

# Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole I.

Von

F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel.

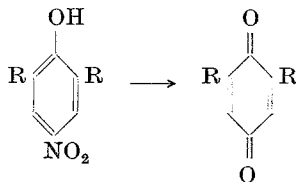
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Einwirkung von *Bleitetraacetat auf Phenole* wurde bisher kaum untersucht. Diese Reaktion erschien von Interesse, weil sie eine rasche und einfache Methode zur Beantwortung konstitutioneller Fragen ergeben konnte, die wir im Zusammenhang mit anderen Versuchen über Phenole benötigten.

Von *E. Jones* und *J. Kenner*<sup>1</sup> und von *J. Kenner* und *F. Morton*<sup>2</sup> wurde die Einwirkung von Bleitetraacetat in Eisessig auf einige *2,6-dialkylierte* Phenole, die in der *p*-Stellung eine Nitrogruppe trugen, untersucht. Bei der Reaktion mit dem halben Äquivalent Bleitetraacetat wurden bei Zimmertemperatur nach dem Reaktionsschema



2,6-disubstituierte *p*-Chinone erhalten. Es wird also die *p*-ständige Nitrogruppe eliminiert. Sonstige Untersuchungen, die zur Gewinnung wohlcharakterisierter Stoffe führten, liegen unseres Wissens nicht vor. Bei der Durchsicht der Literatur haben wir nur Angaben von *R. Pummerer*<sup>3</sup> gefunden, der bei der Einwirkung von *Bleidioxyd in Eisessig* auf Phenol braune, anscheinend hochmolekulare Produkte erhielt, die durch Alkalien oder Säuren weiter polymerisiert werden. Eine genauere Charakterisierung der erhaltenen Stoffe wurde nicht erreicht.

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London **1931** 1851.

<sup>2</sup> J. chem. Soc. London **1934** 679.

<sup>3</sup> Chem. Zbl. **1921 IV** 1014; **1923 II** 256 1000.

Bei der Einwirkung eines *Überschusses von Bleitetraacetat* in Eisessig bei Zimmertemperatur auf die Phenole tritt nach unseren Versuchen in den *meisten Fällen Reaktion ein*. Äther oder Acetylderivate werden, wie Versuche am Anisol, Acetylphenol oder Resorcindimethyläther zeigten, nicht angegriffen.

Die freien oder alkylsubstituierten Phenole lassen sich nach der in 36 Stdn. bei Zimmertemperatur verbrauchten Menge Bleitetraacetat, die wir im folgenden in Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{COO}$  angeben, in *zwei große Klassen* einteilen. Zu der *ersten* gehören die *Monophenole*, die maximal fünf Äquivalente  $\text{CH}_3\text{COO}$  verbrauchen. In die *zweite Klasse* sind die *zwei- oder höherwertigen Phenole* einzuordnen, deren Verbrauch über fünf Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{COO}$  liegt. Eine Ausnahme macht nur das Hydrochinon.

Aber auch innerhalb dieser beiden Klassen ist der *Verbrauch* von der *Konstitution* stark abhängig, und zwar ist bei den Monophenolen die *Substitution durch Alkylreste an den o- und p-Stellungen* zur phenolischen Hydroxylgruppe für die verbrauchte Menge an Oxydationsmittel maßgebend. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 1.

Substanz	2	3	4
2,4,6-Trimethylphenol.....	2,1	0	1
2,4-Dimethylphenol.....	2,4	0	2
2,6-Dimethylphenol.....	2,6	0,3	
2-Methylphenol .....	2,8	0,3	3
2,3-Dimethylphenol .....	2,9	0,2	
2,5-Dimethylphenol .....	3,0	0,5	
2-Isopropyl-5-methylphenol ..	3,2	0,4	
2-n-Propylphenol.....	2,9	0,2	
2,3,5-Trimethylphenol .....	2,8	0,1	
4-Methylphenol .....	3,9	0,6	4
3,4-Dimethylphenol .....	3,7	0,5	
4-n-Butylphenol .....	4,0	0,5	
4-n-Propylphenol.....	4,1	0,5	
Phenol.....	4,5	1,5	5
3-Methylphenol .....	4,7	0,9	
3-Äthylphenol .....	4,4	1,0	
3,5-Dimethylphenol .....	4,6	0,7	
3-Methyl-5-äthylphenol .....	4,9	0,5	

Spalte 2: Bleitetraacetatverbrauch nach 36 Stdn. Einwirkung in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

Spalte 3: Unterschied im Bleitetraacetatverbrauch nach 3 Min. und 36 Stdn. ( $\Delta$ -Wert).

Spalte 4: Untergruppe.

Der Verbrauch liegt bei *zwei Äquivalenten*  $\text{CH}_3\text{COO}$ , wenn 2,4,6-trialkylierte Phenole der Reaktion unterworfen werden. Ist eine o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe frei, erhöht sich der Acetylverbrauch und liegt um *zweieinhalb Äquivalente*. Sind von den maßgebenden drei Stellungen zwei frei, zeigt sich ein Unterschied: wenn eine o- und p-Stellung unbesetzt ist, wird ein Verbrauch um *drei Äquivalente*  $\text{CH}_3\text{COO}$  gemessen, wenn die beiden o-Stellungen frei sind, steigt der Verbrauch auf *zirka vier Äquivalente*. Sind endlich die beiden o- und die p-Stellung frei, so liegt der Verbrauch zwischen *vier und fünf Äquivalenten*  $\text{CH}_3\text{COO}$ . Wie diese Angaben zeigen, läßt innerhalb der fünf Untergruppen der

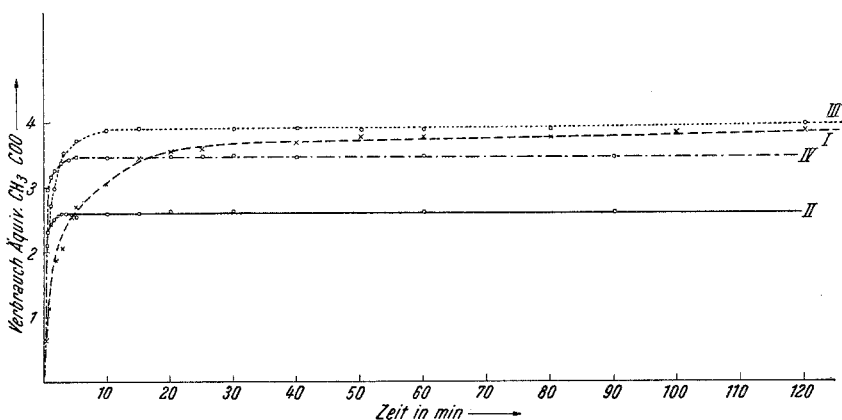


Abb. 1. I...Phenol (5)\*; II...o-Kresol (3)\*; III...m-Kresol (5)\*; IV...p-Kresol (4)\*.

\* Die (Zahlen) geben die Untergruppen an.

Klasse 1 die Konstanz des Reagensverbrauches zu wünschen übrig. Ob die beobachteten Unterschiede im Bleitetraacetatverbrauch durch die noch bestehenden konstitutionellen Unterschiede bedingt sind, bleibt zunächst noch unbestimmt. Es wäre auch möglich, daß sie durch die Methode der Messung des Bleitetraacetatverbrauches bedingt sind. Wegen der Unbeständigkeit des Reagens in Eisessig muß neben der eigentlichen Probe noch eine Blindprobe titriert werden. Da immer mit einem Überschuß von Bleitetraacetat gearbeitet wurde, ist es denkbar, daß die Zersetzung des Reagens in der Probelösung noch von den gebildeten Reaktionsprodukten abhängt und ein anderes Ausmaß annimmt als in der reinen Reagenslösung. Aber die Unterschiede im Verbrauch sind groß genug, um mit Sicherheit angeben zu können, ob ein Monophenol z. B. der Untergruppe 3 oder 5 angehört.

Der Verbrauch an Bleitetraacetat erfolgt anfangs sehr rasch, später wesentlich langsamer. Es zeigt sich aber bei den verschiedenen Phenolen ein Unterschied. Bei manchen ist die Reaktion nach sehr kurzer Zeit

beendet, bei anderen geht sie nach einem anfänglich sehr raschen Verbrauch an Bleitetraacetat langsam weiter. Man muß dies auf langsam verlaufende Nebenreaktionen zurückführen. In Tabelle 1 bedeuten die bei den einzelnen Phenolen angegebenen  $\Delta$ -Werte den Unterschied im Bleitetraacetatverbrauch nach 3 Min. und 36 Stdn. In Abb. 1 sind die Zeit-Umsatz-Kurven für vier einfachere Phenole angegeben. Die Kurven

Tabelle 2.

Substanz	2	3
2-Methylphenol . . . . .	2,8 (22) 3,0 (46) 3,3 (71)	2,8
4-Methylphenol . . . . .	3,6 (21) 3,8 (51) 4,2 (71)	3,9
2,6-Dimethylphenol . .	3,0 (30) 3,1 (70)	2,6
Phenol . . . . .	3,6 (24) 3,6 (43)	4,5
3-Methylphenol . . . . .	4,0 (29) 4,3 (71)	4,7
3,5-Dimethylphenol . .	5,0 (30) 5,0 (70)	4,6

Spalte 2: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$  in Benzollösung nach (Stdn.).

Spalte 3: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$  in Eisessig (Werte der Tabelle 1).

Wie wir aber in einer späteren Arbeit zeigen werden, sind die *Reaktionsprodukte*, die in Benzollösung erhalten werden, von den in Eisessig gewonnenen *verschieden*.

Von den Oxyverbindungen kondensierter aromatischer Ringsysteme wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol untersucht. Zwischen beiden zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied im Bleitetraacetatverbrauch. Beim  $\alpha$ -Isomeren liegt er bei 4,6 Äquivalenten, entspricht also dem des Phenols. Wenn man aber rein formal für den Verbrauch an Bleitetraacetat die Zahl der zur phenolischen OH-Gruppe freien o- und p-Stellungen im  $\alpha$ -Naphthol als maßgebend ansehen wollte, würde ein solcher von nur drei Äquivalenten zu erwarten sein. Mit einer derartigen Betrachtung

für Phenol und m-Kresol zeigen einen langsamen Anstieg, während für das p- und o-Kresol der Verbrauch nach 5 Min. und 2 Stdn. praktisch konstant bleibt. In den verschiedenen Untergruppen sind die  $\Delta$ -Werte verschieden: In der Untergruppe 1 und 2 liegen sie zwischen 0 und 0,3 Äquivalenten, in der Untergruppe 3 bei zirka 0,3, in der Untergruppe 4 bei zirka 0,5. Am größten ist die Differenz mit 0,5 bis 1 Äquivalent in der Untergruppe 5.

Für einige der bisher angeführten Phenole wurde der *Bleitetraacetatverbrauch auch in Benzol* bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 2 enthalten. Es sind also im allgemeinen, vom Phenol und 3-Methylphenol abgesehen, keine großen Unterschiede im Verbrauch des Reagens festzustellen. Auch für die Geschwindigkeit der Reaktion gilt das gleiche.

kommt man also zweifellos nicht durch, was auch durch das Verhalten des  $\beta$ -Naphthols, das zwei freie o-Stellungen enthält, bestätigt wird. Es verbraucht 5,7 Äquivalente, während nur ein Verbrauch von vier Äquivalenten zu erwarten wäre.

Auch bei den von uns untersuchten *Oxyhydrindenen* zeigen sich Unterschiede im beobachteten Bleitetraacetatverbrauch. Das 4-Oxyhydrinden, das eine freie o- und p-Stellung trägt, verbraucht 2,3 Äquivalente Bleitetraacetat; wenn man es mit dem 2,3-Dimethylphenol vergleicht, wäre ein Verbrauch von drei Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{COO}$  zu erwarten. Das 5-Oxyhydrinden verbraucht 3,6 Äquivalente; hier stimmt der Verbrauch überein mit dem des 3,4-Dimethylphenols.

Im Zusammenhang mit den Phenolen haben wir auch einige *aromatische Amine* der Einwirkung von Bleitetraacetat unterworfen. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse wieder. Während bei einigen Aminen der Bleitetraacetatverbrauch mit dem der entsprechenden Phenole gut übereinstimmt, zeigt sich bei anderen ein beträchtlicher Unterschied, den wir gegenwärtig nicht erklären können. Ähnliche, noch nicht erklärbare Unterschiede im Bleitetraacetatverbrauch zeigen sich auch zwischen den *Phenolen*, die einerseits Alkylgruppen, andererseits *Halogen, Nitro- oder Carboxylgruppen* tragen. Tabelle 4 enthält die entsprechenden Ergebnisse. Besonders auffällig ist, daß die Nitrophenole überhaupt nicht angegriffen werden. Zweifellos hängt diese Tatsache mit dem Reaktionsmecha-

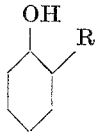
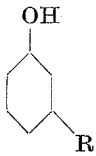
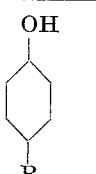
Tabelle 3.

Substanz	2	3
Anilin .....	4,7	4,5
2-Methylanilin .....	5,0	2,8
3-Methylanilin .....	4,7	4,7
4-Methylanilin .....	3,5	3,9
2,4,6-Trimethylanilin ...	3,7	2,1
3,4-Dimethylanilin .....	2,8	3,7
$\alpha$ -Naphthylamin .....	4,5	4,6
$\beta$ -Naphthylamin .....	4,8	5,7

Spalte 2: Bleitetraacetatverbrauch in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$  nach 36 Stdn. (Eisessiglösung).

Spalte 3: Verbrauch in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$  der entsprechenden Phenole (Werte der Tabelle 1).

Tabelle 4.

Substanz	2
	R = $\text{CH}_3$ .... 2,8 R = Cl ..... 3,8 R = $\text{NO}_2$ .... 0 R = $\text{COOH}$ .. 0
	R = $\text{CH}_3$ .... 4,7 R = Cl ..... 2,9 R = $\text{NO}_2$ .... 0 R = $\text{COOH}$ .. 3,5
	R = $\text{CH}_3$ .... 3,9 R = Cl ..... 3,5 R = $\text{NO}_2$ .... 0 R = $\text{COOH}$ .. 0,7

Spalte 2: Bleitetraacetatverbrauch in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$  nach 36 Stdn. (Eisessiglösung).

nismus zusammen; auf ihn hoffen wir in einer späteren Arbeit eingehen zu können. Die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole verläuft jedenfalls ganz anders als die der Perjodsäure, über die *D. E. Pennington*

Tabelle 5.

Substanz	2	3
1,4-Dioxybenzol . . . . .	2,0 (1) 2,2 (2)	
1,4-Dioxy-2,5-dimethylbenzol .	2,0 (1)	
1,3-Dioxy-2,4-dimethylbenzol .	4,4 (0,05) 4,9 (36)	
1,2-Dioxy-4-methylbenzol . . . .	2,2 (0,05) 5,5 (36)	
1-Oxy-2-methoxybenzol . . . . .	2,7 (0,05) 5,9 (36)	
1,3-Dioxy-2-äthylbenzol . . . . .	5,1 (0,05) 7,2 (36)	
1,3-Dioxy-4-äthylbenzol . . . . .	5,1 (0,05) 7,5 (36)	
1,3-Dioxy-2-methylbenzol . . . .	5,5 (0,05) 7,9 (24) 8,2 (36)	4,2 (1) 5,1 (35)
1,3-Dioxybenzol . . . . .	7,0 (0,05) 9,3 (36)	
Pyrogallol . . . . .	7,6 (0,05) 9,8 (36)	2,1 (22) 2,2 (118)
1,2-Dioxybenzol . . . . .	3,5 (0,05) 3,6 (3) 9,2 (18) 12,4 (45)	3,7 (22) 4,4 (53) 5,0 (172)
Phloroglucin . . . . .	8,1 (0,1) 11,0 (36)	1,7 (24) 2,7 (124)

Spalte 2: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$   
in Eisessig nach (Stdn.).

Spalte 3: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv.  $\text{CH}_3\text{COO}$   
in Benzol nach (Stdn.).

und *D. M. Ritter*<sup>4</sup> berichtet haben. Von diesem Reagens wird z. B. Phenol überhaupt nicht angegriffen, während p-Kresol pro Mol 0,1 Mol Perjodsäure verbraucht.

Der Bleitetraacetatverbrauch der *mehrwertigen Phenole* ist sehr unterschiedlich und bis auf die Verbindungen der Hydrochinongruppe lassen sich noch keine Regelmäßigkeiten erkennen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten. Das Hydrochinon ergibt in praktisch quantitativer Ausbeute, wie entsprechende Versuche zeigten, p-Benzochinon. Die Oxydation der anderen mehrwertigen Phenole verläuft aber viel kompli-

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. **69**, 187 (1947).

zierter. Eigentümlich sind die *Zeit-Umsatz-Kurven*, die in Abb. 2 und 3 für einige mehrwertige Phenole enthalten sind. Bei fast allen zeigt sich ein anfänglich sehr rascher Verbrauch von Bleitetraacetat, dem ein

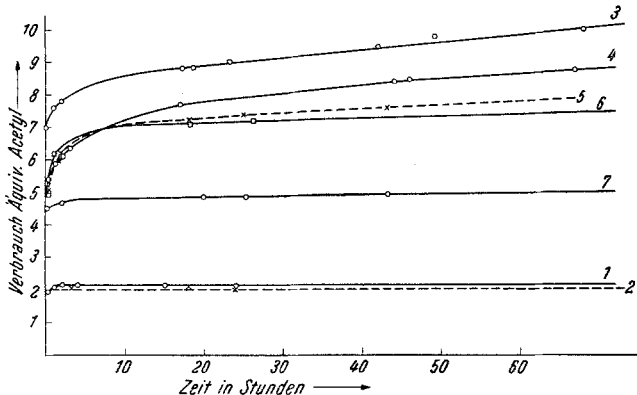


Abb. 2. Hydrochinon- und Resorcininderivate.

- |                                   |                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1...1,4-Dioxybenzol;              | 5...1,3-Dioxy-4-äthylbenzol      |
| 2...1,4-Dioxy-2,5-dimethylbenzol; | 6...1,3-Dioxy-2-äthylbenzol      |
| 3...1,3-Dioxybenzol;              | 7...1,3-Dioxy-2,4-dimethylbenzol |
| 4...1,3-Dioxy-2-methylbenzol      |                                  |

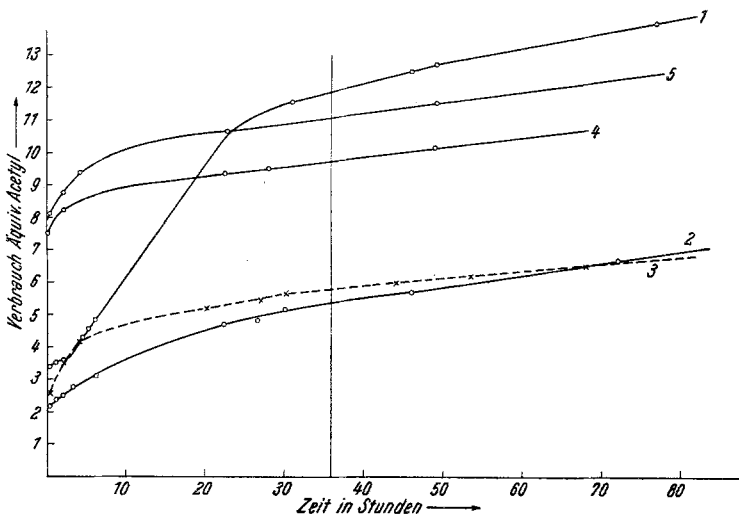


Abb. 3.

- |                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| 1...Brenzkatechin     | 4...Pyrogallol   |
| 2...Homobrenzkatechin | 5...Phloroglucin |
| 3...Guajakol          |                  |

langsamere folgt. Beim Brenzkatechin tritt nach einem Verbrauch von 3,7 Äquivalenten ein Stillstand im Reagensverbrauch ein, der dann weiter ansteigt. Das Homobrenzkatechin zeigt ein anderes Verhalten;

nach 36 Stdn. sind erst 5,5 Äquivalente verbraucht. Sehr hoch liegt auch der Reagensverbrauch beim Phloroglucin und Pyrogallol. Bei diesen Phenolen ist es von Interesse, daß in Benzol wesentlich weniger Bleitetraacetat verbraucht wird, wie aus den Zahlen der Tabelle 5 hervorgeht. Die Einwirkung von Perjodsäure auf mehrwertige Phenole ergibt nach den Versuchen von *D. E. Pennington* und *D. M. Ritter*<sup>4</sup> ein ganz anderes Bild, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Tabelle 6.

Substanz	Verbrauch $\frac{\text{Mol Perjodsäure}}{\text{Mol Phenol}}$
Resorcin . . . . .	0,5—1
Phloroglucin . . . . .	0,5
Hydrochinon . . . . .	1,1
Brenzkatechin . . . . .	3,7

Versuche zur Isolierung der Reaktionsprodukte sind im Gange und in den folgenden Arbeiten werden wir darüber berichten.

### Experimenteller Teil.

Die zu den Versuchen benötigten Substanzen wurden vor der Reaktion zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt bzw. einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen.

Der Eisessig wurde über  $\text{CrO}_3$  gekocht und durch fraktionierte Destillation in einer Kolonne wasserfrei gemacht.

Das Bleitetraacetat wurde nach den Angaben in *L. F. Fieser*, „Experiments in Organic Chemistry“ (New York 1941), S. 436, dargestellt.

Die eigentliche Reaktion wurde immer in folgender Weise durchgeführt: Zur Einwaage des Phenols (0,001 Mol) wurden im Schlikkolben 4 ml (meistens 100 ml) Eisessiglösung, die in bezug auf Bleitetraacetat 1/20 molar war, zugegeben. Die Substanzen gingen rasch in Lösung. 3 bis 5 Min. nach Vereinigung der Reaktionspartner wurde der Lösung, die in allen Fällen, in denen eine Reaktion eintrat, gelbe bis braune Färbung annahm, eine Probe von 2 ml entnommen. Diese verdünnten wir mit 20 ml Wasser und setzten 5 ml einer Lösung, die 20 g KJ und 200 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  im Liter enthielt, zu. Das vom nichtverbrauchten Tetraacetat in Freiheit gesetzte Jod wurde mit  $n/30 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert ( $V_1$ ). Auf die gleiche Weise wurde bei jeder Bestimmung 2 ml der reinen Bleitetraacetatlösung titriert ( $V_2$ ). Die Differenz  $V_2 - V_1 = \Delta V$  entspricht der bei der Reaktion verbrauchten Bleitetraacetatmenge. Die verbrauchten Äquivalente  $\text{CH}_3\text{COO}$  berechnen sich nach:

Äquivalent  $\text{CH}_3\text{COO} = \frac{\Delta V \cdot M \cdot A}{2 \cdot 30 \cdot E}$ , wobei  $M$  das Molekulargewicht des Phenols,  $E$  die Einwaage und  $A$  die Anzahl ml der zur Oxydation verwendeten 1/20 molaren Bleitetraacetatlösung bedeutet. Bei den Oxydationsversuchen in Benzol wurde die Substanz wie oben in  $m/20$  Lösung von Bleitetraacetat in absol. thiophenfreiem Benzol gelöst. Zur Titration wurden 2 ml der Lösung mit zirka 20 ml Wasser, 2 ml einer 10%igen KJ-Lösung und 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit  $n/30 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert und die Berechnung wie oben ausgeführt.