

384. A. Gurewitsch: Ueber die Einwirkung des tertären Butylchlorids auf die zweiatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. August.)

Anlässlich seiner Untersuchungen über Synthesen mittels Eisenchlorid machte Hr. Prof. Nencki die Beobachtung, dass das tertäre Butylchlorid bei Zusatz von Eisenchlorid besonders leicht auf Phenole unter Bildung schön krystallisirender, neuer Verbindungen reagirt, während bei Anwendung von normalem oder secundärem Butylchlorid dies nicht der Fall ist. Von Prof. Nencki wurde mir die Untersuchung der aus *tert.*-Butylchlorid und den zweiatomigen Phenolen entstehenden Verbindungen übertragen, welche Untersuchung ich auch auf das Phenol und das *tert.*-Amylchlorid ausgedehnt habe.

Beim Erwärmen von Resorcin mit *tert.*-Butylchlorid und Eisenchlorid entsteht stets, selbst wenn die angewandten Componenten nicht im richtigen Molekularverhältnisse zu einander stehen, der Butyläther des Dibutylresorcins = $C_6H_2(C_4H_9)_2(O C_4H_9)OH$. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es nothwendig, auf 1 Molekül Resorcin 3 Mol. des Butylchlorids anzuwenden. 11 Gewichtstheile Resorcin werden mit 27.5 Gewichtstheilen Butylchlorid in einem mit einem Kühler versehenen Kolben vorgewärmt, der Flüssigkeit in zwei Absätzen 2 Gewichtstheile Eisenchlorid zugesetzt und der Kolben etwa 20 Minuten lang, unter öfterem Umschütteln, auf dem warmen Wasserbade gehalten. Die Einwirkung ist ziemlich heftig, und es entweicht viel Salzsäure. Die dickliche Flüssigkeit wird hierauf in eine Schale mit Wasser ausgegossen, worin sie nach einiger Zeit zu einer röthlich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle werden abfiltrirt, auf Fliesspapier getrocknet und aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert. Beim langsamen Verdunsten der warmen alkoholischen Lösung scheiden sich weisse, schuppenförmige Krystalle ab, die, abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, bei der Elementaranalyse 77.66 pCt. C und 10.27 pCt. H ergaben. Die obige Formel verlangt 77.70 pCt. C und 10.79 pCt. H. Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Aether, Ligroïn, heissem Benzol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 99°. Aus 11 g Resorcin und 27.5 g Butylchlorid erhielt ich 16 g dieses Productes. Mit 5-procentiger Kalilösung gekocht, löst es sich allmählich darin auf. Beim Uebersättigen der filtrirten Lösung mit Salzsäure fällt daraus in weissen, dem Cholesterin ähnlichen Täfelchen das Dibutylresorcin aus. Die luftrocknen Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die sie im Exsiccator über Schwefelsäure leicht verlieren. Für die über Schwefelsäure getrocknete Substanz erhielt ich bei der Elementaranalyse 75.44 pCt. C

und 9.96 pCt. H, bezw. 75.77 pCt. C und 9.77 pCt. H. Die Formel $(OH)_2C_6H_2(C_4H_9)_2$ verlangt C 75.67 und 9.90 pCt. H. Das *tert.*-Dibutylresorcin schmilzt bei 116—118°, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und warmem Benzol. Durch Umkristallisiren aus diesem letzteren Lösungsmittel wird es am besten rein und ohne Krystallwasser erhalten. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch anderthalbstündiges Erwärmten mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade habe ich das Diacetat dieses Phenols erhalten. Gefunden in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparat 70.72 pCt. C und 8.54 pCt. H. Die Formel $(CH_3CO)_2C_6H_2(C_4H_9)_2$ verlangt 70.58 pCt. C und 8.50 pCt. H. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 138°. In Wasser ist das Diacetat unlöslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Ich versuchte, das Dibutylresorcin zu nitrieren, erhielt aber dabei nur das Trinitroresorcin vom Schmelzpunkt 175.5°. Um die äusserst heftige Reaction zu mässigen, werden ganz kleine Quantitäten, je 0.15 g des Dibutylresorcins, in Probirrörchen in 2 ccm conc. Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und mit je 10 Tropfen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 versetzt. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte, wurden die abgeschiedenen Krystalle mit Wasser abgewaschen, über Asbest filtrirt und zur Entfernung des Farbstoffes mit Benzin behandelt. Das Product wurde jetzt in Wasser gelöst und die Lösung langsam verdunstet, wobei sich hellgelbe Krystalle abschieden. Sie wurden abfiltrirt, getrocknet und analysirt und ergaben 29.69 pCt. C, 1.64 pCt. H und 16.76 pCt. N. Die Formel $(HO)_2C_6H(NO_2)_3$ verlangt 29.38 pCt. C, 1.22 pCt. H und 17.10 pCt. N.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob aus *tert.*-Butylchlorid und Resorcin unter dem Einflusse von $AlCl_3$ ebenfalls Dibutylresorcin entstehen würde. Zu dem Zwecke habe ich nach der Vorschrift von R. Escales¹⁾ frisches $AlCl_3$ bereitet und gefunden, dass auch durch Einwirkung von $AlCl_3$ das gleiche Dibutylresorcin entsteht. Um die beste Ausbeute zu erzielen, verfährt man auch hier wie bei der Darstellung mittels Eisenchlorid, d. h. auf 11 Theile Resorcin werden 27.5 Theile *tert.*-Butylchlorid und 2 Theile $AlCl_3$ verwendet. Die nach Wasserzusatz abgeschiedenen, grünlich gefärbten Krystalle wurden, um den Farbstoff zu entfernen, mit etwas kaltem Benzol gewaschen und aus heißem Benzol umkristallisiert. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ergab die Substanz bei der Verbrennung 75.2 pCt. C und 9.94 pCt. H. Berechnet für $C_6H_2(C_4H_9)_2(OH)_2$: 75.67 pCt. C und 9.90 pCt. H. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 116—118°. Da auch die Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1314.

form derselben und die Löslichkeit in Benzol des mittels Eisenchlorid und mittels AlCl_3 erhaltenen Dibutylresorcins dieselbe war, so unterliegt es keinem Zweifel, dass in beiden Fällen das gleiche Product erhalten wurde. Die Löslichkeit der beiden Präparate in Benzol bestimmte ich nach der kürzlich publicirten, sehr bequemen Methode von Br. Pawlewski¹⁾. Nach dieser Bestimmung wird bei 23° 1 Theil des mittels Eisenchlorid dargestellten Dibutylresorcins gelöst von 36.97 Theilen Benzol und bei gleicher Temperatur 1 Theil des mittels AlCl_3 dargestellten von 37.11 Theilen Benzol.

Wie zu erwarten war, löste sich das mittels AlCl_3 dargestellte Dibutylresorcin leicht in 5-prozentiger Kalilauge auf und wurde durch Salzsäure daraus gefällt. Die an der Luft getrockneten Krystalle verloren über Schwefelsäure 15.64 pCt. an Gewicht. Der für das Krystallwasser nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ berechnete Gewichtsverlust ist = 16.21 pCt.

Der einzige Unterschied in der Wirkung von Eisenchlorid und von AlCl_3 besteht also darin, dass im ersten Falle der Butyläther des Dibutylresorcins, im zweiten direct das Dibutylresorcin erhalten wird.

Auf ähnliche Weise wurde aus dem tertären Amylchlorid und Resorcin das *tert.-Diamylresorcin* erhalten. Die Reinigung des Körpers ist jedoch ziemlich schwierig, da er leicht verharzt. Am zweckmässigsten werden auf 11g Resorcin 32g Amylchlorid und 3g Eisenchlorid genommen. Nach Zusatz des letzteren wird die Mischung 5 Minuten lang direct auf freiem Feuer erwärmt und alle 15 Secunden für einen Augenblick vom Feuer entfernt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs gelb, sodann rosa und schliesslich kirschroth. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgeschüttelt und durch einen Luftstrom das unveränderte Amylchlorid entfernt. Die harzige Masse wurde in heissem Beuzol gelöst und mit Thierkohle geschüttelt. Nach Verdunsten des Benzols unter Zusatz von Wasser hinterblieb ein wachsähnlicher, darauf schwimmender Körper, der sich in starker Essigsäure löste und daraus durch Wasserzusatz in nadelförmigen Krystallen abgeschieden wurde, die, im Vacuum getrocknet, bei der Verbrennung 76.84 pCt. C und 10.54 pCt. H, bezw. 76.50 pCt. C und 10.46 pCt. H ergaben. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{OH})_2$: 76.80 pCt. C und 10.40 pCt. H. Das Diamylresorcin schmilzt bei 67°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In Alkalien löst es sich auf und wird durch Säuren unverändert gefällt. Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat giebt es ein krystallinisches Diacetat, das bei 87—88° schmilzt. Gef.: 71.59 pCt. C und 8.99 pCt. H, ber. für $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{O.COCH}_3)_2$: 71.88 pCt. C und 8.98 pCt. H.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1040.

Die Ausbeute an Diamylresorcin ist wegen der umständlichen Reinigung nicht gross. Aus 11 g Resorcin wurden nur 2 g dieser Verbindung erhalten.

Brenzcatechin gibt mit tertiärem Butylchlorid unter dem Einflusse von Eisenchlorid ebenfalls ein Dibutylderivat. 11 g Brenzcatechin wurden unter Erwärmung in 18 g *tert.*-Butylchlorid gelöst und nach dem Erkalten 2.5 g Eisenchlorid hinzugefügt. Die Lösung wurde etwa 6 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach vollendeter Einwirkung in Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate wurden durch Wasser braune, nadelförmige Krystalle abgeschieden, die aus Benzol umkristallisiert wurden. Ich erhielt so goldgelbe Krystalle, die, über Schwefelsäure getrocknet, bei 85—86° schmolzen und bei der Analyse 75.76 pCt. C und 9.76 pCt. H ergaben. Die Formel $C_6H_2(C_4H_9)_2(OH)_2$ verlangt 75.67 pCt. C und 9.90 pCt. H. Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Um mich zu überzeugen, dass der Körper nicht ein Dibutyläther des Brenzcatechins ist, habe ich ihn unter Luftausschluss in 3-prozentiger alkoholischer Kalilauge gelöst und eine Stunde lang auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom erhitzt. Hierauf wurde die Lösung, ebenfalls unter Luftausschluss, mit Salzsäure übersättigt, durch Wasserzusatz gefällt und der abgeschiedene Körper aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen, dunkelgeblau gefärbten Krystalle schmolzen, über Schwefelsäure getrocknet, wieder bei 85—86° und gaben bei der Verbrennung 75.77 pCt. C und 9.63 pCt. H.

Hydrochinon wird bei dieser Reaction zu Chinon oxydiert und es wurde Dibutylchinon erhalten, obgleich das Gemisch garnicht erwärmt wurde. Ich liess 11 g Hydrochinon, 18 g *tert.*-Butylchlorid mit 2.5 g Eisenchlorid 10 Minuten bei Zimmertemperatur unter Umschütteln stehen und füllte hierauf mit Wasser. Das abgeschiedene Product wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Ich erhielt 76.50 pCt. C und 9.29 pCt. H. Die Formel $C_6H_2(C_4H_9)_2O_2$ verlangt 76.36 pCt. C und 9.09 pCt. H. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 150—151°. Die Krystalle des Dibutylchinons sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem, ebenso in Eisessig. In Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch vierstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade wurde daraus ein in hellbraunen Krystallen sich abscheidendes Phenylhydrazon, das bei 212° schmilzt, erhalten. Aus Benzol umkristallisiert und über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Substanz 9.18 pCt N. Ber. für $C_6H_2(C_4H_9)_2(O)$: N . NH . C_6H_5 : 9.03 pCt. N.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass aus Phenol und tertärem Butylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid in ganz glatter Reaction stets das Monobutylphenol = $C_6H_4(C_4H_9)OH$, selbst wenn Butylchlorid im Ueberschusse vorhanden, entsteht. Dieser schönkrystallisirende Körper schmilzt bei 97.5° und ist identisch mit dem zuerst von Liebmamn¹⁾ aus Phenol und Iso-Butylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink erhaltenen Butylphenol. Nach einem im hiesigen Laboratorium von Hrn. L. Rózycki angestellten Versuche entsteht in ebenfalls ganz glatter Reaction bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf tertäres Amylchlorid und Phenol das bei 93° schmelzende *p*-Amylphenol, das ebenfalls mit dem von Liebmamn²⁾ aus Gährungsmethylalkohol und Phenol mittels Chlorzink dargestellten identisch ist. Dass bei der Liebmamn'schen Synthese die Isogruppe in die tertäre übergeht, darauf haben schon Seúkowski³⁾, sowie Anschütz und Beckerhoff⁴⁾ hingewiesen.

385. L. Rózycki: Ueber das *tert.*-Dibutylpyrogallol.

(Eingegangen am 12. August.)

Nach den im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki ausgeführten Untersuchungen geben die einatomigen Phenole bei den Synthesen mittels Eisenchlorid Monosubstitutionsprodukte, die zwei- und dreiatomigen Phenole dagegen Disubstitutionsprodukte. Aus Pyrogallol und Phloroglucin wurden die entsprechenden Diacetoketone erhalten. Es war nun von Interesse, zu ermitteln, ob bei der Einwirkung eines Alkylchlorids auf ein dreiatomices Phenol ebenfalls ein Disubstitutionsproduct oder vielleicht ein Trisubstitutionsproduct entstehen würde. Ich wählte für diesen Versuch das *t*-Butylchlorid, von dessen grosser Reaktionssfähigkeit wir uns mehrfach überzeugt haben.

12 g Pyrogallol wurden in einem mit Rückflusskühler verbundene Kolben in 37 g *tert.*-Butylchlorid in der Wärme gelöst und mit 2 g Eisenchlorid versetzt. Die Reaction ist eine recht heftige; es entweicht viel Salzsäure, und es ist nothwendig, von Zeit zu Zeit der Kolben vom Wasserbade zu entfernen und tüchtig umzuschütteln. Als nach 35 Minuten eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz krystallinisch erstarrte, wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser ausgegossen und auf 0° abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das Product krystallinisch; es wurde abfiltrirt und gut ausge-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1842.

²⁾ Diese Berichte 14, 1844 und 15, 151 und 547.

³⁾ Diese Berichte 24, 2974.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 407.