

Über die Methoden zur Spaltung von Phenoläthern*)

Von Doz. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS u. cand. chem. GRETE v. SAAF,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 26. Oktober 1938

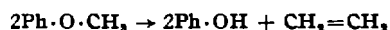
In der Praxis des organischen Chemikers gehören die Ätherspaltungen zu der Reihe der weniger sympathischen Operationen. Sie verlangen zumeist ziemlich drastische Bedingungen, welche der idealen Forderung, daß der Angriff des Moleküls jeweils nur an der einen gewünschten Stelle erfolgt, nicht immer gerecht werden.

Bevor wir auf die Fortsetzung unserer eigenen Versuche auf diesem Gebiet eingehen, soll entsprechend einer Anregung der Schriftleitung ein kurzer Überblick über die wichtigsten Methoden zur Spaltung von Äthern gegeben werden, und zwar mit Beschränkung auf solche, deren eine Komponente aromatisch ist. Die Spaltung der Phenoläther wird bekanntlich von der Regel beherrscht, daß, welche Methode auch zur Anwendung kommt, die Bindung des aromatischen Kernes an das Sauerstoffatom stets erhalten bleibt, ausgenommen natürlich Diaryläther, bei denen eine Aryl-Sauerstoff-Bindung gesprengt werden muß.

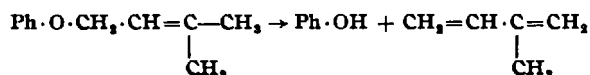
1. Thermische Spaltung. Während diprimäre aliphatische Äther bis zu Temperaturen von rund 500° beständig sind, zerfallen Phenoläther mit aliphatischer oder cycloaliphatischer Komponente schon unterhalb 400° in Phenole und Äthylene nach dem Beispiel des Cyclohexylphenyläthers¹⁾:



Im Sonderfalle der Methyläther verläuft die Pyrolyse im wesentlichen nach dem für Anisol angegebenen Schema²⁾:



Besonders leicht erfolgt der Zerfall, wenn die Ätherbindung durch eine β -ständige Doppelbindung aufgelockert ist und sich ein System mit konjugierten Doppelbindungen bilden kann, wie beim Phenyl- γ -methylocrotyläther³⁾,



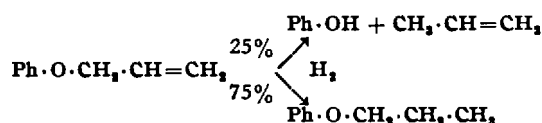
der schon bei der Destillation unter Atmosphärendruck glatt in Phenol und Isopren zerfällt. Der Einfluß der β -ständigen Äthylenbindung zeigt sich bekanntlich auch in der bei Temperaturen um 200° erfolgenden Claisenschen Umlagerung der Phenolallyläther in o-Allylphenole, die hier nicht weiter behandelt werden soll.

2. Reduktive Spaltung. Unter hohem Wasserstoffdruck verläuft die Pyrolyse der Phenoläther nach:



z. B. liefert Diphenyläther bei 500° unter 100 at Wasserstoff Phenol und Benzol, Diphenylenoxyd analog o-Phenylphenol, indessen wird ein Teil des Sauerstoffs als Wasser heraushydriert⁴⁾. Durch Anwendung von Katalysatoren läßt sich

die Spaltungstemperatur wesentlich herunterdrücken, allerdings tritt dann konkurrierend die Hydrierung der aromatischen Kerne auf oder hat sogar den Vorrang; so soll Diphenyläther bei 250° mit Nickelkatalysator zunächst kernhydriert und dann erst zu Cyclohexanol und Cyclohexan gespalten werden⁵⁾. In Gegenwart von Raney-Nickel sollen dagegen bei 150—200° Diaryläther vor der Kernhydrierung gespalten werden⁶⁾. Bei Alkyl-aryläthern erfolgt zuerst Kernhydrierung⁷⁾. Ist aber die Ätherbindung durch passende Substituenten beeinflusst, so kann die Spaltung den Vorrang haben; Benzylphenyläther wird in Gegenwart von Raney-Nickel schon bei 100° zu Toluol und Phenol hydriert⁸⁾, mit Edelmetallkatalysatoren erfolgt die Spaltung schon bei niedrigen Temperaturen und gewöhnlichem Druck⁹⁾. Die Verätherung durch Benzylgruppen, die auf so milde Weise wieder entfernt werden können, ist von Freudenberg¹⁰⁾ allgemein zum vorübergehenden Schutz von Hydroxylgruppen empfohlen worden und hat besonders in der Zuckerchemie Bedeutung erlangt, ist aber auch bei Phenolen geeignet. Bei Phenolallyläther ist die Ätherbindung so empfindlich, daß die hydrierende Spaltung in Gegenwart von Palladiumkatalysator mit der rasch erfolgenden Absättigung der Äthylenbindung derart konkurriert, daß neben 75% Propylphenyläther 25% Phenol gebildet werden¹⁰⁾.



Andersartig verlaufen in einigen speziellen Fällen — es handelt sich stets um Äther von Polyoxybenzolen — reduktive Spaltungen durch Natrium und Alkohol. Z. B. läßt sich mit dieser Reduktionsmethode Gallussäuretrimethyläther unter Beseitigung von zwei Methoxylgruppen in m-Methoxybenzoesäure überführen¹¹⁾. Übrigens ist die Anwesenheit der Carboxylgruppe für diese Reaktion nicht erforderlich, denn auch aus Pyrogalloltrimethyläther läßt sich das mittlere Methoxyl unter Bildung von Resorcin-dimethyläther entfernen¹²⁾. Hier besteht also eine scheinbare Ausnahme von der eingangs erwähnten Regel, daß die Aryl-Sauerstoff-Bindung stets intakt bleibt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß hier ein anderer Mechanismus vorliegt, bei dem primäre Natriumaddition am Kern und nachfolgende Abspaltung von Natriummethylat unter der Tendenz der Wiederaromatisierung anzunehmen ist. Bei der carboxylfreien Verbindung, bei der diese Reaktion weniger zu er-

⁵⁾ Komatsu, ebenda 5, 241 [1930]; Ipatiew, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1001 [1908].

⁶⁾ Duzee u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 57, 147 [1935].

⁷⁾ v. Braun, Kamp u. Friedrich-Liebenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 973, 1598 [1937].

⁸⁾ E. Merck (Erf. Wolfes u. Krauß), D. R. P. 407487; 417926 [1923/24].

⁹⁾ Freudenberg, Dürr u. v. Hochstetter, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1735 [1928].

¹⁰⁾ E. Bergmann u. Heimhold, J. chem. Soc. London 1935, 1365.

¹¹⁾ Semmler, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1768 [1908].

¹²⁾ Thoms, ebenda 44, 2134 [1911].

*) Zur Reaktionsweise metallorganischer Verbindungen, III. Mitt.; II. vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1673 [1938].

¹⁾ Skraup u. Beifuß, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1070 [1927].

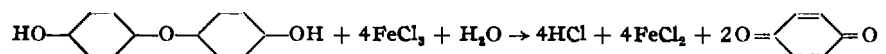
²⁾ Meyer u. Hofmann, Mh. Chem. 38, 343 [1917]; Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1819 [1886].

³⁾ Claisen u. Tietze, ebenda 59, 2349 [1926]; Hurd u. Pusterbaugh, J. Org. Chem. 2, 381 [1937].

⁴⁾ Ogawa, Bull. chem. Soc. Japan 6, 174 [1931].

warten ist als bei der Säure, wird die Metalladdition offenbar durch die Anhäufung der Methoxylgruppen und damit verknüpfte Mesomerieeffekte ermöglicht.

3. Spaltung durch Dehydrierung. In besonders gelagerten Fällen, zumal wenn die Möglichkeit zur Ausbildung chinoider Systeme gegeben ist, erfolgt oft sehr leicht eine Spaltung durch dehydrierende Agenzien. Z. B. wird Hydrochinonmonomethyläther durch Silbernitrat oder durch salpetrige Säure in Chinon verwandelt¹³⁾. Die Reaktion bedarf zur Einleitung des Vorhandenseins eines aktiven Wasserstoffatoms: der Dimethyläther wird nicht oxydiert. Besonders instruktiv ist die Dehydrierung des p,p'-Dioxydiphenyläthers zu p-Benzochinon¹⁴⁾ durch Eisenchlorid,



wobei die selbst gegen Jodwasserstoff resistente Sauerstoffbrücke des Diphenyläthers bei 70° quantitativ gesprengt wird. Eine ähnliche Reaktion stellt die Überführung von Pyrogallol-tribenzyläther in 2,6-Dibenzyl-oxy-p-benzochinon durch Salpetersäure dar¹⁵⁾.

Beispiel¹⁴⁾: 2,5 g p,p'-Dioxydiphenyläther werden mit 13 g FeCl₃ und 80 cm³ H₂O erwärmt; die Chinonbildung beginnt bei 70°. Durch weiteres Erwärmen werden insgesamt 0,6 g Benzochinon übergetrieben. Die gleiche Menge Chinon wird im analog ausgeführten Blindversuch aus 2,5 g Chinon und Eisenchloridlösung erhalten.

4. Spaltung durch Säuren. Die klassische und meist angewandte Spaltungsmethode mittels Halogenwasserstoff, die über Oxoniumverbindungen führt, bedarf keiner breiten Beschreibung. Die Überlegenheit des Jodwasserstoffs in dieser Reihe beruht außer auf der hohen Dissoziationskonstante und der hohen Konzentration beim Siedepunkt wohl auch auf dem besseren Lösungsvermögen. Da dieses jedoch für Äther höheren Molekulargewichtes immer noch recht gering ist, setzt man zweckmäßig geeignete Lösungsmittel zu, wie Phenol oder Eisessig¹⁶⁾. Hierbei kommt man zumeist auch mit der wohlfeileren 48%igen Bromwasserstoffsäure aus; man setzt ihr so viel Eisessig zu, daß das siedende Gemisch den Äther eben löst¹⁶⁾. Will man zu weitgehender Verdünnung begegnen, so verwendet man mit Vorteil statt Eisessig Essigsäureanhydrid. Wir erzielen so bei offenen und cyclischen Dioxyaryläthern stets nahezu quantitative Spaltung.

Beispiel¹⁷⁾: 24 g p,p'-Dimethoxydiphenyläther werden mit der vorsichtig bereiteten Mischung von 60 cm³ 48%iger Bromwasserstoffsäure und 30 cm³ Essigsäureanhydrid 4 h gekocht und in 300 cm³ warmes Wasser gegossen. Beim Erkalten kristallisieren 19,7 g entspr. 93% d. Th. des Dioxydiphenyläthers in farblosen Blättchen. Die Entmethylierung durch AlCl₃ liefert demgegenüber viel harzige Beimengungen.

Die Verwendung wasserfreier Eisessig-HBr-Mischungen scheint, vielleicht wegen der geringeren Dissoziation, nachteilig zu sein¹⁸⁾. Wasserfreier, verflüssigter Chlorwasserstoff ist wohl aus dem gleichen Grunde zur Spaltung von Phenoläthern wenig befähigt¹⁸⁾.

Ein anderer Kunstgriff, die Löslichkeit der Äther zu erhöhen, besteht in dem Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin, das infolge seiner Dissoziationstendenz wie Chlorwasserstoff wirkt, die Anwendung hoher Temperaturen gestattet und Druckgefäße entbehrlich macht. Diese von Klemenc¹⁹⁾ vorgeschlagene Methode bewährt sich

¹³⁾ Kauffmann u. Fritz, ebenda 48, 1214 [1910].

¹⁴⁾ Für die Mitteilung sowie die Erlaubnis zur Zitierung dieser von A. Lüttringhaus oen. aufgefundenen Reaktion sind wir der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaboratorium Ludwigshafen, zu Dank verpflichtet.

¹⁵⁾ Baker, Nodzu u. Robinson, J. chem. Soc. London 1929, 79; Goldworthy u. Robinson, ebenda 1938, 56.

¹⁶⁾ Stoermer, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 321 [1908]; Weishut, Mh. Chem. 88, 1165 [1912].

¹⁷⁾ Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 528, 181, 211, 223 [1937].

¹⁸⁾ Schlubach, Elsner u. Knoop, diese Ztschr. 47, 130 [1934].

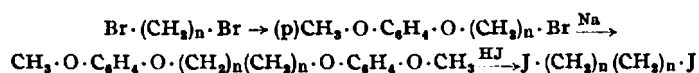
¹⁹⁾ Klemenc, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1371 [1916].

vornehmlich bei den Äthern, die leichtflüchtige Halogenalkyle liefern, also besonders bei den gewöhnlich vorliegenden Methyl- und Äthyläthern. Alkoxy-carbonsäuren liefern bei dieser Operation die Anilide der entsprechenden Phenol-carbonsäuren. Führt man die Methode so aus, daß man trockenen HCl in die erhitzte Anilin-Phenoläthermischung einleitet, so kommt man mit 0,1 Mol Anilin aus²⁰⁾.

Beispiel¹⁹⁾: Das Gemenge von 1 Teil Anissäure mit 3—4 Teilen Anilinhydrochlorid erhitzt man 1/2—1 h auf 180—200°, gießt die noch warme Schmelze in starke Salzsäure und kristallisiert den ungelösten Teil aus Wasser um. Ausbeute an reinem p-Oxybenzoesäureanilid 80%.

Die Geschwindigkeit der Phenolätherspaltung durch Säuren wird stark von konstitutionellen Faktoren beeinflusst. Bei der Spaltung mit Salzsäure (10facher Überschuß) in homogener wäßriger Eisessiglösung (mit HBr ist der Geschwindigkeitskoeffizient durchweg 6fach höher, mit HJ so groß, daß die genaue kinetische Messung schwierig wird) wirken beim Anisol weitere Kernsubstituenten in der Reihe Br < Cl < NH₂ · HX < H < OH < CH₃ < OCH₃ beschleunigend auf die Spaltung. Der Einfluß der Stellung zum vorhandenen Methoxyl auf die Spaltungsgeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge m < o < p; bei m-dirigierenden Substituenten, wie Acetyl- und Nitrogruppe, ist die Reihenfolge umgekehrt p < o < m²¹⁾. Diese kinetischen Messungen bestätigen übrigens, daß die Spaltung durch Säuren über Oxoniumverbindungen verläuft.

Die Eigenschaft der Dioxyaryläther, besonders rasch gespalten zu werden, ist bisweilen mit Vorteil dort verwendet worden, wo aktive Gruppen intermediären Schutz durch Verätherung erfordern, z. B. bei der Synthese langkettiger Polymethylenjodide²²⁾:



Verwendet man statt des Hydrochinon-monomethyläthers zur Verätherung das einfache Phenol, so ist bei größerer Kettenlänge die nachfolgende Abspaltung durch Jodwasserstoff nicht mehr zu erzwingen.

Besonders leicht werden wiederum Benzyläther gespalten, z. B. schon bei Temperaturen unter 100° durch Salzsäure, also unter Bedingungen, die andere Alkoxye nahezu intakt lassen. Dies ist oft mit großem Geschick zu synthetischen Zwecken ausgenutzt worden, vgl. z. B.¹⁵⁾.

Vielfach lassen sich zur Spaltung auch andere Säuren verwenden, z. B. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Bei den leicht spaltbaren Äthern von aromatischen Polyoxyverbindungen läßt sich aus diesem Grunde bei der Sulfonierung eine Abspaltung von Alkoxylen manchmal nicht vermeiden. Brenzcatechin-dibutyl- und -diamyläther werden nicht sulfuriert, sondern gespalten²³⁾. Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure führt Phenolalkyläther in Phenol und Alkylacetat über^{24a)}.

Beispiel²⁴⁾: Zur Suspension von 4 g p-Nitro-o-bromphenetol in 25 cm³ Wasser gibt man 50 cm³ Schwefelsäure, erhitzt 1 h auf dem Wasserbad, fügt weitere 50 cm³ H₂SO₄ zu und gießt nach weiterem 4std. Erhitzen auf Eis. Ausbeute 3,5 g rohes Bromnitrophenol.

5. Spaltung über Metallsalzkomplexe. In Gegenwart von gewissen Metallsalzen, wie ZnCl₂, AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄, SbCl₅ sowie auch von BF₃ sind Säurechloride und -anhydride zur Spaltung von Äthern befähigt²⁵⁾. (Säurebromide und besonders -jodide spalten auch ohne diese Katalysatoren.)

²⁰⁾ Zofin u. Tschchikowadse, Chem. Ztrbl. 1933, II, 3118.

²¹⁾ Ghaswalla u. Donnan, J. chem. Soc. London 1936, 1341; vgl. auch Biroael, J. Amer. chem. Soc. 52, 1944 [1930]; 53, 1408 [1931].

²²⁾ Ziegler u. Weber, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1275 [1937].

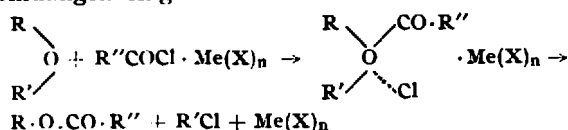
²³⁾ Hughes u. Lions, Chem. Ztrbl. 1935, I, 4033.

^{24a)} Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2177 [1910].

²⁴⁾ Diels u. Bunzl, ebenda 88, 1491 [1905].

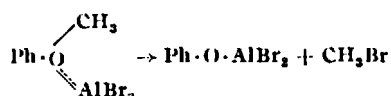
²⁵⁾ Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. 402, 111 [1914].

Meerwein²⁶⁾ hat nachgewiesen, daß sich hierbei zunächst Komplexe aus Säurechlorid (bzw. -anhydrid) und Metallhalogenid bilden, die die Acylverbindungen sehr starker Säuren darstellen und sich weiterhin an Äthersauerstoff zu Oxoniumkomplexen addieren; diese zerfallen entsprechend der Dissoziationstendenz der Oxoniumsalze in Ester, Alkylhalogenide und Metallhalogenide, wobei bisweilen die entstandenen Ester mit den Metallsalzen wiederum Additionsverbindungen eingehen.



Eine solche Zwischenverbindung mit Benzoylchlorid + SbCl₅ konnte Meerwein aus Dimethylpyron isolieren; diesem Forscher gelang bekanntlich auch die Darstellung echter Trialkyloxoniumsalze²⁷⁾.

Auch die häufig angewandte Spaltung der Phenoläther mittels Aluminiumchlorid²⁸⁾ führt über ähnliche Zwischenverbindungen. Im Falle des Aluminiumbromids, das wegen seiner Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, ein besonders elegantes Spaltungsmittel darstellt, gelang Pfeiffer u. Haack²⁹⁾ die Isolierung zahlreicher solcher Komplexe. Beim Erwärmen zerfallen sie nach dem Schema:



Diese Autoren wiesen nach, daß die Spaltung eine Lokalisation des AlBr₃ am Äthersauerstoff zur Voraussetzung hat: die Verbindung von p-Methoxy-benzalacetone mit einem Mol AlBr₃ wird nicht gespalten, weil zunächst der Carbonylsauerstoff das Salz addiert; erst ein weiteres Molekül AlBr₃ addiert sich am Äthersauerstoff und ermöglicht die Spaltung.

Beispiel³⁰⁾: 1 g p,p'-Dimethoxy-benzophenon und 3,5 g AlBr₃ kocht man in benzolischer Lösung, bis sich der dichte hellgelbe kristallinische Niederschlag nicht weiter vermehrt, zersetzt diesen mit verd. Säure und kristallisiert das ausgefällte Produkt aus verd. Alkohol um. Das Dioxybenzophenon kristallisiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 211–212°.

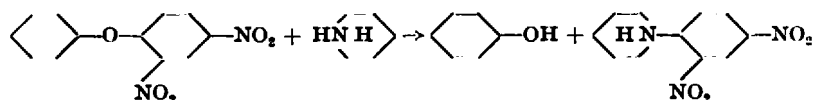
Über partielle Entmethylierung durch AlCl₃ vgl. ³¹⁾. Auch Magnesiumbromid³²⁾ und besonders das Jodid³²⁾ wirken bei Temperaturen um 100° spaltend auf Phenoläther ein.

6. Spaltung durch Alkalien. Bei Temperaturen oberhalb 150° werden die Phenoläther durch Alkalien unter Bildung von Phenolaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen gespalten. Diphenylenoxyd liefert in der Kalischmelze o-Diphenol³³⁾. Vorteilhaft erweist sich ein Zusatz von Äthyl- oder einem höher siedenden Alkohol³⁴⁾ sowie die Verwendung von Alkoholaten. Die alkalische Spaltungsmethode verwendet man oft mit Vorteil bei Substanzen, bei denen die Behandlung mit Säuren entweder erfolglos ist oder zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Bei Polyalkoxyarylen, die auch von Alkalien leichter an-

gegriffen werden, läßt sich häufig partielle Spaltung erzielen, Veratrol z. B. läßt sich in guter Ausbeute durch 3stündiges Erhitzen mit gleichen Teilen Ätzkali und Alkohol in Guajacol verwandeln³⁵⁾. Isoeugenolmethyl- und -äthyläther werden durch alkohol. Kali vornehmlich in der 4-Stellung gespalten³⁶⁾, Natriumalkoholat sprengt beide Alkoxye etwa zu gleichen Teilen ab³⁷⁾. Nitrogruppen im Kern erleichtern die Spaltung. Beim Nitrohydrochinon-dimethyläther wird durch siedende 10%ige wäßrig-alkoholische Kalilauge nur das ortho-ständige Methoxyl abgespalten³⁸⁾.

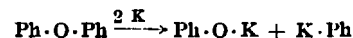
Beispiel³⁷⁾: 25 g i-Eugenolmethyläther erhitzt man im Rühr-autoklaven mit der Lösung von 15 g Na in 200 g Alkohol 3½ h auf 170°, neutralisiert mit Salzsäure, bringt zur Trockne, behandelt mit verd. Natronlauge, trennt mit Äther Ausgangsmaterial ab, fällt mit Kohlensäure und äthert erschöpfend aus. Der Rückstand des Auszuges liefert nach Destillation und wiederholtem Umkristallisieren aus verd. Alkohol reines i-Chavibetol vom Schmp. 96°.

Polynitrophenoläther werden, oft schon unter milden Bedingungen, von Ammoniak, primären und sekundären Aminen aufgespalten³⁹⁾; 2,4-Dinitro-diphenyläther liefert mit Piperidin recht glatt Phenol und N-(2,4-dinitro-phenyl)-piperidin.



Der basische Rest tritt an den Kern, der die Nitrogruppen trägt. Durch bloßes Erhitzen mit Wasser wird Dinitroanissäure bereits bei 150° entmethyliert⁴⁰⁾. Übrigens wird auch o-Methoxy-benzoesäure durch 5stündiges Erhitzen mit Wasser auf 200° unter gleichzeitiger Decarboxylierung zum Teil in Phenol verwandelt; nebenbei entsteht etwas Methoxybenzoesäuremethylester⁴¹⁾. Sehr leicht werden auch Äther von Oxychinonen gespalten, oft schon mit kalter verd. Natronlauge⁴²⁾. Alizarin-l-methyläther wird durch längeres Kochen mit Baryt entmethyliert⁴³⁾.

7. Spaltung durch Alkalimetalle. Bei hohen Temperaturen werden Phenoläther durch Natrium, wie Schorigin⁴⁴⁾ fand, gespalten. Übersichtlicher verläuft die von Ziegler⁴⁵⁾ entdeckte und aufgeklärte Spaltung durch Kalium, das zumeist in der flüssigen Legierung mit Natrium zur Anwendung kommt, bei tiefen Temperaturen. Normale Phenolalkyläther sind ziemlich beständig gegen dieses Metall, dagegen wird Diphenyläther nach der Ziegler'schen Methode überraschend leicht gespalten⁴⁶⁾:



Die Bildung des Kaliumphenyls läßt sich leicht durch die übliche Überführung in Benzoesäure mittels CO₂ nachweisen.

Beispiel⁴⁴⁾: 3,3 g Diphenyläther schüttelt man in benzolischer Lösung im Schlenk-Rohr mit der flüssigen Mischung von 1,8 g Kalium und 0,3 g Natrium 10 Tage auf der Maschine; die Lösung wird dunkel und undurchsichtig. Nach Einleiten von trockenem CO₂ und Zerstörung des überschüssigen Metalls durch Alkohol trennt man Neutralteile ab (daraus 0,45 g Ausgangsmaterial), scheidet das Phenol durch CO₂ ab (Ausbeute 1,8 g) und isoliert die Benzoesäure auf übliche Weise. Im Destillationsrückstand des Phenols befinden sich höher siedende, noch nicht identifizierte Produkte.

²⁶⁾ E. Merck, D. R. P. 78910, 94852, 162658; Riedel-de Haen, D. R. P. 572961 u. a.; Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] 19, 76 [1898].

²⁷⁾ Junge, Chem. Ztrbl. 1932, II, 2818; 1933, II, 460.

²⁸⁾ v. Wack u. Morghen, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 183 [1937]; dort weitere Literatur.

²⁹⁾ Kauffmann u. Fritz, ebenda 43, 1214 [1910].

³⁰⁾ Le Fèvre, J. chem. Soc. London 1927, 1168.

³¹⁾ Salkowski u. Rudolph, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1254 [1877].

³²⁾ Schorigin, ebenda 64, 274 [1931].

³³⁾ Kögl u. Postowsky, Liebigs Ann. Chem. 444, 161 [1925].

³⁴⁾ Perkin, J. chem. Soc. London 1907, 2069.

³⁵⁾ Schorigin, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 176 [1923]; 57, 1627 [1924]; 58, 2028 [1925]; 59, 2502 [1926].

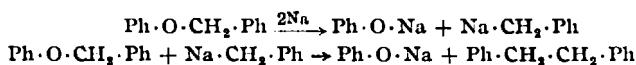
³⁶⁾ Ziegler u. Thielmann, ebenda 56, 1740 [1923]; Liebigs Ann. Chem. 487, 227 [1924]; 479, 150 [1930].

³⁷⁾ Eug. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2171 [1936].

Auch Natrium vermag Diphenyläther bei tiefen Temperaturen recht glatt zu spalten, wenn seine Lösung in flüssigem Ammoniak zur Anwendung kommt⁴⁷⁾. Leichter noch werden Trityläther sowie auch Benzyläther von Phenolen gespalten.

Mit Erfolg wandten *Freudenberg*⁴⁸⁾ u. Mitarb. diese Spaltungsmethode beim Lignin an: Der Methoxylgehalt sank nach zweimaligem Behandeln mit Kalium-Ammoniak-Lösung von 15 auf 6%. Natrium wirkte analog, jedoch schwächer. Auch Kaliumamid in Ammoniaklösung entmethylierte partiell, jedoch mit geringerer Geschwindigkeit als das Metall; Natriumamid war nur schwach wirksam.

Die Spaltung durch Alkalimetalle nach dem für Diphenyläther gegebenen Schema macht vielfach nicht bei der Bildung der metallorganischen Verbindung Halt, sondern letztere kann auf noch unveränderten Äther einwirken. So erklärt sich z. B. die Bildung von Dibenzyl bei der Einwirkung von Na in NH_3 auf Phenylbenzyläther⁴⁷⁾:

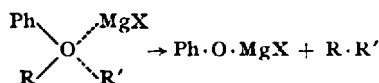


Für das Zustandekommen solcher Sekundärreaktionen sind neben der Reaktionsfähigkeit des Äthers und der alkaliorganischen Verbindung auch deren Löslichkeit sowie der von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängige Dissoziationsgrad verantwortlich.

Die Reaktionen dieser Art sollen jedoch in einem getrennten Abschnitt behandelt werden, der

8. Spaltung durch metallorganische Verbindungen.

Schon *Grignard* hat beobachtet, daß die Indifferenz der Phenoläther gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen bei Temperaturen oberhalb 120° verschwindet. Es findet langsam, bei 180–200° rascher, eine Spaltung der Äther statt. Die Arbeiten *Grignards*³²⁾, *Spaeths*⁴⁹⁾, *Simonis*⁵⁰⁾ und anderer Autoren haben ergeben, daß zum Zustandekommen der Spaltung die Phenoläther offenbar den bei der Darstellung der *Grignard*-Verbindungen angewandten Äthyläther aus seiner sehr stabilen Komplexverbindung mit dem Alkylmagnesiumhalogenid zunächst verdrängen müssen. Die neue Additionsverbindung zerfällt dann bei höherer Temperatur in ähnlicher Weise wie die schon beschriebenen AlBr_3 -Ätherverbindungen, wie überhaupt die Spaltung der Äther zahlreiche Beispiele für die Einleitung von Reaktionen durch primäre Bildung von Additionsverbindungen liefert.



Die Halogenkomponente der *Grignard*-Verbindung ist auf die Geschwindigkeit der Spaltung von ziemlichem Einfluß: Unter gleichen Bedingungen beträgt der Spaltungsgrad von Phenetol mit Methylmagnesiumbromid 16%, mit dem Jodid dagegen 80%³²⁾.

Beispiel⁴⁹⁾: 10 g Veratrol erhitzt man mit der bei 130° konzentrierten Lösung aus 1,75 g Magnesium und 10,2 g Methyljodid auf 160–170°, bis die Gasentwicklung aufhört, zersetzt mit verd. Salzsäure, nimmt in Äther auf, entzieht diesem durch Kalilauge die phenolischen Anteile und isoliert diese nach Ansäuern durch Ausäthern und Destillation. Es resultiert Guajacol vom Sdp.₁₁ 89–93° in 85%iger Ausbeute.

Auch diese Spaltungsmethode führt vielfach dort zum Erfolg, wo die übliche saure Spaltung zu unerwünschten Komplikationen führt, z. B. bei Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette. Immerhin sind die Bedingungen auch hier recht drastisch und verursachen häufig die Bildung von

Nebenprodukten⁵¹⁾. Überraschend leicht und glatt erfolgt die Spaltung, wie wir kürzlich fanden⁵²⁾, bei Phenoläthern mit β, γ -ungesättigter Alkylkomponente, im einfachsten Falle beim Phenolallyläther. Dieser wird durch *Grignard*-Verbindungen bei 55° in kurzer Zeit gespalten nach dem (den näheren Mechanismus nicht berücksichtigenden) Schema $\text{Ph} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X} \rightarrow \text{Ph} \cdot \text{O} \cdot \text{MgX} + \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.

Die Allylierung erscheint uns deshalb zur vorübergehenden Blockierung phenolischer Hydroxyle recht geeignet. Außerdem erhält die Reaktion durch die bequeme Darstellungsmöglichkeit der um 3 C-Atome reicheren Verbindungen mit endständiger Doppelbindung aus *Grignard*-Verbindungen (wie bei der Umsetzung mit Allylhalogeniden) synthetische Bedeutung. Wir fanden neuerlich, daß die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit schon bei Zimmertemperatur, rascher bei 37° in ätherischer Lösung vor sich geht (siehe Versuchsteil). Der auflockernde Einfluß der β -ständigen Doppelbindung, entsprechend den in der „Doppelbindungsregel“ von *O. Schmidt*⁵³⁾ zusammengefaßten und theoretisch begründeten Erfahrungen, zeigt sich hier beim Vergleich mit den gesättigten Alkyläthern besonders ausgeprägt. Wesentlich stabiler zeigt sich bereits der Benzyläther des Phenols, den wir bei 80° noch völlig indifferent gegen *Grignard*-Verbindungen fanden⁵²⁾. Erst der Einfluß mehrerer Phenylkerne, z. B. im Phenyltrityläther⁵⁴⁾, kommt hier etwa dem einer Äthylbindung gleich.

Insgesamt zeigt sich, daß die Festigkeit der Ätherbindung gegenüber spaltend wirkenden Reagenzien sowohl von der Arylseite (z. B. durch Nitrogruppen, benachbarte chinoide Ringe, Anhäufung weiterer Alkoxygruppen u. a. m., wie schon beschrieben) wie hier von der Alkylseite her durch konstitutionelle Faktoren innerhalb weiter Grenzen beeinflusst wird.

Wie zu erwarten, werden die *Grignard*-Verbindungen in ihrer Wirksamkeit durch die alkaliorganischen Verbindungen übertroffen. Lithiumphenyl fanden wir bei Temperaturen unterhalb 50° noch ohne jede spaltende Wirkung auf Phenoläther mit gesättigtem primären oder sekundären Alkylrest, sowie auf Diphenyläther. Dagegen spaltet es Phenylbenzyläther schon bei niedrigen Temperaturen, und mit dem Allyläther reagiert es unter starker Wärmetönung. Bei der Spaltung des Guajacolallyläthers entsteht neben Guajacol auch etwas Brenzcatechin; die (beim Anisol) gegen Lithiumphenyl unter diesen Bedingungen stabile Methoxylgruppe wird hier wohl angegriffen, weil die Ablösung der Allylgruppe die Bindung in 4-Stellung beeinflusst. Noch reaktiver als die Lithiumverbindungen zeigen sich die Natriumalkyle, die aliphatische wie aromatische Äther bereits bei Zimmertemperatur spalten⁵⁵⁾. In der folgenden Tabelle, in der das Verhalten von Vertretern der erwähnten Klassen von Phenoläthern gegenüber den Phenylverbindungen des Magnesiums, Lithiums und Natriums zusammengestellt ist, kommt die Abstufung in der Reaktionsfähigkeit der Äther einerseits und der Organometallverbindungen andererseits deutlich zum Ausdruck.

| R | PhMgBr | PhLi | PhNa |
|----------------|--------|------|------|
| 1-n-Butyl..... | — | — | + |
| 2-n-Butyl..... | — | — | + |
| Phenyl..... | — | — | + |
| Benzyl..... | — | + | + |
| Allyl..... | + | + | + |

Verhalten von Äthern $\text{Ph} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ gegen metallorganische Verbindungen bei 50°. (+ bedeutet Spaltung.)

⁵¹⁾ *Serini u. Steinruck*, Naturwiss. 25, 682 [1937].

⁵²⁾ *Lüttringhaus, v. Sääf u. Hauschild*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1673 [1938].

⁵³⁾ *O. Schmidt*, ebenda 69, 1855 [1936] u. viele andere Arbeiten.

⁵⁴⁾ *Gomberg*, J. Amer. chem. Soc. 39, 2013 [1917].

⁵⁵⁾ *Schorigin*, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1931 [1910]; *Hückel u. Bretschneider*, J. prakt. Chem. [N. F.] 151, 61 [1938].

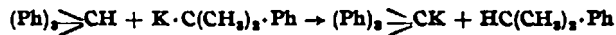
⁴⁷⁾ *Schorigin*, Chem. Ztrbl. 1937, II, 1993; *Sartoretto u. Sowa*, J. Amer. chem. Soc. 59, 603 [1937]; *Weber u. Sowa*, ebenda 60, 94 [1938].

⁴⁸⁾ *Freudenberg, Engler, Flickinger, Sobek u. Klink*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1810 [1938].

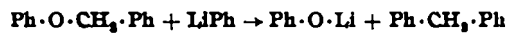
⁴⁹⁾ *Späth*, Mh. Chem. 85, 319 [1914].

⁵⁰⁾ *Simonis u. Rennert*, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 269 [1914].

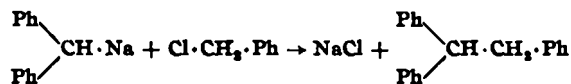
Bei dieser Zusammenstellung wurde lediglich berücksichtigt, ob Spaltung der Ätherbrücke stattfindet oder nicht. Neben oder vor der reinen Spaltung ist aber noch eine andere Reaktion möglich, der Austausch von Wasserstoff gegen Metall, der nach den grundlegenden Arbeiten von *Schlenk*, *Ziegler*⁵⁶⁾ u. a. Autoren dann erfolgt, wenn gewisse H-Atome durch konstitutionelle Faktoren genügend beweglich gemacht, „acidifiziert“ sind. Z. B. vollzieht sich der Umsatz (*Ziegler*)



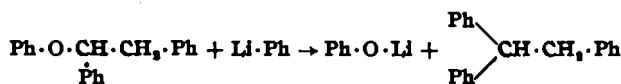
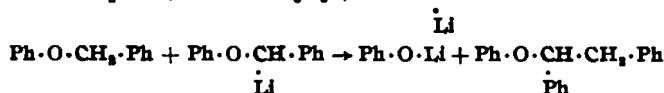
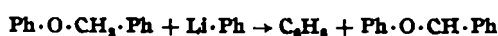
mit großer Geschwindigkeit und ist praktisch irreversibel. Ähnliche Metallaustauschreaktionen können sich auch bei der Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Phenoläther der eigentlichen Spaltungsreaktion überlagern. Wir fanden bei der Umsetzung von Phenylbenzyläther mit 1,25 Mol Lithiumphenyl nur wenig (14%) des nach der Reaktion



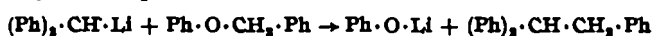
zu erwartenden Diphenylmethans, das wir durch die p-p'-Dinitro-Verbindung identifizieren konnten. Das Hauptprodukt des neutralen Anteils war 1,1,2-Triphenyläthan vom Fp. 54°. Wir identifizierten es mit einem Präparat, das wir auf durchsichtigerem Wege darstellten: Diphenylmethan wurde mit Hilfe von Natriumphenyl nach der geschilderten Metallaustauschreaktion in seine Mononatriumverbindungen übergeführt; diese lieferte beim Umsatz mit Benzylchlorid



den nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt gleichen Kohlenwasserstoff. Die Entstehung des Triphenyläthans kann so zustande kommen, daß zunächst teilweise ein Lithium-Wasserstoff-Austausch stattfindet; der aktivierende Einfluß des Phenylkerns auf die Methylengruppe wird offenbar durch die Phenoxygruppe wesentlich verstärkt. Diese Lithiumverbindung spaltet dann den Benzylphenyläther. Der dabei gebildete Phenyläther des 1,2-Diphenyläthanol wird dann durch Lithiumphenyl unter Bildung von Triphenyläthan gespalten:



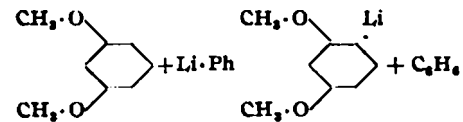
Natürlich stellt diese Reaktionsfolge nur eine der möglichen dar; schon die Reihenfolge mag anders sein. Außerdem ist nicht ganz von der Hand zu weisen, daß zunächst nach der normalen Spaltungsreaktion Diphenylmethan entsteht, dieses aber im aktivierten Zustand der Entstehung sogleich mit dem (ionisierten) Lithiumphenyl die an sich bei Diphenylmethan sehr träge⁵⁶⁾ verlaufende Metallaustauschreaktion eingeht. Das so gebildete Diphenylmethyllithium würde Phenylbenzyläther ebenfalls unter Bildung von Lithiumphenolat und Triphenyläthan spalten:



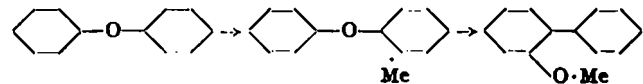
Wir halten indessen eine eingehendere Diskussion für müßig, bevor der Mechanismus dieser Reaktion experimentell geklärt ist. Die Reaktion wurde hauptsächlich erwähnt, um zu zeigen, daß auch Ätherspaltungen dieser Art bisweilen synthetische Bedeutung erlangen dürften.

⁵⁶⁾ Vgl. die Zusammenstellungen von *Schlenk* in *Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie*, sowie weiter *Liebigs Ann. Chem.* 468, 1, 464, 1 [1928]; *Ziegler*, *disse Ztschr.* 49, 455, 499 [1936].

Wesentlich überraschender als solche Austauschreaktionen an beweglichen Methylengruppen ist die kürzlich von *Wittig*⁵⁷⁾ aufgefundene und an einer ganzen Reihe von Beispielen eingehend studierte Substitution von Kernwasserstoffatomen in Phenoläthern durch Lithium mittels Lithiumphenyl, die durchweg mit größerer Geschwindigkeit verläuft als die Spaltung der Ätherbindung. So setzt sich z. B. Resorcin-dimethyläther innerhalb zwei Tagen bei 15–20° praktisch quantitativ zu seiner 4-Lithiumverbindung um.



In den Fällen, in denen ein derartiger Austausch der Spaltung vorausgeht, wird bei der Entalkylierung nicht mehr das ursprüngliche Phenol, sondern ein Homologes entstehen. Wird z. B. bei der Behandlung des Diphenyläthers mit einer metallorganischen Verbindung zunächst ein o-Wasserstoffatom durch Metall ersetzt, so kann sich die entstandene Verbindung entweder direkt durch intramolekulare Umlagerung oder in extramolekularen Reaktionen in o-Oxy-diphenyl verwandeln.



Tatsächlich fand *Spaeth*⁵⁸⁾ bei der Umsetzung des Diphenyläthers mit Äthylmagnesiumbromid neben Phenol o-Phenylphenol, und wir glauben, der von ihm als Umlagerung bezeichneten Reaktion diese Deutung geben zu dürfen (Me = Mg·Br). Auch die bei der Spaltung des Diphenyläthers mit Kalium von *E. Müller*⁵⁹⁾ erhaltenen Nebenprodukte können möglicherweise auf analoge Weise entstanden sein. Über ähnliche, mit Natriumphenyl erhaltene Ergebnisse hoffen wir demnächst gesondert berichten zu können. Daß das Natriumphenyl für die *Wittig*-sche Austauschreaktion noch wesentlich befähigter sein dürfte als die Lithiumverbindung, entspricht allen bisherigen Erfahrungen. Die verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an Phenol bei der Einwirkung von Natriumalkylen auf Phenoläther⁵⁸⁾ lassen sich ebenfalls so erklären.

Versuche.

Grignard-Verbindungen und Phenolallyläther.

a) n-Butyl-magnesiumbromid. Die aus 17,5 g Magnesium und 105 g (0,75 Mol) 1-Brombutan in 350 cm³ Äther hergestellte und auf 250 cm³ eingeeingte *Grignard*-Lösung teilte man in 6 gleiche Portionen und schmolz diese unter Luftabschluß mit je 12 g (0,09 Mol) Phenolallyläther + 10 cm³ Äther in Ampullen ein. Von diesen hob man drei bei 17°, drei bei 34° auf. Die übliche Aufarbeitung⁵⁸⁾ aller Ansätze geschah bezüglich der angewandten Menge Ammonchloridlösung, Äther, Natronlauge, Salzsäure und Waschwasser unter gleichen Bedingungen. Das Phenol wurde durch Destillation isoliert; die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer betrugen:

| Temp. | 3 h | 40 h | 140 h |
|-------|-----|------|-------|
| 17° | <2% | 12% | 43% |
| 34° | <2% | 61% | 58% |

b) Phenylmagnesiumbromid. Zu der aus 3 g Magnesium und 20 g Brombenzol (1/3 Mol) in 40 cm³ Äther bereiteten und auf dem Wasserbad soweit wie möglich eingeeingten Lösung fügte man unter Stickstoffatmosphäre 13,4 g Phenolallyläther. Nach 210 Std. Aufbewahren bei 20° im Einsammelrohr wurde nach üblicher Aufarbeitung Phenol in 63%iger Ausbeute (bezogen auf den Allyläther) erhalten.

⁵⁷⁾ *Wittig*, *Pockels* u. *Dröge*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 71, 1903 [1938]

Lithiumphenyl und Phenoläther.

Phenyl-1-n-butyläther. 12 g des Äthers befanden sich im Einschmelzrohr mit 0,1 Mol Lithiumphenyl in 90 cm³ Äther 7 Tage bei 40° und wurden dann noch 4 h auf 50° erhitzt. Nach Zersetzung mit Eiswasser unter tunlichstem Luftabschluß zwecks Vermeidung einer Phenolbildung durch Autoxydation des Lithiumphenyls wusch man die ätherische Schicht wiederholt mit Natronlauge und Wasser. Aus ihrem Rückstand wurden durch Vakuumdestillation 11 g Ausgangsmaterial vom Kp.₁₁ 88,5° unverändert wiedergewonnen. Die Ätherauszüge der angesäuerten alkalischen Extrakte enthielten keine wägbaren Mengen Phenol.

Phenyl-2-n-butyläther. 13 g (0,09 Mol) standen mit 0,1 Mol Lithiumphenyl in 80 cm³ Äther 14 Tage bei 38°. Die Lösung hatte sich nach wenigen Stunden nahezu entfärbt. 11,5 g Ausgangsmaterial vom Kp.₁₃ 82° wurden zurückerhalten. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Diphenyläther. 14 g (0,82 Mol), 0,1 Mol Li-phenyl, 80 cm³ Äther, 4 1/2 Tage, 38°, noch 2 h auf 55° erhitzt. 13,1 g Ausgangsmaterial, das auf Impfen bei Zimmertemperatur erstarrte und keine Depression mit Diphenyläther gab, wurde zurückerhalten. Der alkalilösliche Teil enthält Spuren eines höher siedenden Produktes, jedoch kein Phenol.

Anisol. 6,5 g standen mit 0,065 Mol Li-phenyl in 50 cm³ Äther 7 Tage bei 45°. 6,2 g wurden unverändert zurückerhalten.

Phenolallyläther. 9,4 g (0,07 Mol) des Äthers wurden mit 0,085 Mol Li-phenyl in 70 cm³ Äther vereinigt. Die Mischung erwärmte sich und färbte sich dunkelbraun. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man noch 1 h auf 50° und zersetzte mit Wasser. Aus den alkalischen Auszügen isolierte man durch Ansäuern, Ausäthern und Destillation 5,3 g Phenol entspr. 80% d. Th. Der Neutralteil war sehr komplexer Zusammensetzung.

Guajacol-allyläther. Beim Zusammengeben von 8,2 g (0,05 Mol) des Äthers mit 1,2 Mol LiC₆H₅ in 95 cm³ Äther erfolgte starke Erwärmung und Verfärbung in Dunkelorange. Nach 4tägigem Aufbewahren bei 38° goß man auf Eis-Essigsäure-Mischung, sättigte mit Kochsalz und ätherte erschöpfend aus. Die Destillation ergab zwei Hauptfraktionen vom Kp.₁₄ 89–100° bzw. 130–140°. Letztere (1,1 g) erstarrte sofort und schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 104° allein und in Mischung mit Brenzcatechin. Der Lösung des Vorlaufs in Äther wurden durch Natronlauge 3,4 g Guajacol entzogen, das bei 203° siedete und bei Zimmertemperatur erstarrte.

1,4-Diphenoxy-buten-(2). 17 g (0,07 Mol) dieses Äthers vereinigten wir mit 0,17 Mol LiC₆H₅; die Lösung, die sich rot färbte, erhitzen wir nach Abklingen der Selbsterwärmung noch 1 h auf

70°. Nach Zersetzung mit Eis isolierten wir aus den alkalilöslichen Teilen 11,8 g Phenol entspr. 89% d. Th. Der Neutralteil ließ sich auch im Hochvakuum nur zum Teil destillieren und enthielt offenbar Reaktionsprodukte hohen Molekulargewichtes.

Phenyl-Benzyläther. 11 g (0,06 Mol) vereinigte man mit 0,075 Mol Lithiumphenyl in 70 cm³ Äther; es erfolgte schwache Erwärmung und Dunkelrotfärbung. Man erwärmte noch 1 1/2 h auf 45° und goß auf Eis. Aus den alkalischen Auszügen wurden 4,6 g dest. Phenol (82% d. Th.) erhalten. Der Neutralteil lieferte bei der Destillation unter 0,08 mm Druck eine Fraktion vom Kp. 81–86° (1,4 g) und eine weitere (5,1 g) vom Kp. 128–140°. Es hinterließ ein geringer fester Rückstand, der unscharf bei 200° schmolz und nicht näher untersucht wurde.

Die erste Fraktion lieferte bei der Nitrierung⁵⁸⁾ p,p-Dinitrodiphenylmethan, Fp. 179°, das mit einem aus Diphenylmethan bereiteten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die zweite Fraktion zeigte bei abermaliger Destillation den Kp.₁₁ 205–212° und schmolz bei 42°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus ätherhaltigem Methanol lag der Schmelzpunkt konstant bei 54,5°. Harte kleine farblose Prismen oder Nadelbüschel, leicht löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Methanol⁵⁹⁾.

| | | |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 5,05 mg Subst. | 17,24 mg CO ₂ | 3,16 mg H ₂ O |
| C ₁₀ H ₁₀ (258.1) | ber. O 92,99 | H 7,01 |
| | gef. 93,15 | 7,00 |

Darstellung des 1,1,2-Triphenyläthers aus Diphenylmethan. Aus 5 g Natrium und 11,3 g Chlorbenzol in 100 cm³ reinem Benzol bereiteten wir im Schlenk-Rohr eine Natriumphenylsuspension (vgl. Note 56). Nach dem Absitzen pipettierte man einen Teil des überstehenden Benzols ab und ließ unter Stickstoff 10,5 g reines Diphenylmethan, mit wenig Benzol verflüssigt, unter Umschütteln zutropfen. Die Umsetzung gab sich durch das Auftreten der Farbe des Diphenylmethylnatriums alsbald zu erkennen. Sie wurde durch Erwärmen und Umschütteln zu Ende geführt. Dann tropfte man unter Umschütteln und gelegentlichem Kühlen vorsichtig 10 g Benzylchlorid zu, erhitze zuletzt 1 h auf 70°, zersetzte nach Zugabe von Äther mit Methanol und Wasser, wusch die ätherisch-benzolische Schicht mit Wasser und destillierte ihren Rückstand bei 0,05 mm Druck. Die zwischen 120 und 140° übergehende Fraktion (7 g) erstarrte und lieferte nach mehrfachem Umkristallisieren aus ätherhaltigem Methanol die reine Verbindung vom konstanten Schmp. 54,5°, die in allen Eigenschaften mit dem aus Phenylbenzyläther erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch war. [A. 99.]

⁵⁸⁾ *Staedel*, Liebigs Ann. Chem. **218**, 339 [1883].

⁵⁹⁾ *Schlenk*, *Bergmann* u. *Appenrodt*, ebenda **463**, 45 [1928].

Terpentinöl als Grundstoff neuer Lackrohstoffe*)

Dr. KURT HULTZSCH

Forschungsabteilung der Dr. Kurt Albert G. m. b. H. Chemische Fabriken, Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich

Eingeg. 10. November 1938

Terpentinöl ist, abgesehen von der Isolierung des Pinens zum Zwecke der Herstellung von synthetischem Campher, auch heute noch fast ausschließlich dazu bestimmt, als Lösungsmittel für Farben, Lacke und Wachse verwendet und folglich in die Luft verdampft zu werden. Die besonderen chemischen Eigenschaften der Terpenkohlenwasserstoffe erfordern aber deren Nutzbarmachung zu viel edleren Zwecken, vor allem durch Verfahren, bei denen das Terpengerüst weitgehend erhalten bleibt. Hierbei sind es zwei Eigenschaften, welche die Terpene für Reaktionen verschiedenster Art so wertvoll machen: erstens die Vieltätigkeit dieser C₁₀H₁₆-Kohlenwasserstoffe, die noch durch die Möglichkeit einer teilweisen gegenseitigen Umwandlung erhöht wird, und zweitens die Aktivität der Doppelbindungen.

Zum Zwecke der Polymerisation und der Oxydation ist diese letztgenannte Eigenschaft schon von jeher ausgenutzt worden, doch haben sich daraus wertvolle Zwischen- oder Endprodukte nicht erzielen lassen.

Anders ist es mit den Additionsreaktionen, die bei Terpenen sehr leicht stattfinden. Die Anlagerung der

Elemente des Wassers ist technisch seit langer Zeit in Gebrauch. Sie führt zu Terpeneol und Terpinhydrat, die für die Lackindustrie aber kaum Interesse bieten. Ebenso ist die an sich mögliche Anlagerung von Alkoholen, die zu ätherartigen Verbindungen führt, oder auch die Anlagerung von Säuren z. B. zu Bornylestern nur für die Campherherstellung, nicht aber für die Industrie der Lackrohstoffe wichtig. Dagegen ergeben sich durch die Anlagerung von Phenol oder von Maleinsäureanhydrid an Terpentinöl Produkte, welche eine Reihe von wertvollen Eigenschaften aufweisen und deshalb Interesse verdienen.

Die Anlagerung von Phenol an Terpenkohlenwasserstoffe, die sich unter der Einwirkung von stark sauren oder von säureabspaltenden Katalysatoren vollzieht¹⁾, kann entweder zu einem durch den Terpenrest substituierten Phenol führen oder es kann der Phenoläther eines Terpenalkohols entstehen.

Als Terpenkohlenwasserstoff wurde in diesem Beispiel das α-Terpinen gewählt, weil dieses sich aus Pinen dem Hauptbestandteil des Terpentinöls, durch Säurewirkung sehr leicht und hauptsächlich bildet. Die Formulierung kann aber mit gleichem Recht auch in anderer Form

*) Nach einem Vortrag, gehalten in der Fachgruppe Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

¹⁾ *H. Wuyt*, D. R. P. 396106; Chem. Ztrbl. 1923, IV, 951.