenyläther beschrieben wurde, in Reaktion gebracht. Nach dem Ansäuern wurde Phenol und *p*-Brom-phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert.

Das schon während der Destillation erstarrende Destillat (6 g) wurde aus Ligroin unter Zusatz von Äther umgelöst. Ausbeute: 5 g *p*-Oxy-phenyläther vom Schmelzpunkt 84°, d. s. 27% d. Th.

Darstellung des Benzoates: 6.2 g ($\frac{1}{30}$ Mol) *p*-Oxy-phenyl-äther wurden in verdünnter Lauge (enthaltend 1.4 g Ätznatron) gelöst und im Scheidetrichter mit 5 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsprodukt, farblose kristallinische Brocken, wurde mit verdünnter Lauge gewaschen und aus Alkohol oder Ligroin kristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 97—98° (korr.), Ausbeute 9 g, d, s, 93% d. Th.

0.1153 g Substanz gaben 0.3324 g CO₂ und 0.0523 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber.: C 78.6, H 4.8%.

Gef.: C 78.6, H 5.1%.