

388. Fritz Ullmann und Paul Sponagel: Ueber die Phenylirung von Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(6. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.)

[Mittheil. aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juni 1905.)

Behandelt man Phenolate mit Halogenalkylen, so bilden sich bekanntlich alkylirte Phenole. Wenn man nach der gleichen Methode den Phenyläther unter Verwendung von Brombenzol darzustellen versucht,



so sind selbst nach zwölfstündigem Erhitzen der Componenten kaum 0.9 pCt. der Theorie nachzuweisen.

Fügt man aber dem Gemenge geringe Mengen von Kupfer hinzu, so erhält man nach zweistündigem Erhitzen 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Phenyläther.

a) In einem kleinen Ballon mischt man 15.7 g Brombenzol (1 Mol.) mit 11.8 g Phenol ($1\frac{1}{4}$ Mol.), fügt 6.2 g Aetzkali von 90 pCt. (1 Mol.) hinzu, versieht den Ballon mit Würtz'schem Fractionirraufsatz und erhitzt im Oelbade. Bei ungefähr 150° löst sich das Kali unter starker Reaction in der Schmelze auf, und das gebildete Wasser destillirt mit etwas Brombenzol über. Man trennt die beiden Flüssigkeiten, giesst das Brombenzol durch den Aufsatz zurück und erhitzt während 12 Stunden auf 180 – 210° . Das schwach gefärbte Gemisch wird nun der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand mittels eines mit Glaskugeln gefüllten Aufsatzes fractionirt. Hierbei wurden 13 g scharf bei 156° siedendes Brombenzol¹⁾ wiedergewonnen. Der geringe Rückstand, 0.14 g, erstarrte krystallinisch und bestand aus Phenyläther, der bei 28° schmolz. (Ausbeute 0.88 pCt. der Theorie.)

b) Fügt man aber zu den im Versuch a) angewandten Substanzmengen ungefähr 0.1 g Naturkupfer C hinzu, so beobachtet man, dass sich bereits nach kurzem Erhitzen auf 190° (Oelbadtemperatur) beträchtliche Mengen Bromkalium ausgeschieden haben. Die Menge des sich condensirenden Brombenzols nimmt immer mehr ab, und nachdem man im ganzen 2 – $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 210 – 230° erhitzt hat, ist die Umsetzung beendigt. Treibt man nun durch das Reactionsproduct Wasserdampf, so gehen erst geringe Mengen Brombenzol (2.3 g) über, hierauf reiner Phenyläther, der alsbald krystallinisch erstarrt und filtrirt werden kann. Die Ausbeute beträgt 12.7 g; unter Berück-

¹⁾ Ein Theil des fehlenden Brombenzols hat sich mit den Aetherdämpfen verflüchtigt.

sichtigung des wiedergewonnenen Brombenzols entspricht dies 87 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Verwendet man an Stelle von Aetzkali metallisches Kalium, so steigt die Ausbeute auf 90 pCt., und die Menge des unverbrauchten Brombenzols beträgt nur 6 pCt.

Der Siedepunkt des Phenyläthers liegt bei 259° (corr., 754 mm Druck).

0.1791 g Sbst.: 0.5541 g CO₂, 0.0953 g H₂O.

C₁₂H₁₀O. Ber. C 84.71, H 5.88.

Gef. » 84.38, » 5.91.

Mit derselben Leichtigkeit konnten die Kresole, das Thymol und die Naphtole phenylirt werden.

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Stein fand, liefert Gujacol den in schönen, glänzenden, bei 79° schmelzenden Prismen krystallisirenden *o*-Methoxy-phenyläther (C₆H₅.O.C₆H₄.OCH₃). Auch Salicylsäure lässt sich unter geeigneten Bedingungen in Phenylsalicylsäure verwandeln.

Aber nicht nur Brombenzol, sondern auch die Homologen und Substitutionsproducte reagiren mit Phenolaten bei Gegenwart von Kupfer.

m-Bromnitrobenzol lässt sich z. B. leicht in *m*-Nitro-phenyläther überführen, der ein gelbes Oel bildet, das bei 198—200° unter 14 mm Druck siedet.

0.1293 g Sbst.: 7.7 cem N (16°, 731 mm).

C₁₂H₉NO₃. Ber. N 6.53. Gef. N 6.67.

Die Reaction lässt sich aber noch weiter ausdehnen, indem nicht nur Monobromderivate, sondern auch im *p*-Dibrom- und im *symm.* Tribrom-Benzol das Brom durch die Phenolreste ersetzbar ist. Unter Verwendung von *p*-Dibrombenzol erhält man mit einer Ausbeute von 80.3 pCt. den bei 77° schmelzenden und bei 371—372° (720 mm) siedenden Hydrochinon-diphenyläther.

0.1348 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.0663 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.40, H 5.39.

Gef. » 82.54, » 5.46.

Der Triphenyläther des Phloroglucins entsteht aus dem symmetrischen Tribrombenzol in einer Ausbeute von 90 pCt. und schmilzt bei 110°.

0.1197 g Sbst.: 0.3569 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₃. Ber. C 81.36, H 5.14.

Gef. » 81.32, » 5.11.

Da die im Vorstehenden kurz skizzirte Reaction nach den von uns gemachten Beobachtungen auch auf verschiedene andere Körperklassen anwendbar ist, so möchten wir uns das Studium der Condensationsfähigkeit aromatischer Halogenderivate, bei Gegenwart von Katalysatoren, für einige Zeit reserviren.