

doch sind die Salze, wie z. B. das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist und deshalb schwer zu erhalten.

Bei dieser Untersuchung, die noch im Gange ist und durch eine Untersuchung über die physiologische Wirkung mehrerer dieser Basen ergänzt wird, hat mir namentlich zur Erkennung der vielen, oft in geringer Menge zu erhaltenden Alkaloide eine unreine concentrirte Schwefelsäure vortreffliche Dienste geleistet. Man erhält eine solche Säure, wenn man reines Eisenoxydhydrat mit concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt, wobei offenbar Spuren von Eisenoxyd in Lösung gehen, oder einfacher, wenn man zur reinen Säure Spuren von Eisenchlorid bringt. Sie bildet sich bisweilen ganz von selbst, wenn concentrirte Säure längere Zeit in Glasgefäßen aufbewahrt bleibt, offenbar in Folge der Corrosion des Glases durch die Säure.

Als Beispiele dieser Verschiedenheit der Farbenreaction, je nachdem man die eine oder andre Säure anwendet, führe ich die folgenden auf:

	Reine Säure löst		Eisenoxydhaltige Säure löst	
	bei ca. 20°	ca. 150°	ca. 20°	ca. 150°
odein . . .	farblos	schmutzig grün	blau	schmutzig grün
odamin . .	"	schmutzig roth violett	intensiv grünlich blau	dunkelviolet
audanin.	äußerst schwach rosa	schmutzig rothviolett	braunroth, ähnlich einer Lösung von salpetersaurem Kobalt	anfangs grün, dann dunkelviolet
audanosin	schwach rosa, docketwas stärker wie bei Laudanin	"	"	"
ryptopin	anfangs gelb, dann violett, endlich dunkelviolet werdend	schmutzig grün	dunkelviolet	schmutzig grün
rotopin . .	anfangs gelb, dann roth, endlich bläulich roth	schmutzig braungrün	"	schmutzig braungrün.

207. Fr. Sintenis: Beiträge zur Kenntniss der Benzyläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 22. Juli, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zu den verhältnissmässig wenig studirten Körpergruppen gehören die Aetherarten der aromatischen Alkohole. Ueber das Verhalten IV/II/11

derselben gegen Chlor oder Brom liegen meines Wissens keine Versuche vor. Eine Untersuchung in dieser Richtung versprach einigermaßen interessante Resultate, da beispielsweise im Benzylmethyläther $C_6H_5CH_2OCH_3$ das Haloid entweder in das einatomige Alkoholradical oder in das Radical des Benzylalkohols C_7H_7 eintreten und im letzteren Fall entweder den Wasserstoff des aromatischen Kerns oder den der Seitenkette CH_2 ersetzen konnte.

Mit den Anisolen, von denen bekanntlich Substitutionsproducte dargestellt sind, können diese Aether kaum verglichen werden. Denn bei den Anisolen steht der, das einatomige Alkoholradical tragende, Sauerstoff mit dem Benzolkern in unmittelbarer Bindung z. B. $C_6H_5OCH_3$, bei den eigentlichen aromatischen Aethern ist dagegen der Benzolrest durch ein kohlenstoffhaltiges Zwischenglied mit dem Sauerstoff verbunden.

Substitutionsversuche mit den Benzyläthern boten unter anderem auch deshalb Interesse, weil möglicherweise, ähnlich wie bei den Homologen des Benzols, die Substitution entweder im Kern oder in der Seitenkette stattfinden konnte, je nachdem das Haloid in der Kälte resp. bei Anwesenheit von Jod, oder in der Siedhitze einwirkte.

Es wurden daher zunächst einige Benzyläther und zwar der Benzylmethyl und der Benzyläthyläther unter den verschiedenen Bedingungen, unter welchen sonst die Bildung von Substitutionsproducten erfolgt, der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Es wurde ferner der Chlorbenzyläthyläther $C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$, der wegen seines Chlorgehaltes im aromatischen Kern sich von den normalen Aethern unterscheiden konnte, in Arbeit genommen. Es wurde endlich der Benzylphenyläther $C_6H_5CH_2OC_6H_5$ in den Kreis der Untersuchung gezogen, weil er seiner eigenthümlichen Constitution wegen besonders interessante Resultate erwarten liess. Dieser Körper kann nämlich von der einen Seite als Derivat des Anisols, in welchem ein Wasserstoffatom des Methyls durch Phenyl vertreten ist, von der anderen Seite als Abkömmling des Benzylalkohols aufgefasst werden.

Aus vielen Beobachtungen ergab sich, dass die Benzyläther bei directer Einwirkung von Chlor oder Brom weder in der Kälte noch in der Wärme Substitutionsproducte zu bilden im Stande sind, dass sie vielmehr in nicht uninteressanter Weise zersetzt werden. Erst durch Herstellung eigenthümlicher Bedingungen gelang es, einige Substitutionsproducte des Benzylphenyläthers darzustellen.

Behandelt man den Benzylmethyläther (Siedepunct $167 - 168^\circ$) oder den Benzyläthyläther mit trockenem Chlor in der Kälte, so entstehen als Zersetzungsproducte Bittermandelöl C_6H_5COH und Chlor-methyl resp. Chloräthyl unter Freiwerden von Salzsäure. Der Chlorbenzyläthyläther zerfällt unter den gleichen Bedingungen in gechlortes Bittermandelöl C_6H_4ClCOH und Chloräthyl. Bei Behandlung dieser Aether mit Chlor in der Siedhitze werden aus dem Benzylmethyl-

und Benzyläthyläther - Benzoylchlorid C_6H_5COCl und Chlormethyl resp. Chloräthyl, aus dem Chlorbenzyläther - Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4ClCOCl$ und Chloräthyl erhalten.

Die Reactionen gehen demnach in ganz anderer Weise vor sich, als die bei Substitution aromatischer Verbindungen durch Chlor oder Brom gemachten Erfahrungen erwarten liessen. Die entstandenen Zersetzungsproducte lassen nicht daran zweifeln, dass das Chlor im ersten Moment irgend ein Wasserstoffatom der Seitenkette substituirt, worauf das Molecül zerfällt.

Als dann der Benzyläthyläther bei Anwesenheit von Jod mit Chlor in der Kälte behandelt wurde, entstand gechlortes Bittermandelöl C_6H_4ClCOH und auffallenderweise Jodäthyl anstatt Chloräthyl. Das so gewonnene gechlorte Bittermandelöl kochte bei $210-213^\circ$ und lieferte bei Oxydation Parachlorbenzoesäure.

Auch der Benzylphenyläther $C_6H_5CH_2OC_6H_5$, von dessen Structur erwartet werden durfte, dass er leichter als die Benzyläther Substitutionsproducte bilden würde, zeigte ebenso wenig Beständigkeit gegen Chlor, Brom und Jod. Was die Darstellung dieses Aethers, der von Lauth und Grimaux bereits in unreinem Zustande erhalten wurde, anlangt, so gelang es mir, denselben vollkommen rein zu erhalten. Man erhitzt Benzylchlorid mit Phenolkalium in alkoholischer Lösung, destillirt nach vollständiger Zersetzung den Alkohol ab, entfernt durch Destillation mit Wasserdämpfen die Verunreinigungen, welche aus Phenol, Benzylchlorid etc. bestehen und behält im Rückstand den Aether als ölige Substanz neben Chlorkalium. Letzteres wird in Wasser gelöst. Der Aether erstarrt in der Kälte bald zu einer festen Masse, die nach dem Trocknen durch Destillation gereinigt wird. Der auf diese Weise bei $280-290^\circ$ erhaltene Körper lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Sein Siedepunkt liegt bei $286-287^\circ$, sein Schmelzpunkt bei $38-39^\circ$.

Als Chlor und Brom auf diesen Aether in der Kälte einwirkten, wurden als Zersetzungsproducte Trichlorphenol (Schmelzpunkt $57-58^\circ$) und Tribromphenol (Schmelzpunkt 95°) einerseits und Benzylchlorid resp. Benzylbromid andererseits erhalten. Eine Zersetzung in dieser Richtung, natürlich mit Bildung weniger substituirtter Phenole, trat schon bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aether ein. Es liegt auf der Hand, dass das Halogen im ersten Moment ein Wasserstoffatom des unmittelbar mit Sauerstoff zusammenhängenden Phenyls ersetzt hat und erst dann die Spaltung des Molecüls eingetreten sein kann. Diese konnte nur durch die gebildete Wasserstoffsäure hervorgerufen sein, in ähnlicher Weise, wie die Anisole durch Jodwasserstoff zerlegt werden. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass auch der reine Aether bei dem Erhitzen mit Wasserstoffsäure dieselbe Zersetzung zeigen würde. Dieser Voraussetzung entsprach ein qualitativer Versuch, indem nach Erhitzen des Benzylphenyläthers mit concentrirter

Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° als Zersetzungsproducte Benzylchlorid und Phenol erhalten wurden.

Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass es durch Hinwegnahme der gebildeten Wasserstoffsäure im Moment des Entstehens gelingen werde, die Verseifung des Aethers zu vermeiden und so Substitutionsproducte zu erhalten. Ich habe mich darin mit Erfolg des frisch gefällten Quecksilberoxyds bedient, welches bekanntlich von Hlasiwetz zu einem ähnlichen Zweck bei der Darstellung von Jodphenolen schon angewandt worden ist.

Bromsubstitutionsproducte können in folgender Weise dargestellt werden.

In der alkoholischen Lösung des Aethers wird etwas mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd suspendirt und Brom allmählig hinzugefügt. Die aus der durch die eingetretene Reaction erhitzten Flüssigkeit nach dem Erkalten sich abscheidende ölige Substanz wird abgehoben und durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von dem Quecksilberbromid und durch Lösen in Aether von dem Quecksilberoxyd befreit. Sie erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers fast ganz zu einer festen Masse. Diese wird durch Auspressen möglichst gereinigt und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Es entstehen so lange, weisse Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol sind. Natronlauge und kohlen-saures Natron lassen sie unverändert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59—59,5°. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5CH_2OC_6H_4Br$ zu.

Zur Darstellung des Chlorsubstitutionsproductes verfährt man in folgender Weise. Man lässt auf den in alkoholischer Lösung befindlichen Aether so lange Chlor einwirken, bis das im Ueberschuss vorhandene Quecksilberoxyd fast vollständig in Quecksilberchlorid verwandelt ist. Aus der heissen alkoholischen Lösung, welche von dem zurückgebliebenen Quecksilberoxyd abgossen wird, entstehen nach dem Erkalten Krystalle neben einer öligen Substanz. Die Krystalle werden herausgenommen, ausgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie haben die Gestalt von langen Nadeln, ihr Schmelzpunkt liegt bei 71—71,5°. In den übrigen Eigenschaften verhalten sie sich dem Benzylmonobromphenyläther analog. Ihre Formel ist, wie die Analysen ergaben: $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl$.

Es wird jetzt meine Aufgabe sein, weitere Substitutionsproducte dieses Aethers, deren Existenzfähigkeit kaum zu bezweifeln ist, darzustellen, sowie das Verhalten desselben gegen Ammoniak und Salpetersäure zu untersuchen. Ebenso werde ich den Benzylmethyläther etc. mit Chlor und Brom bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd behandeln, da es nicht unwahrscheinlich ist, unter dieser Bedingung Chlor oder Brom an Stelle von Wasserstoff daselbst einzuführen.