

287. N. Schapiro: Einwirkung von Oxalylchlorid auf die Äther der Kresole, des Carvacrols und einiger substituierter Phenole.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Vytautas-d.-Großen-Universität, Kaunas (Kowno)]

(Eingegangen am 17. August 1933.)

Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen reagiert bekanntlich das Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter den gewöhnlichen Bedingungen als Phosgen, und liefert, statt der zu erwartenden 1.2-Diketone, ausschließlich Monoketone oder Carbonsäuren¹⁾. Auf die viel reaktionsfähigeren Phenol-äther wirkt das Oxalylchlorid normalerweise unter Bildung von 1.2-Diketonen ein, wie Staudinger²⁾ beim Anisol, Schönberg und Kramer³⁾ beim Phenetol und Diphenyläther, ferner Staudinger und Mitarbeiter⁴⁾, sowie Giua⁵⁾ bei den α -Naphthol-äthern zeigen konnten. Diese Reaktion beschränkt sich auf die Äther der einwertigen Phenole, die der mehrwertigen aber reagieren, wie Staudinger und Mitarbeiter⁶⁾ bei den Äthern des Hydrochinons, des Resorcins und zum allergrößten Teil beim Veratrol fanden, mit dem Oxalylchlorid merkwürdigerweise nur unter Bildung von Monoketonen.

Es erschien mir von Interesse, zu untersuchen, wie die kern-substituierten Phenol-äther, in erster Reihe die der drei Kresole, mit dem Oxalylchlorid reagieren würden. Ich fand, daß die Äther des *p*-, sowie *m*-Kresols Harze ergaben, die nicht identifiziert werden konnten. Dagegen lieferte der Methyläther des *o*-Kresols leicht das erwartete 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-benzil, dessen Konstitution durch Überführen in die bei 192–193° schmelzende 4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure aufgeklärt wurde. Analog lieferte der Äthyläther das 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-benzil, das sich in die bei 198–199° schmelzende 4-Äthoxy-3-methyl-benzoesäure überführen ließ. Wie zu erwarten war, traten die Carbonylgruppen mithin in *p*-Stellung zu den Alkoxygruppen ein. Mit Carvacrol-methyläther entstand ein schweres, dunkles Öl, das nicht identifiziert werden konnte.

Wie nach Gattermanns⁷⁾ Befund über die Reaktionsfähigkeit der Halogenderivate der Phenol-äther, in denen die *p*-Stellung zur Äthergruppe frei ist, zu erwarten war, reagierte das *o*-Chlor-anisol mit dem Oxalylchlorid ziemlich glatt unter Bildung von 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dichlor-benzil, dessen Konstitution durch Überführen in die bei 213° schmelzende 4-Methoxy-3-chlor-benzoesäure aufgeklärt wurde. Dagegen reagierte das *o*-Nitro-anisol nicht⁸⁾, vielmehr wurde es unter den beim Versuch inne gehaltenen Bedingungen glatt zum *o*-Nitro-phenol verseift.

Beschreibung der Versuche.**4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-benzil.**

In ein eis-gekühltes Gemisch von 20 g *o*-Kresol-methyläther, 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 12 g Oxalylchlorid wurden portionsweise 12 g

¹⁾ vergl. C. Liebermann u. Mitarbeiter, B. **44**, 202, 857, 1453 [1911], **46**, 198 [1913]; Staudinger, B. **41**, 3566 [1908]; Schönberg u. Kramer, B. **55**, 1189 [1922].

²⁾ B. **45**, 1594 [1912]. ³⁾ B. **55**, 1186, 1190 [1912]. ⁴⁾ Helv. chim. Acta **4**, 334.

⁵⁾ C. **1918**, I 1158. ⁶⁾ Helv. chim. Acta, I. c. ⁷⁾ B. **28**, 2872 [1895].

⁸⁾ Analog verhält sich nach Liebermann, B. **45**, 1186 [1912], das *p,p'*-Dinitro-diphenyl.

gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die alsbald einsetzende, ziemlich starke Salzsäure-Entwicklung mäßigte sich sehr bald. Das Gemisch wurde dann aus dem Eis genommen und 24 Stdn. sich selbst überlassen, darauf auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erwärmt, zersetzt und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das Keton blieb als rosa-gefärbter, fester Kuchen zurück, der zunächst mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge ausgewaschen wurde. Rohausbeute 18.5 g. Das Diketon ist sehr schwer löslich in Alkohol, läßt sich aber aus heißem Eisessig, noch besser aus Toluol oder Pyridin, umkrystallisieren; hellgelbe Nadeln, Schmp. 177°.

0.1863 g Sbst.: 0.4967 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.45, H 6.09. Gef. C 72.71, 72.93, H 6.37, 5.90.

0.5 g Diketon wurden in wenig heißem Eisessig gelöst und 0.3 g *o*-Phenylendiamin hinzugesetzt; das Gemisch wurde 1½ Stdn. am Rückflußkühler in schwachem Kochen erhalten und durch Eingießen in Wasser und Auswaschen mit verd. Säure das Chinoxalin gewonnen, nach dem Umlösen aus Alkohol ein gelblicher krystalliner Körper vom Schmp. 139.5–140°.

0.1273 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 764.5 mm).

C₂₄H₂₂O₂N₂. Ber. N 7.87. Gef. N 7.77.

0.5 g Diketon wurden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, Perhydrol zugesetzt und 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; darauf wurde der Eisessig weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, die gebildete Säure mit verd. Natronlauge aufgenommen und filtriert. Aus dem alkalischen Filtrat wurde die Säure durch verd. Salzsäure gefällt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. — Besser und schneller verläuft die Oxydation bei folgender Arbeitsweise: 1 g Diketon wurde in 10 ccm heißem Pyridin gelöst, etwas Perhydrol zugesetzt und darauf einige ccm 10-proz. Natronlauge portionsweise hinzugefügt. Nachdem das starke Aufbrausen nachgelassen hatte, wurde noch 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt und in Wasser gegossen. Dabei löste sich alles bis auf Spuren auf. Die aus dem alkalischen Filtrat durch Salzsäure ausgefällte und aus wenig Alkohol umgelöste Säure bildete einen schneeweißen Körper, der bei 192° sinterte und bei 193° schmolz.

0.1020 g Sbst.: 0.2419 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 0.2320 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.03, H 6.07. Gef. C 64.68, 65.23, H 6.03, 6.02.

Wie aus der Analyse und dem Schnp. hervorgeht, ist die erhaltene Säure mit der 4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure⁹⁾ identisch.

4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-benzil.

In ein mit Eis gekühltes Gemisch von 20 g *o*-Kresol-äthyläther, 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 g Oxalylchlorid wurden 10 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Es trat sofort Dunkelfärbung und eine starke Salzsäure-Entwicklung ein. Das Gemisch blieb einige Stunden im Eis stehen, wobei die Salzsäure-Entwicklung sehr nachließ und dann noch 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur. Darauf wurde auf dem Wasserbade bis

⁹⁾ B. 12, 825 [1879]; A. 244, 65, 357, 355.

zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erhitzt und aufgearbeitet. Rohausbeute nach dem Auswaschen mit Wasser und Natronlauge und Trocknen 17 g. Das Diketon ist sehr schwer löslich in heißem Alkohol, mäßig in heißem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Toluol und noch leichter in heißem Pyridin; nach dem Umkrystallisieren stellt es hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 181—182° dar.

0.1238 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1671 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₄. Ber. C 73.58, H 6.80. Gef. C 73.09, 73.61, H 6.65, 6.44.

Das Chinoxalin wurde analog, wie beim Dimethoxy-dimethyl-benzil beschrieben, erhalten; nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es einen gelblichen, krystallinischen Körper, der bei 172—173° schmilzt.

0.1164 g Sbst.: 6.9 ccm N (15.1°, 760.9 mm).

C₂₆H₂₆O₂N₂. Ber. N 7.03. Gef. N 6.92.

Die Aufspaltung des Diketons mit Perhydrol im Eisessig verlief sehr schwierig und unvollständig, dagegen aber sehr leicht in Pyridin, nach der obigen Arbeitsweise. Die gewonnene, schnee-weiße Säure zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 198—199°.

0.1573 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0919 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.63, H 6.72. Gef. C 66.30, H 6.54.

Wie aus der Analyse und dem Schmp. hervorgeht, ist es die 4-Äthoxy-3-methyl-benzoesäure¹⁰⁾.

Der Carvacrol-methyläther wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat (6.5 ccm) auf Carvacrol (15 g) in der berechneten Menge 10-proz. Natronlauge erhalten: Nach 2-maligem Fraktionieren siedete der Äther (7.3 g) bei 216—218°. Er lieferte, ebenso wie die Methyläther des *m*- und *p*-Kresols, mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid ölige bzw. harzige Produkte und ließ sich auch nicht mit *o*-Phenylen-diamin kondensieren.

4,4'-Dimethoxy-3,3'-dichlor-benzil.

Auch das *o*-Chlor-anisol wurde durch Methylierung von *o*-Chlor-phenol nach obigem Verfahren erhalten; mit Oxalylchlorid (+ AlCl₃) in Schwefelkohlenstoff lieferte es ein gelbes Öl (2.1 g), das alsbald fest wurde. Das Keton ist so gut wie unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol; es läßt sich aus Eisessig, leichter aus Pyridin umkrystallisieren und stellt dann hellgelbe Nadeln vom Schmp. 226.5—227.5° dar.

0.1365 g Sbst.: 0.2856 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 0.2592 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.0594 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.

C₁₆H₁₂O₄Cl₂. Ber. C 56.63, H 3.57, Cl 20.92.

Gef. „ 57.06, 57.15, „ 3.94, 3.93, „ 21.41.

Bei 8-stdg. Kochen mit Perhydrol in Eisessig wird es vollständig aufgespalten. Die erhaltene farblose Säure zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 213°.

4.230 mg Sbst.: 8.03 mg CO₂, 1.50 mg H₂O.

C₈H₇O₃Cl. Ber. C 51.47, H 3.78. Gef. C 51.79, H 3.97.

Wie aus der Analyse und dem Schmp. hervorgeht, ist die erhaltene Säure mit der 4-Methoxy-3-chlor-benzoesäure¹¹⁾ identisch.

¹⁰⁾ A. 357, 355.

¹¹⁾ B. 17, 2529 [1884]; A. 56, 312.