

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Ueber die Einwirkung von Ferrichlorid auf Acylester des Phenols**

**Huber, Hildegard**

**[1930]**

Textblock

Es schien möglich, dass Ferrichlorid auf Phenol unter geeigneten Versuchsbedingungen als Dehydrierungsmittel einwirke und die Entstehung von Diphenol veranlasse. Gibt doch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol mit Ferrichlorid die entsprechenden Dinaphtole.

Dianin<sup>1)</sup> teilt mit: "Wird zu einer wässrigen Lösung von Naphthol eine Lösung von Ferrichlorid gebracht, so wird letzteres zu Ferrochlorid reduziert, bis auf zwei Mole Naphthol ein Mol Ferrichlorid verbraucht ist. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein fester Körper ab." Die Reaktion wurde quantitativ verfolgt und geht sehr rein nach der Gleichung  $2C_{10}H_8O - H_2 = C_{20}H_{16}O_2$  vor sich.  $\alpha$ -Naphthol liefert rhombische Blättchen F.P. 300°;  $\beta$ -Naphthol vierseitige Prismen F.P. 218°.

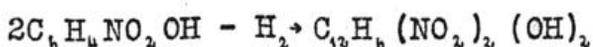
H. Walder<sup>2)</sup> hat das Verfahren zur Bildung des  $\beta$ -Dinaphtols verbessert, wobei er eine ätherische Lösung von  $\beta$ -Naphthol mit wasserfreiem Ferrichlorid versetzte. (Auf 100g Naphthol, 160g wasserfreies Ferrichlorid) Nach beendigttem Eintragen wurde das Gemisch 30 - 40 Stunden am aufsteigenden Kühler bis zum schwachen Sieden des Aethers erhitzt. Er erhielt 60% der theoretischen Menge.

---

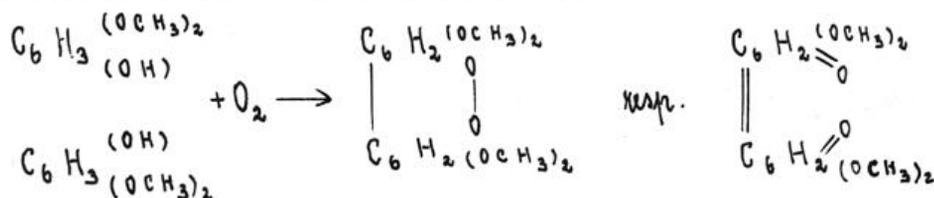
1.) Hr. Dianin, Ber. 6, 1252, (1873)  
2.) H. Walder, Ber. 15, 2166, (1882)

Mit Phenol selbst wurde eine derartige Verknüpfung der aromatischen Kerne unter Diphenolbildung nur in der Kalischmelze nachgewiesen.<sup>3.)</sup>

Von mehrfach im Kern substituierten Phenolen sind Verbindungen, die durch Vereinigung von zwei Benzolkernen unter Dehydrierung mit Oxydationsmitteln entstanden sind, schon lange bekannt. So entsteht aus o-Nitrophenol durch Kaliumpermanganat Dinitrodioxydiphenyl<sup>4.)</sup> nach der Gleichung:

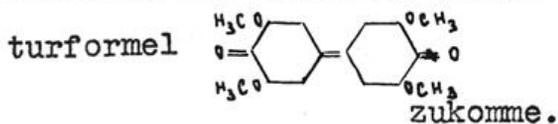


Der Dimethyläther des Pyrogallols gibt bei Behandlung mit Ferrichlorid entsprechend dem Schema:<sup>5.)</sup>

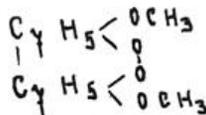


Tetramethoxy-pp'-diphenochinon, Coerulignon oder Cedriret.<sup>6.)</sup>

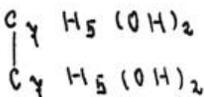
J. Herzig und J. Pollak wiesen darauf hin, dass dem Coerulignon die Strukturformel



R. Nietzki<sup>7.)</sup> erhielt durch Oxydation des Toluhydrochinondimethyläthers ein Dioxymethylditolylchinon.

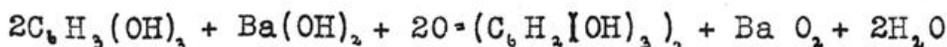


K. Brunner<sup>8.)</sup> konnte aus Toluhydrochinon durch Oxydation in Eisessiglösung mit Braunstein und Schwefelsäure ein Chinhydron des Tetraoxyditolyls herstellen.



- 
- 3.) L. Barth, Liebigs Annalen 156, 93, (1870)
  - 4.) Hr. Goßdstein, Ber. 7, 734, (1874)
  - 5.) A. W. Hofmann, Ber. 11, 335, (1878)
  - 6.) J. Herzig und J. Pollak, Monatshefte für Chemie 25, 504, (1904)
  - 7.) R. Nietzki, Ber. 11, 1278, (1878) Liebigs Annalen 215, 151 (1882)
  - 8.) K. Brunner, Monatshefte für Chemie 10, 174, (1889)

C. Harries<sup>9.)</sup> erkannte, dass Pyrogallol in Baryumhydroxydlösung schon durch die Einwirkung der Luft nach der Gleichung:



in Hexaoxydiphenyl übergehe.

Dass auch ein Homologes des einfachen Phenols durch Oxydationsmittel unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff in ein entsprechendes Diphenylderivat übergehe, konnte K. v. Auwers<sup>10.)</sup> bei der Einwirkung einer Chromtrioxyd-Eisessiglösung auf das *vis. m*-Xylenol erkennen. Dabei entstand nach der Gleichung:  $2C_6H_3(CH_3)_2OH + O_2 = (C_6H_2(CH_3)_2)_2O_2 + 2H_2O$   
3.5.3'.5'.-Tetramethyl - diphenochinon - 4.4'.

Die Dehydrierung der Phenole durch Oxydationsmittel ist, wie aus den erfolgreichen und vorbildlichen Untersuchungen von R. Pummerer und seinen Mitarbeitern hervorgeht, ein verwickelter Prozess, bei dem sicher die Verknüpfung zweier Benzolkerne unter Bildung von Biphenyl- und Binaphtylderivaten nicht allgemeine Gültigkeit hat, sondern bei welchem je nach den Verhältnissen bei der Oxydation Peroxyde, Aether, oder Biphenyl-derivate entstehen.<sup>11.)</sup>

Die erwähnten Ergebnisse gaben die Veranlassung zu Versuchen, ob Oxydationsversuche mit Estern des Phenols, bei denen die Hydroxylgruppe wenigstens vorübergehend gebunden ist, die Bildung von Peroxyden und Aether nicht zulassen und demnach die Entstehung von Biphenylderivaten zur Hauptreaktion machen.

- 
- 9.) C. Harries, Ber. 35, 2955, (1902)
  - 10.) K. v. Auwers und Th. v. Markovits, Ber. 38, 226, (1905)
  - 11.) R. Pummerer und F. Frankfurter, Ber. 47, 1472, (1914)  
R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. 47, 2957,  
R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. 52, 1392, (1919)  
R. Pummerer, Ber. 52, 1403,  
R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber. 52, 1414,  
R. Pummerer und D. Melamed und H. Puttfarcken, Ber. 55, 3116, (1922)

Es wurde in Verfolgung dieser Annahme die Einwirkung von wasserfreiem Ferrichlorid auf die Ester: Phenylacetat, Phenylisobutyrat und Phenylbenzoat bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Einwirkungsdauer ausgeführt.

Es sei aber gleich von vorneherein hervorgehoben, dass es in keinem Falle gelungen ist, Biphenylderivate aus den Reaktionsprodukten zu isolieren, sondern dass immer nur Produkte der Acylwanderung in den Benzolkern erhalten wurden.

Der Eintritt von Acylen in den Benzolkern ist wohl zuerst von F. Merz<sup>42)</sup> durch Erhitzen einer Mischung von Benzol oder Naphthalin mit Benzoylchlorid nach Zugabe von Zink erreicht worden. Bald hernach war durch die Reaktion von C. Friedel und J. M. Crafts<sup>43)</sup> eine ergiebiger und leichter durchführbare Synthese der hierbei entstehenden Ketone durch die Anwendung von Aluminiumchlorid gegeben.

Bei Phenolen versagte jedoch die Friedel-Crafts'sche Reaktion wegen des durch die Bildung von Nebenprodukten nachteiligen Einflusses der Hydroxylgruppen. O. Doebner<sup>44)</sup> hat dann alsbald mit seinen Schülern durch die Verwendung von Estern statt der freien Phenole mit Acylchloriden durch Erwärmen mit Zinkchlorid Ketone der verwendeten Ester in fassbaren Mengen erhalten, mit besserem Erfolg als bei dem Doebnerschen Verfahren gelingt, wie L. Gattermann<sup>45)</sup> fand, die Ketonbildung, wenn Phenoläther mit Säurechloride der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in der Ausführung der Friedel-Crafts'schen Reaktion ausgesetzt werden.

---

12.) S. Grucarevic und F. Merz, Ber. 6, 1238, (1873)

13.) C. Friedel und J. M. Crafts, Journal für pr. Chemie 16, 233, (1877)  
Ref. zu Compt. Rend. 84, 1392 u. 1450, (1877)

14.) O. Doebner und W. Stackmann, Ber. 10, 1969, (1877)

15.) L. Gattermann, Ber. 22, 1129, (1889)

L. Gattermann<sup>16.)</sup> hat mit einigen Schülern nach diesem Verfahren aus Anisol mit Acetylchlorid p-Acetoanisol, mit Benzoylchlorid und Isobutyrylchlorid die entsprechenden Ketone in guter Ausbeute hergestellt. Da die Ketophenoläther durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° - 150° nach Smith<sup>17.)</sup> oder besser, wie Gattermann<sup>18.)</sup> später fand, durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid, ohne Verlust der Ketogruppe die Alkylgruppe abspalten, so war dadurch eine vorteilhafte Methode zur Herstellung der Phenoläther gegeben.

Bald hernach fand Nencki<sup>19.)</sup>, dass durch Säurechloride bei Gegenwart von wasserfreiem Ferrichlorid aus Benzol oder selbst aus freien Phenolen Ketverbindungen entstehen.

Ein Jahr hernach hat E. Behn<sup>20.)</sup> ein Verfahren patentiert, mit dem aus freien Phenolen mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel durch Säurechlorid mit Aluminiumchlorid Ketophenole erhalten werden.

Gelegentlich von Versuchen über die synthetische Herstellung von Cumaranonem erkannte Fries<sup>21.)</sup>, dass die direkte Einführung der Chloracetylgruppe in den Phenolkern mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid lan nicht so glatt verläuft, wie die indirekte durch Erhitzen des fertig gebildeten Phenylchloracetates mit Aluminiumchlorid. Dieses Verfahren wurde dann im Marburger Universitätsinstitut vielfach zur Herstellung anderer Ketophenole aus Phenolestern benützt.<sup>22.)</sup>

- 
- 16.) L. Gattermann, R. Erhardt und H. Maisch, Ber. 23, 1199, (1890)
  - 17.) A. W. Smith, Ber. 24, 4039, (1891)
  - 18.) C. Hartmann und L. Gattermann, Ber. 25, 3533, (1892)
  - 19.) M. Nencki und E. Stoeber, Ber. 30, 1768, (1897)
  - 20.) R. Behn D.R.P. No. 95901, Jahresber. der Chemischen Technologie (1898) 571
  - 21.) K. Fries und G. Finck, Ber. 41, 4271, (1908)
  - 22.) K. Fries und W. Pfaffendorf, Ber. 43, 215, (1910)

So erhielt Zahn<sup>23.)</sup> durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylacetat 30% an o-Oxyacetophenon. K.v. Auwers stellte mit seinen Schülern eine Reihe von Ketophenolen nach dem Verfahren von Fries dar, zur Untersuchung der Beckmannschen Umlagerung von aus solchen Ketonen hergestellten Oximen.

Vor zwei Jahren hat Rosenmund nach sorgfältigem Studium der Ketophenolbildung das von E. Behn im Jahre 1898 patentierte Verfahren verbessert und eine allgemeine Vorschrift zur Esterumlagerung mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung angegeben.<sup>25.)</sup>

Wenn, wie aus der Voranstehenden Zusammenstellung hervorgeht, die Synthesen von Ketophenolen einerseits aus freien Phenolen und Säurechloriden mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid und Ferrichlorid, andererseits mit Phenolestern mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid durchgeführt wurden; so fehlen noch Versuche ihrer Synthesen aus Phenolestern bei Anwendung von Ferrichlorid. Es seien daher im Folgenden Versuche zur Bildung von Ketophenolen aus Phenolestern bei Anwendung von Ferrichlorid angegeben und zwar:

1. mit Phenylacetat, 2. mit Phenylisobutyrat, 3. mit Phenylbenzoat.

---

23.) Zahn, Ann. Ber. 43, 215, (1910)

24.) K.v. Auwers, M. Lechner und H. Bundesmann, Ber. 58, 56, u. f. (1925)

25.) K.W. Rosenmund und W. Schnurr, Liebigs Annalen, 460, 77, (1928)